

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 1

1975

## ДИСКУССИИ

УДК 541.64:539.2

### ТОНКОЕ СТРОЕНИЕ ПАЧЕК И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

*В. И. Бекичев*

Приведены результаты экспериментов, подтверждающих предположение о существовании в структуре полимеров в аморфном состоянии проходных цепей, способных принимать истинно случайные конформации. Показано, что учитывая это молекулярно-структурная концепция строения позволяет объяснить не только комплекс механических свойств аморфных полимеров во всех физических состояниях, но и комплекс релаксационных явлений, влияние на них сшивки и кристаллизации, а также сущность самого процесса кристаллизации полимеров. На этой основе сделан ряд критических замечаний к развивающимся Аржаковым, Бакеевым и Кабановым представлениям о механизме деформации полимеров. В частности, обращено внимание на недостаточно четкое отражение в их работе, открывшей дискуссию по современным представлениям о надмолекулярной структуре полимеров в аморфном состоянии, роли межструктурного и межмолекулярного взаимодействия. Отмечается новизна и ценность идеи о тонком (складчатом) строении пачек, отраженной в предложенной авторами модели.

Значение введенных Аржаковым, Кабановым [1], Клементом и Гейлом [2] представлений о существовании проходных цепей в структуре линейных аморфных полимеров выходит далеко за рамки предмета, послужившего поводом к открытию дискуссии на страницах журнала [3].

Начавшийся с работы Каргина, Китайгородского, Слонимского [4] поиск путей преодоления сложившегося дуализма, при котором ни молекулярная, ни структурная концепции оказались не в состоянии объяснить с единой точки зрения весь комплекс свойств и явлений, характерных для полимерного состояния вещества, был направлен на их объединение в единую молекулярно-структурную концепцию. Такое объединение потребовало предположения о существовании некоего межпачечного вещества, являющегося носителем свойств индивидуальных макромолекул [5, 6]. В том, что это гипотетическое вещество обретает реальность, и состоит несомненная новизна и ценность указанных представлений.

Реальное существование проходных цепей, совокупность которых образует аморфные прослойки в структуре аморфно-кристаллических полимеров, убедительно доказано [7]. В этом отношении аморфные полимеры менее изучены, в частности, потому, что для изучения их структуры мало применят такой важный метод, как рентгеновский. Естественно поэтому, что высказанные в [1, 2] и развиваемые в [3] предположения о существовании и роли проходных цепей в специфическом комплексе деформационно-прочностных свойств в аморфном состоянии нуждаются во всесторонней экспериментальной проверке. Подтверждающие эти предположения данные косвенных методов явились результатом предпринятой нами попытки такой проверки.

Эксперименты показали, что отмеченная Аржаковым [8] аномалия (с точки зрения релаксационной теории) в геометрической обратимости вынужденно-эластической деформации полиметилметакрилата (ПММА) характерна не только для линейных аморфных, но и для кристаллических и пространственно-спиральных полимеров. Кривая 1 на рис. 1 соответствует неизометрическому нагреву пленки из полистирина низкого давления, ориентированной вытяжкой выше температуры плавления  $T_{\text{пл}}$ . Характер этой кривой напоминает характер термомеханических кривых усадки (ТМКУ) ориентированных вытяжкой в высокомодульном состоянии образцов линейных аморфных полимеров [9]. Разница лишь в том, