

УДК 541.64:539.2

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ *

С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов

В середине 50-х годов Каргин, Китайгородский и Слонимский [1] подвергли коренному пересмотру общепринятые в то время представления о хаотическом расположении макромолекул в аморфных полимерах (картины молекулярного войлока). Основанием для этого послужила невозможность объяснения в рамках модели молекулярного войлока высоких экспериментальных значений плотностей эластомеров и полимерных стекол, а также данные рентгеноструктурного анализа и электронно-микроскопические наблюдения частиц, возникающих при испарении растворителя из разбавленных растворов некоторых некристаллизующихся полимеров [2]. Было обнаружено, что эти частицы представляют собой асимметричные ассоциаты макромолекул. Их поперечные размеры составляют 60—120 Å, а длина достигает долей микрона. Образование ассоциатов было объяснено боковой агрегацией макромолекул. Было постулировано, что подобные ассоциаты (пачки) служат основными структурными элементами, из которых построены аморфные полимеры. Предполагалось, что цепи, входящие в пачку, уложены примерно параллельно друг другу и проходят сквозь ряд чередующихся областей относительного порядка и беспорядка, сохраняя на всем протяжении своих соседей (рис. 1).

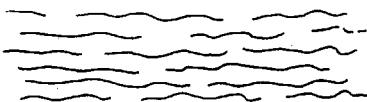
Пачечная модель позволила качественно объяснить целый комплекс структурных, физических и механических свойств аморфных полимеров, которые было невозможно понять без привлечения представлений о наличии в них даже в неориентированном состоянии достаточно протяженных областей упорядоченности. Сам факт существования областей упорядоченности в аморфных полимерах впоследствии нашел многочисленные экспериментальные подтверждения (электронная микроскопия [3], в том числе темнопольная [4], рентгенография [5] и электронография [6], ядерный магнитный резонанс [7], ИК-спектроскопия [8] и др.).

Пачечная модель подразумевала определенное морфологическое сходство кристаллических и аморфных полимеров. Последнее оказывалось в полном согласии с общностью механического поведения кристаллических полимеров и полимерных стекол, на которую еще ранее обратил внимание Лазуркин [9]. Козлов и др. [10] четко продемонстрировали это сходство при сопоставлении изотерм растяжения аморфного и закристаллизованного до различных степеней полизтилентерефталата и, основываясь на пачечной модели, высказали соображения об общности механизма образования и развития «шейки» в кристаллических и аморфных полимерах, который заключается в скачкообразной переориентации морфологически однотипных доменов, составленных из параллельно уложенных цепей и различающихся только наличием и отсутствием дальнего азимутального порядка. Представления о структурной неоднородности аморфных полимеров и

* Публикацией этой статьи Редколлегия считает целесообразным открыть на страницах журнала дискуссию по современным представлениям о надмолекулярной структуре полимеров в аморфном состоянии.

о существовании внутренних границ раздела между структурными элементами, непосредственно вытекающие из пачечной модели, были использованы для объяснения явления структурной пластификации, открытого Козловым и Каргином с сотр. [11]. Прямое подтверждение роли границ раздела при вынужденноэластической деформации стеклообразных полимеров получено при снятии изотерм деформации в адсорбционно-активных средах [12]. В целом следует отметить, что общая идея об областях

Рис. 1. Схема элемента пачки аморфного полимера по Каргину и Слонимскому



структурной упорядоченности в аморфных полимерах, внесенная в свое время путем постулирования пачечной модели, оказывается плодотворной при объяснении чрезвычайно широкого круга явлений, а сама пачечная модель сыграла исключительно важную роль в развитии физико-химии полимеров.

Вместе с тем применение пачечной модели встретилось и с существенными трудностями, в первую очередь, при объяснении явлений высокоэластичности и вязкого течения полимеров. Хорошо известно, например, что статистические теории равновесной высокоэластичности и вязкого течения полимеров, основанные на модели индивидуальных статистических клубков со случайными зацеплениями, в ряде аспектов вполне соглашаются с экспериментом, хотя в них учтены только молекулярные характеристики отдельной цепи или ее фрагментов. В соответствии с этими теориями равновесная упругая сила определяется при данной температуре величиной относительной деформации статистического клубка между зацеплениями, а макроскопическая деформация однозначно связана со степенью растяжения гауссовой цепи. Известно, что протяженность плато высокоэластичности по температуре при данной величине деформирующей нагрузки, точно так же как и вязкость расплава, однозначно связана с молекулярным весом линейных полимеров. Энергия активации вязкого течения во многих случаях соответствует диффузии отдельных сегментов в расплаве. В рамках исходной пачечной модели, где, по существу, утрачивается индивидуальность отдельной макромолекулы как статистического ансамбля, участвующего в тепловом движении, преодолеть указанные противоречия весьма затруднительно. Поэтому для объяснения особенностей поведения полимеров, определяемых их молекулярными характеристиками, необходима такая модификация пачечной модели, которая, учитывая несомненный факт упорядоченности в аморфном полимере, позволила бы совместить его с возможностью проявления молекулярных свойств и индивидуальности отдельных цепей.

Модель

Первая попытка модификации пачечной модели аморфного полимера с учетом высказанных выше соображений предпринята в работе Аржакова и Кабанова [13] на основании анализа кинетики релаксации деформации стеклообразного полиметилметакрилата, подвергнутого одноосному сжатию или растяжению на режиме вынужденной эластичности. Для объяснения низкотемпературного (начинающегося значительно ниже температуры стеклования T_g) участка на кривой восстановления введено представление о двух механизмах деформации, один из которых «... заключается во взаимном перемещении и деформировании соединенных проходными цепями надмолекулярных доменов». При этом низкотемпературное восстановление связывали с релаксацией конформаций индивидуальных напряженных проходных цепей, соединяющих упорядоченные домены и

растягивающихся при смещении доменов друг относительно друга. Важно подчеркнуть, что в предложенном объяснении представления об упорядоченных областях сочетаются с идеей о существенной роли в процессе деформации конформационной гибкости отдельных макромолекул, связывающих соседние упорядоченные области. Несколько позже к аналогичному выводу пришел Слукин [14], анализируя экспериментальные данные по температурной зависимости механических потерь в аморфных полимерах.

Независимо от этого Клемент и Гейл [15] и Иех [16] предложили весьма сходные друг с другом конкретные структурные модели, также включающие области порядка, соединенные относительно небольшим числом проходных цепей (рис. 2). Основанием для моделей послужили результаты прямых электронно-микроскопических наблюдений аморфных

пленок ряда полимеров (полиэтилентерефталата, полиметилметакрилата, полистирола, натурального каучука, поликарбоната), подвергнутых контрастированию различными приемами, и данные темнопольной электронной микроскопии. Во всех исследованных пленках обнаружены небольшие упорядоченные домены («зерна») размером 30–100 Å, относительно плотно упакованные и изотропно расположенные в массе образца. Из данных темнопольной электронной микроскопии следует, что цепи внутри этих доменов уложены параллельно друг другу. Поперечные и про-

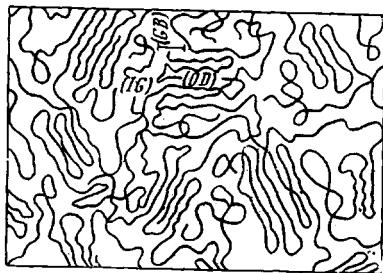


Рис. 2. Бахромчато-мицеллярная складчатая модель структуры аморфного полимера по Иеху [16]

дольные размеры доменов примерно соответствуют толщине фибрill (пачек), которые были обнаружены в свое время электронно-микроскопическим методом [2, 3] для большой группы аморфных полимеров, preparedных из разбавленных растворов. Иех [16] постулировал, что упорядоченные домены построены из макромолекул, находящихся в складчатых конформациях. Торцевые границы раздела образованы складками цепей, плотно упакованных внутри домена. Междоменные области, существенно менее плотные, включают проходные цепи и свободные концы цепей, не вошедшие внутрь доменов. Модель Иеха по смыслу весьма близка к представлениям, использованным Аржаковым и Кабановым [13] для объяснения особенностей вынужденноэластической деформации полиметилметакрилата. Но она вносит важную структурную конкретизацию: определены размеры упорядоченных доменов и характер уклада в них макромолекул, уточнено понятие границ раздела. Существенно, что, как и в работе [13], проходным цепям в междоменных областях приписывается возможность проявления энтропийной упругости, вытекающая из эксперимента, поставленного в работе [13]. Модель Иеха в принципе способна объяснить основные особенности механического поведения аморфных полимеров в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Однако следует подчеркнуть, что в этой бахромчато-мицеллярной модели изотропно расположенные домены соединены проходными цепями в однородную трехмерную сетку. Именно последнее обстоятельство, как будет показано ниже, обусловливает ее недостаточность.

Клемент и Гейл [15], исследуя методом электронной микроскопии изотропные и растянутые аморфные пленки полиэтилентерефталата, обнаружили в них наряду с доменами размером $\sim 100 \text{ \AA}$ существование областей большего размера (до 800 \AA), включающих несколько доменов и способных целиком перемещаться друг относительно друга при растяжении. На основании этого авторами была предложена модель, в общих чертах сходная с моделью Иеха, но дополненная представлениями о супер-

К ст. С. А. Аржакова и др.

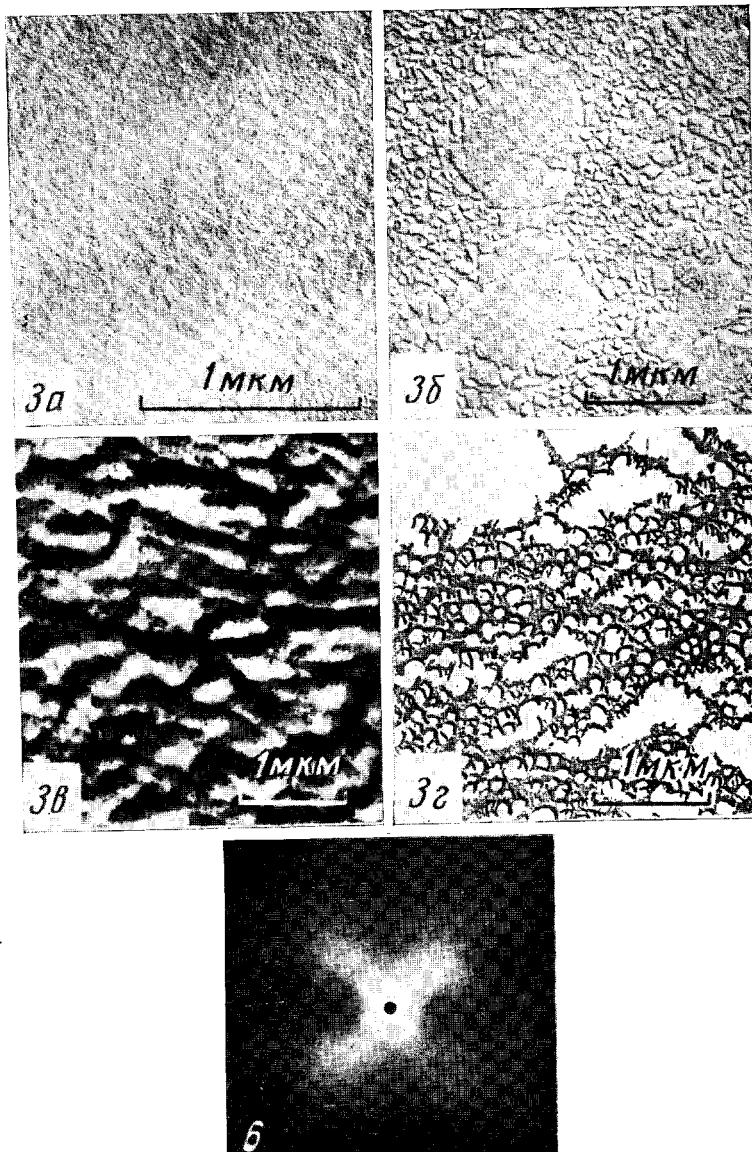


Рис. 3. Электронные микрофотографии аморфных полимеров:
а — ацетилцеллюлоза ($\gamma = 59,7$) из смеси диоксан — вода, тепловое прикрепление (данные Волынского, Орловой, Бакеева, Каргина [3]); б — полифенилсилоксан из растворов в толуоле ($c = 0,1\%$) (данные Волынского); в — травленая пленка ацетилцеллюлозы [17]; г — то же, поликарилонитрила [17]

Рис. 6. Картина рассеяния света неориентированной пленкой полиметилметакрилата (данные Ефимова и Качикяна)

доменах («суперзернах») как о конгломератах доменов, которые объединены друг с другом относительно большим числом проходных цепей. При этом, однако, в пределах супердомена домены по-прежнему оказываются связанными проходными цепями в изотропную сетку.

Таким образом, обе модели наряду с признанием общей идеи об упорядоченности в аморфных полимерах фактически содержат отказ от признания асимметричной фибриллы (пачки) Каргина, Китайгородского и Слонимского [1] в качестве основной морфологической единицы аморфного полимера.

Несмотря на ряд веских доводов и фактов, свидетельствующих в пользу моделей Иеха и Клемента и Гейла, отсутствие в них представлений о фибрилле входит в противоречие, в первую очередь, с результатами обширных электронно-микроскопических исследований структуры аморфных полимеров.

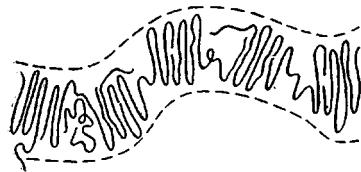


Рис. 4

Рис. 4. Двумерная модель складчатой фибриллы

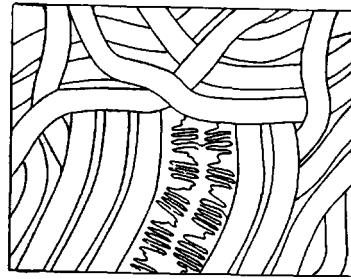


Рис. 5

Рис. 5. Двумерная схема расположения фибрилл в неориентированном аморфном полимере

полимеров, препарированных из разбавленных растворов [2, 3]. Эти результаты указывают на отчетливо выраженную тенденцию макромолекул образовывать высокоасимметричные агрегаты с фибриллярной морфологией. О том же самом свидетельствуют и электронные микрофотографии пленок аморфных полимеров, предварительно подвергнутых травлению [17]. Некоторые из типичных снимков приведены на рис. 3. С упомянутыми фактами нельзя не считаться, и любая структурная модель, претендующая на возможно всестороннее описание эксперимента, должна их учесть.

Основываясь на совокупности данных структурных и физико-механических исследований, мы предлагаем следующую структурную модель аморфного полимера. Как и в модели Каргина, Китайгородского и Слонимского [1], основной морфологической единицей остается фибрилла (пачка) (рис. 4), состоящая из доменов со складчатыми цепями; участки цепей между складками уложены в основном параллельно друг другу, но дальний азимутальный порядок, характерный для кристаллических полимеров, отсутствует. Каждая цепь может принадлежать одновременно нескольким доменам и, таким образом, домены соединены проходными цепями. Плотность проходных цепей в междоменных областях значительно ниже, чем складок внутри домена. Участки проходных цепей, находящиеся между доменами, могут иметь различную длину и различные конформации. Кроме того, в междоменных областях могут находиться концы некоторых цепей, не вошедшие внутрь доменов. Концы цепей могут также размещаться и внутри областей упорядоченности. Не исключено, что в междоменных областях иногда целиком помещаются отдельные макромолекулы, не вошедшие в домены (особенно низкомолекулярная фракция). Некоторые из доменов фибриллы, типа показанной на рис. 4, могут соединяться

няться проходными цепями с доменами соседних фибрилл, однако числа таких цепей гораздо меньше, чем между доменами, принадлежащими одной и той же фибрилле*.

В предлагаемой модели фибриллы сохранена основная идея Каргина, Китайгородского и Слонимского о глубоком сходстве в строении «аморфной» и «кристаллической» пачек. Сохранены и некоторые существенные черты «аморфной» пачки, постулированной в 1957 г. [1], в частности: 1) параллельная укладка цепей, большинство из которых сохраняет своих соседей в пределах трехмерного домена; 2) одна и та же цепь может пройти через чередующиеся области относительного порядка и беспорядка.

Важные отличия заключаются в складчатой структуре упорядоченных доменов и в том, что области порядка соединены не всем пучком макромолекул, принимающих участие в формировании пачки, а лишь небольшим (по сравнению с числом складок) числом проходных цепей, фрагменты которых в междоменных областях способны проявлять свою индивидуальность на молекулярном уровне. Благодаря этому перемещение доменов друг относительно друга и их повороты связаны лишь с изменением конформаций отдельных проходных цепей и вытягиванием некоторых из них из доменов. Они не требуют одновременного согласованного вращения звеньев большого числа относительно плотно упакованных макромолекул вокруг одинарных связей**.

Предлагаемая модель складчатой фибриллы может оказаться применимой для весьма широкого круга полимерных стекол, эластомеров и расплавов. Это, однако, не означает, что она универсальна. Вполне вероятно, что некоторые жесткоцепные полимеры, не обнаруживающие высокоэластичности и текучести в обычном смысле, образуют фибриллы из выпрямленных цепей, уложенных параллельно друг другу, в полном соответствии с исходной пачечной моделью.

Чтобы перейти от модели складчатой фибриллы к модели неориентированного аморфного полимерного тела, надо взять множество фибрилл и плотно упаковать их так, чтобы домены расположились макроскопически изотропно. При этом для поворотов доменов друг относительно друга следует пользоваться конформационной гибкостью проходных цепей в междоменных областях. Чтобы плотно упаковать домены, потребуется выдернуть участки некоторых проходных цепей из областей порядка и перевести их в междоменные области. В целом же суммарная относительная величина свободного объема не должна превышать примерно 20–25 %.

Фрагмент такой структуры представлен на рис. 5. В нем отражены сопротивления работы [13] и важные элементы структурных моделей Иеха и Клемента и Гейла. Как и в этих моделях, в нем представлены складчатые плотно упакованные домены и проходные цепи. Но есть и одно существенное отличие. В схеме, изображенной на рис. 5, фибрилла сохранена в качестве основной морфологической единицы: распределение проходных цепей между доменами несет информацию об индивидуальности каждой фибриллы.

Логика, которая диктуется необходимостью компактно упаковать домены, ведет дальше. Плотность упаковки, вытекающая из экспериментальных значений плотностей аморфных полимеров, вряд ли может быть достигнута без весьма высокой организации совокупности самих фибрилл в

* Перпендикулярная ориентация складок относительно оси фибриллы в неориентированном полимере на рис. 4 изображена не случайно. Хотя прямые данные об этом отсутствуют, но такое расположение доменов внутри фибриллы можно предполагать, основываясь, например, на данных [15, 16] по генезису кристаллических фибрилл, возникающих при отжиге неориентированных аморфных полимеров выше T_c . Переориентация доменов внутри фибриллы при вытяжке может легко происходить под действием пары сил, создаваемой проходными цепями.

** Здесь следует подчеркнуть, что хотя число участков проходных цепей в междоменных областях мало по сравнению с числом складок, образующих границы раздела, оно соизмеримо с общим числом макромолекул в системе.

достаточно протяженных областях (известно, что в неориентированных кристаллических полимерах такая организация достигается, например, путем радиальной укладки фибрилл в сферолитные структуры). Примером такой организации в аморфных полимерах, по всей вероятности, служат супердомены, обнаруженные Клементом и Гейлом [15] в стеклообразном полиэтилентерефталате, появление которых авторы пытаются объяснить более высокой концентрацией междоменных связей. По нашему мнению, истинная причина образования супердоменов обусловлена необходимостью корреляции в расположении фибрилл друг относительно друга в соответствии с требованиями максимально плотной упаковки. Уровни такой корреляции могут быть весьма различными в зависимости от природы полимера и его предыстории. Однако, несомненно, что во многих случаях она весьма высока, а области с коррелированным расположением фибрилл (т. е. супердомены) могут достигать значительных размеров.

Примеры образования крупных надмолекулярных структур правильной формы (с размерами до микронов и выше) из растворов некристаллизующихся полимеров хорошо известны из работ Каргина и его школы [3, 18]. В опытах Натова и др. [19] путем очень медленного испарения растворов нерегулярного полиметилметакрилата получены типичные сферолитные картины, но с относительно слабым двулучепреломлением. До последнего времени оставались некоторые сомнения относительно существования крупных образований с внутренней корреляцией в расположении структурных единиц в массе аморфных полимеров. Недавно Ефимов и Ка-чакян методом оптической дифрактометрии неориентированных и незначительно растянутых пленок обычного полиметилметакрилата установили присутствие в них сферических образований размером порядка десятых микрона. На дифрактограммах наблюдалась типичная картина рассеяния в форме креста (рис. 6).

Таким образом, согласно предлагаемой модели аморфное полимерное тело построено из фибрилл со складчатыми доменами, которые соединены проходными цепями. Плотная укладка фибрилл приводит к более высокой супердоменной организации, в общем весьма сходной с надмолекулярной организацией кристаллических полимеров.

Ниже сделана попытка использовать эту модель для объяснения некоторых механических и термомеханических свойств аморфных полимеров.

Интерпретация некоторых механических свойств аморфных полимеров в рамках модели

Стеклообразное состояние. Одна из важнейших особенностей механических свойств полимерных стекол — проявление вынужденной эластичности, о которой можно судить, например, по изотермам растяжения или одноосного сжатия.

На рис. 7 представлены типичные изотермы одноосного сжатия цилиндрических образцов полиметилметакрилата при различных температурах. Деформированные образцы быстро охлаждали жидким азотом под нагрузкой, а затем записывали кинетику восстановления

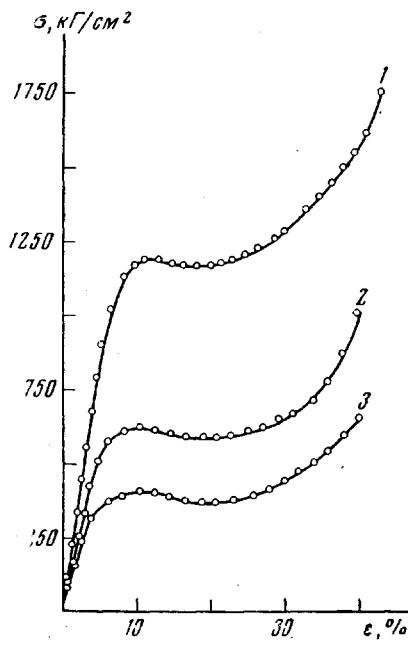


Рис. 7. Кривые одноосного сжатия полиметилметакрилата при 20 (1), 60 (2) и 80° (3) (данные Скоробогатовой)

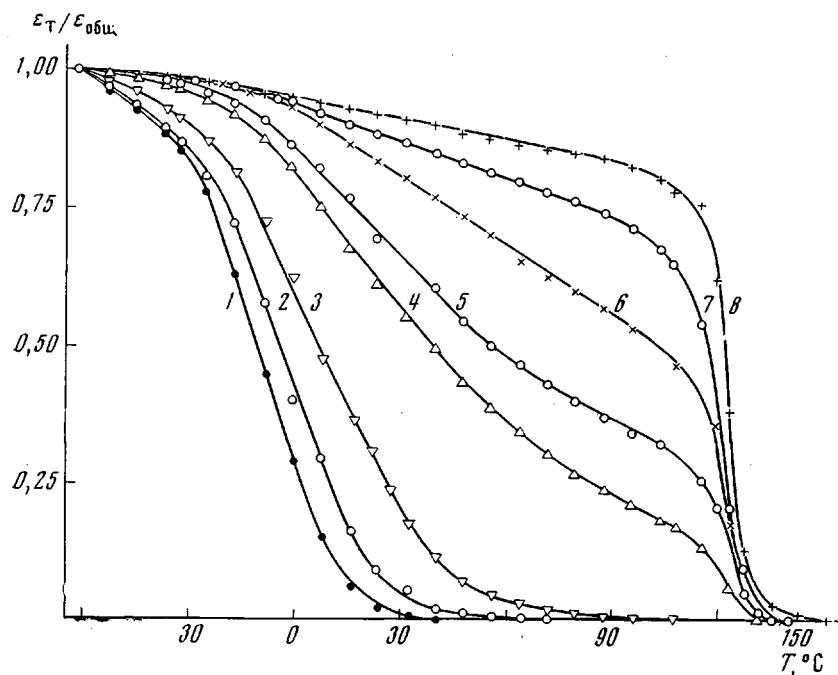


Рис. 8. Кривые восстановления образца полиметилметакрилата различной степени деформации:
 1 — 6,0; 2 — 7,7; 3 — 11,5; 4 — 17,9; 5 — 21,0; 6 — 30; 7 — 49,0; 8 — 66,8% (данные Скоробогатовой)

высоты при непрерывном повышении температуры. Кривые восстановления изображены на рис. 8. Как уже упоминалось, при достаточно большой величине относительного сжатия исходного образца на кривых восстановления наблюдается два четко выраженных участка — низкотемпературный и высокотемпературный. Характерно, что релаксация деформации начинается гораздо ниже T_c полиметилметакрилата, однако полное восстановление формы происходит лишь при достижении T_c . Таким образом, вынужденноэластическая деформация четко распадается на две составляющие. Одна из них релаксирует ниже (ε_1), другая — в температурном интервале стеклования (ε_2). Вклад каждой из составляющих зависит от температуры и величины общей деформации $\varepsilon_{\text{общ}}$ при фиксированной температуре. Последняя зависимость представлена на рис. 9. На этом же рисунке пунктиром нанесена изотерма сжатия полиметилметакрилата. Видно, что вплоть до величин относительного сжатия, примерно соответствующих пределу вынужденной эластичности, величина ε_2 остается равной нулю, и вся деформация приходится на долю ε_1 .

Иногда упругость полимерного стекла отождествляют с классической гуковской упругостью, обусловленной искажениями валентных углов и растяжением валентных связей между атомами. Однако в обычных твердых телах эта составляющая общей деформации релаксирует практически мгновенно при снятии нагрузки. Релаксация ε_1 , хотя и начинается существенно ниже T_c , но происходит во времени и, следовательно, связана с относительно медленными перегруппировками кинетических элементов. Из приведенных данных можно сделать вывод, что гуковская деформация, релаксирующая со скоростью звука, составляет лишь небольшую долю упругой деформации полимерного стекла, т. е. высокие обратимые удлинения стеклообразных полимеров по сравнению с обратимыми удлинениями низкомолекулярных твердых тел обусловлены существенно иным механизмом.

За пределом вынужденной эластичности, как видно на рис. 9, вклад ε_1 перестает нарастать и остается примерно постоянным, а вклад ε_2 начинает резко расти. В этой части изотермы напряжение — деформация включается еще один механизм, связанный с перегруппировками кинетических элементов, способных релаксировать лишь в области T_c .

Предложенная модель позволяет описать оба механизма деформации и, соответственно, релаксации с привлечением в обоих случаях представлений о конформационной гибкости и энтропийной упругости проходных цепей.

При нагружении образца на первом упругом участке изотермы сжатия или растяжения происходит небольшое деформирование супердоменов, а следовательно, и доменов по гуковскому механизму, затрагивающее также и междоменные области. В образце возникают напряжения, приводящие к образованию новых внутренних поверхностей раздела, в первую очередь, по границам супердоменов и некоторых из составляющих их фибрилл. В результате некоторые из небольшого числа цепей, проходящих через границы этих супердоменов и фибрилл, могут порваться, а другие частично вытянуться из граничных доменов и принять развернутые конформации. Участки проходных цепей в междоменных областях также изменяют конформации в соответствии с направлением локальных напряжений и деформаций, обедняя тем самым свой конформационный набор. Наличие проходных цепей препятствует развитию магистральных трещин и хрупкому разрушению образца. После снятия нагрузки часть гуковской составляющей деформации супердоменного каркаса и часть каркасных напряжений немедленно релаксируют. Но для полной релаксации деформации необходимо, чтобы проходные цепи в междоменных областях приняли исходные конформации. Это относительно медленный процесс, и происходит он ниже T_c лишь под влиянием остаточных напряжений, обусловленных упругостью формы надмолекулярных образований, которые снижают эффективную энергию активации сегментальной диффузии. Таков механизм низкотемпературной релаксации ε_1 . В работе [13] для нее предложено название вынужденноэластическая релаксация.

При достижении деформации, соответствующей пределу вынужденной эластичности, т. е. на втором участке изотермы деформаций начинается скачкообразная внутренняя перестройка супердоменов, обусловленная перемещением доменов друг относительно друга и их ориентацией в направлении механического поля. Прежде всего этот процесс развивается по местам наибольшей концентрации напряжений в некоторых из протяженных дефектов, которые образовались на первом участке изотермы. Отрезки проходных цепей в перемещающихся междоменных областях удлиняются благодаря вытягиванию в междоменные области некоторых складок и принимают развернутые конформации. Расщепление самих доменов может приводить к появлению новых поверхностей раздела и к увеличению числа проходных цепей. Следует отметить, что такие перестройки приводят к возникновению механически высоконапряженных микрощек или макрощеки, часто легко расщепляющихся на отдельные волоконца вдоль оси

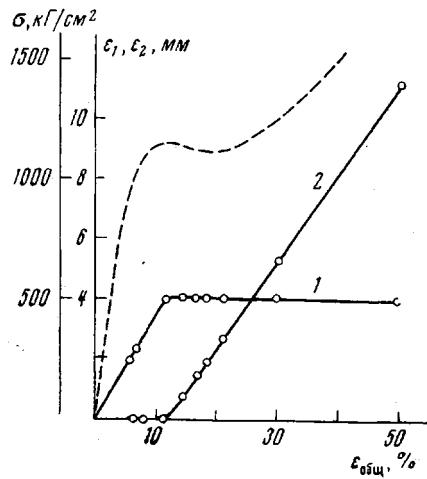


Рис. 9. Величины составляющих вынужденноэластической деформации ε_1 (1) и ε_2 (2) полиметилметакрилата в зависимости от $\varepsilon_{общ}$. Пунктиром изображена кривая одноосного сжатия при 20° (даны Скоробогатовой)

растяжения. Этот факт может служить дополнительным доводом в пользу сохранения индивидуальности фибрилл в исходной структуре. Существенно, что границы раздела супердоменов при деформации могут сохраняться. Последнее, вероятно, служит причиной частого появления неоднородностей в макрошейке.

Снятие напряжения на втором участке изотермы деформации приводит к мгновенной релаксации части гуковской составляющей деформации и к вынужденноэластической релаксации, активированной остаточными напряжениями супердоменного каркаса. Но дезориентация доменов и возвращение образца к исходной форме, т. е. релаксация ε_2 , происходит лишь в области T_c за счет энтропийной упругости основной массы проходных цепей в междоменных областях фибрилл.

Образование внутренних поверхностей раздела на границах упорядоченных областей, которые играют важную роль в рассмотренной выше картине вынужденноэластической деформации аморфного полимера, находит подтверждение в экспериментах по деформированию некоторых полимерных стекол (полистирола, полиэтилентерефталата и др.) в адсорбционно-активных жидкких средах, проведенных недавно Синевичем и др. [12]. На рис. 10 изображены изотермы деформации полистирола на воздухе и в среде пропилового спирта. Видно, что в присутствии адсорбционно-активного вещества предел вынужденной эластичности и стационарное напряжение развития шейки резко снижаются. Для спиртов с различной длиной углеводородного радикала понижение предела вынужденной эластичности происходит соответственно правилу Дюкло-Траубе (рис. 11). Следовательно, действие указанных сред фактически сводится к механизму адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера). Последнее может рассматриваться как доказательство того, что поверхности раздела, необходимые для возникновения и развития вынужденной эластичности, действительно образуются по границам супердоменов и доменов с разрушением в основном физических связей между ними. Совершенно аналогичным образом адсорбционно-активные среды влияют и на изотермы растяжения кристаллических полимерных пленок [20, 21], свидетельствуя тем самым о глубоких аналогиях в строении аморфных и кристаллических полимеров. Эти аналогии, как уже отмечалось, проявляются и в механизме образования «шейки» [9, 10] и, что особенно важно, в больших упругих низкотемпературных (ниже T_c) деформациях кристаллического полипропилена, детально изученных Каргиным, Андриановой и др. [22]. Роль супердоменов в этих деформациях играют сферолиты, а роль доменов, соответственно, кристаллиты. Обратимость деформации, по всей вероятности, обусловлена рассмотренным выше механизмом вынужденноэластической релаксации, происходящей с участием проходных цепей.

Высокоэластическое состояние. Высокоэластическая деформация развивается по механизму, в сущности, сходному с рассмотренным выше для вынужденной эластичности. Однако свободный объем полимера, нагретого выше температуры стеклования, уже достаточно велик, и при умеренных скоростях деформирования почти не требуется затраты энергии на образование новых поверхностей раздела. Поэтому развитие высокоэластической деформации начинается при напряжениях, на несколько порядков меньших, чем развитие вынужденноэластической деформации.

С повышением температуры выше T_c порядок внутри доменов в основном сохраняется, а рост свободного объема происходит, главным образом, за счет увеличения междоменных областей. Поэтому при деформации в высокоэластическом состоянии перегруппировки доменов менее коррелированы, чем при вынужденноэластической деформации. Но, как и в случае вынужденной эластичности, они связаны с сегментальной диффузией проходных цепей. При перегруппировках доменов происходит отслаивание сегментов проходных цепей от одних доменов и подстройка их к друг-

гим путем диффузии через междоменные области. По мере деформирования конформационный набор участков проходных цепей в междоменных областях обедняется.

При малых величинах относительной деформации, когда поведение высокоэластического тела хорошо описывается статистической теорией сетки, реальная ситуация фактически близка к постулированной сеточной моделью, так как изменение конформаций цепей происходит в весьма разреженных объемах между доменами. Упорядоченные домены играют роль

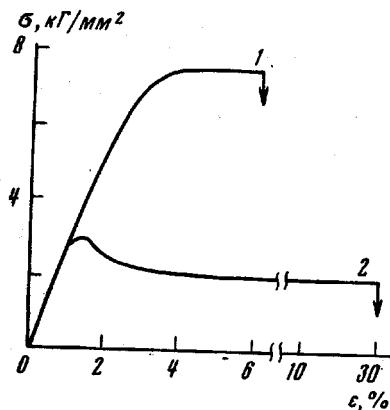


Рис. 10

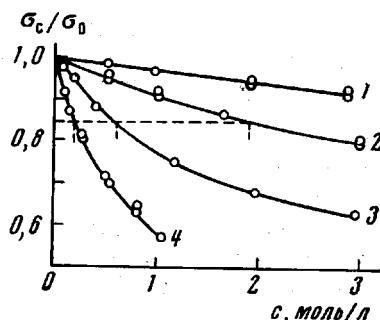


Рис. 11

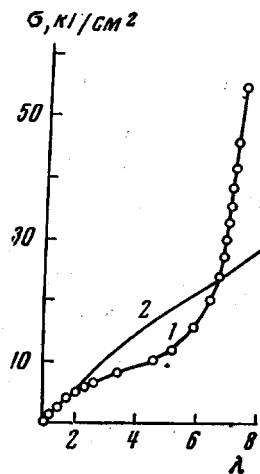


Рис. 12

узлов физической сетки. Эти узлы способны поставлять участки цепей в «междуузлия» (т. е. в междоменные области) путем разворачивания складок, равно как и аккумулировать их, вновь собирая в складки.

В свете высказываемой точки зрения представляется вполне естественным давно известный факт [23] отрицательного отклонения экспериментальных зависимостей равновесное напряжение σ — относительная деформация λ для слабо вулканизованных резин от хода соответствующей зависимости, предсказываемой статистической теорией высокоэластичности в области средних значений λ (рис. 12). При совмещении начальных участков кривых экспериментальные значения напряжения в области λ от $-1,5$ до $5,5$ оказываются заметно ниже теоретических. Это снижение, по всей вероятности, является результатом перегруппировок и переориентации в направлении механического поля отдельных доменов как целого,

разумеется, сопровождающихся изменениями конформаций участков проходных цепей. Интересно, что формальный учет такой возможности, который, по существу, содержится в работах [24], позволяет совместить теоретическую и экспериментальную кривые также и в области промежуточных значений относительной деформации. При $\lambda > 6,5$ для дальнейшего удлинения образца становится необходимым расщепление и выдергивание складок из уже в основном ориентировавшихся доменов. Отсюда резкий рост равновесного напряжения (т. е. ориентационное упрочнение).

Роль упорядоченности аморфных полимеров, сохраняющейся и в высокоэластическом состоянии, проявляется не только в существовании физических узлов из упорядоченных складчатых доменов, но и в образовании шейки при высоких скоростях деформирования эластомеров, т. е. при их механическом стекловании. Последнее свидетельствует об отсутствии существенных морфологических изменений в полимерах при переходе через T_c , т. е. о естественном морфологическом сходстве эластомеров и стекол.

С повышением температуры деформирования и увеличением степени растяжения все больший вклад приобретает процесс расщепления доменов и «перетекание» участков проходных цепей из менее благоприятно в более благоприятно ориентированные домены. Однако после снятия нагрузки энтропийная упругость проходных цепей вызывает дезориентацию и восстановление исходной структуры, т. е. релаксацию высокоэластической деформации.

В рамках предлагаемой модели легко интерпретировать и физические причины появления энергетической составляющей упругой силы в деформированных каучукоподобных телах. Современная статистическая теория равновесной высокоэластичности предсказывает увеличение внутренней энергии при растяжении эластомеров (наряду с уменьшением энтропии) благодаря постепенному увеличению содержания в макромолекулах энергетически менее выгодных конформеров. В рамках модели такая возможность полностью сохраняется применительно к участкам проходных цепей, претерпевающим конформационные изменения в процессе растяжения. Однако термоэластические данные, полученные для некоторых полимеров [25], и в особенности результаты прецизионных измерений [26], проведенных для ряда полиалкилакрилатов и полиалкилметакрилатов с различной длиной алкильных радикалов, однозначно свидетельствуют о невозможности объяснить природу энергетической составляющей только изменением конформерного состава системы. В частности, при относительно малых растяжениях полиалкилметакрилатов, находящихся в высокоэластическом состоянии, отчетливо проявляется дополнительная энергетическая составляющая равновесного напряжения, зависящая от температуры и длины алкильных заместителей. В рамках модели ее разумно связать с деформированием еще сохранившегося супердоменного каркаса, способного создавать дополнительные напряжения, что, впрочем, вполне согласуется с объяснениями, предложенными Платэ и др. [26]. Характерно, что эта составляющая проявляется именно на тех полимерных объектах, для которых из общих соображений можно ожидать образования менее податливой супердоменной структуры (на полиметакриатах, но не на полиакриатах), и постепенно нивелируется с увеличением степени удлинения.

Вязкотекучее состояние. Многочисленные данные, в том числе и прямые рентгенографические и электронографические исследования [5, 6] полимерных расплавов, однозначно свидетельствуют о том, что и в вязкотекучем состоянии полимеры сохраняют высокую упорядоченность в расположении звеньев макромолекул. Размеры упорядоченных областей, нижний предел которых можно оценить дифракционными методами, по порядку величины совпадают с размерами доменов, обнаруживаемых электронно-микроскопическим методом в полимерных стеклах и каучуках

[4]. Поэтому есть все основания применить предлагаемую модель для интерпретации вязкого течения полимеров.

Вязкое течение полимеров, как и высокоэластическая деформация, происходят путем сегментальной диффузии проходных цепей в междоменных областях. При этом рассмотренный выше процесс разворачивания складок одного домена, сегментальная диффузия освободившихся участков цепей в междоменных областях и аккумулирование их другими доменами становится преобладающим. Если последовательность таких актов приводит к переносу конца цепи из одного домена в другой или в междоменную область, то перемещение центра тяжести данной цепи оказывается необратимым, т. е. происходит течение.

Очевидно, что число актов сегментальной диффузии, которое требуется для осуществления такого переноса, будет тем больше, чем длиннее цепь. Это и определяет зависимость вязкости расплава от молекулярного веса полимера. По этой же причине с ростом молекулярного веса растет температура перехода полимера из высокоэластического состояния в вязкотекущее. Естественно, что энергия активации вязкого течения соответствует энергии активации сегментальной диффузии.

При течении фактически происходит непрерывная перестройка доменной структуры путем диффузионного «перетекания» цепей из одних доменов в другие. Средний размер доменов в стационарном потоке сохраняется. Чем выше скорость сдвига, тем меньше этот размер и тем больше сегментов в каждый данный момент времени присутствуют в междоменных областях.

Предлагаемая картина течения позволяет, например, интерпретировать со структурных позиций аномалии вязкости, наблюдаемые при течении расплавов и концентрированных растворов линейных полимеров с ростом напряжения сдвига. Известно, что в области не слишком высоких напряжений (скоростей) сдвига вязкость практически не зависит от режима деформирования (наибольшая ньютона вязкость). Однако при увеличении напряжения сдвига в некоторой критической области обычно происходит резкое падение вязкости. Недавно Виноградов, Малкин и др. [27], исследовав реологические свойства очень узких фракций полибутадиена и их смеси, показали, что вязкостная аномалия характерна только для полидисперсных полимеров и обусловлена присутствием в расплаве относительно коротких молекулярных цепей. Последнее обстоятельство непосредственно следует из рассмотренной выше картины течения. Уменьшение стационарных размеров доменов с ростом напряжения сдвига в случае полидисперсных полимеров автоматически приводит к тому, что некоторые относительно короткие цепи целиком выходят из доменов. Именно при этих напряжениях сдвига и происходит катастрофическое падение вязкости системы в целом, так как вместо диффузионного перетекания сегментов макромолекул из домена в домен начинается ньютоновское течение низкомолекулярной фракции, несущей с собой как целое совокупность еще сохранившихся складчатых ассоциатов, которые образованы более длинными цепями (наименьшая ньютона вязкость).

Более высокая сдвиговая податливость полидисперсных полимеров по сравнению с монодисперсными [28] также объясняется присутствием низкомолекулярной фракции на основании аналогичных соображений.

Заключение

В данной статье предпринята попытка развития некоторых из основополагающих идей В. А. Каргина о надмолекулярной организации полимеров и о влиянии надмолекулярных структур на физико-механические свойства полимерных тел.

Модель аморфного полимерного тела, построенного из фибрилл со складчатыми доменами, которые соединены проходными цепями, видимо,

позволяет объяснить роль надмолекулярных структур и возможность проявления молекулярных характеристик отдельных цепей в комплексе механических свойств аморфных полимеров во всех физических состояниях. В рамках модели в принципе сохраняется возможность применения статистических теорий, развитых для описания вязкоупругих тел. Вместе с тем модель открывает пути учета в этих теориях экспериментально наблюдаемой упорядоченности полимерных стекол, эластомеров, расплавов и концентрированных растворов. Такой учет должен привести к лучшему согласию теорий с опытом.

Модель может оказаться полезной для рассмотрения генезиса надмолекулярных структур в процессе синтеза и переработки реальных полимеров и для дальнейшего развития научных принципов структурной модификации полимерных систем.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18 XI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957; В. А. Каргин, J. Polymer Sci., 30, 247, 1958.
3. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630, 1964; В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958; В. А. Каргин, Т. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 1, 172, 1959; С. Н. Журков, В. А. Марихин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282, 1962; В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962; В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, 159, 885, 1964; В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Докл. АН СССР, 162, 851, 1965; К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, В. Ю. Левин, Докл. АН СССР, 166, 593, 1966; А. Л. Волынский, Т. М. Орлова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., Б12, 202, 1970.
4. G. S. J. Yeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B1, 235, 251, 1967; B2, 29, 1968; G. S. J. Yeh, J. Macromolec. Sci., B6, 451, 1972.
5. J. R. Katz, Z. Phys. Chem., A125, 321, 1927; Trans. Faraday Soc., 12, 621, 1954; Э. Б. Боян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A13, 1805, 1971.
6. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Высокомолек. соед., A9, 449, 1967; Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 329, 1969.
7. H. G. Zachmann, W. L. Götz, Preprints of JUPAC, v. IV, Helsinki, 1972, p. 359; W. L. Götz, H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 247, 814, 1971.
8. О. А. Никитина, Н. А. Словохотова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B10, 458, 1968; В. П. Рощупин, Т. К. Гончаров, З. А. Карапетян, Э. А. Джавадян, Б. А. Розенберг, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., B14, 484, 1972.
9. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
10. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 2, 324, 1959; Докл. АН СССР, 125, 1, 1959.
11. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
12. Е. А. Синевич, Р. П. Огородов, Н. Ф. Бакеев, Сб. Механические свойства конструкций полимерных материалов при эксплуатации в различных средах, Львов, 1971, стр. 15.
13. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., B13, 318, 1971.
14. А. Д. Слуцкий, Сб. Макромолекулы и высокомолекулярные соединения, т. 1, Воронеж, 1972, вып. 2.
15. G. S. J. Yeh, J. Macromolec. Sci., B6, 465, 1972.
16. I. J. Clement, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
17. А. Л. Волынский, Н. Б. Змienko, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A13, 44, 1971.
18. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 155, 1401, 1964; 157, 125, 1964.
19. Л. Б. Пеева, М. А. Натов, Высокомолек. соед., B12, 888, 1970; М. А. Натов, Диссертация, 1969.

20. Я. Мухаммед, Н. В. Перцов, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, *Физико-химич. мех. материалов*, 7, 68, 1971.
 21. Н. В. Перцов, Я. Мухаммед, Ф. Н. Борисова, П. В. Козлов, *Физико-химич. мех. материалов*, 8, 37, 1972.
 22. Г. Г. Кардаш, Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1670, 1965; В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967; Г. П. Андрианова, Диссертация, 1972.
 23. Я. Трелоар, *Физика упругости каучука*, Изд-во иностр. лит., 1953.
 24. М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Е. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 1056, 1959; E. Guth, J. Polymer Sci., C12, 89, 1966.
 25. W. R. Krigbaum, R. J. Roe, *Rubber Chem. and Technol.*, 38, 4039, 1965; B. M. van der Hoff, E. J. Buckeg, J. Macromolec. Sci., A1, 747, 1967; R. J. Roe, W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 61, 167, 1962; M. C. Shen, D. A. McQuarrie, J. Appl. Phys., 38, 791, 1967; Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, А. Ф. Леменовская, Докл. АН СССР, 190, 376, 1970.
 26. Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 218, 1972; Н. А. Платэ, Д. Х. Халиков, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А14, 226, 1972.
 27. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1061, 1972; Высокомолек. соед., А14, 2425, 1972.
 28. А. Я. Малкин, М. П. Забутина, В. Е. Древаль, Г. В. Виноградов, *Rheol. Acta*, 10, 336, 1971.
-

SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF AMORPHOUS POLYMERS

S. A. Arzhakov, N. F. Bakeev, V. A. Kabanov

Summary

A supermolecular structure model for amorphous polymers is proposed, according to which the major morphological element of the structure is a fibril, consisting of folded — chain domains linked with communicating chains. The fibrils are tightly packed into larger structures, superdomains. The model allows to coordinate the relatively high ordering of the amorphous polymers in all physical states with single chains molecular characteristics behaviour in the processes of yielding, elastic deformation and viscous flow.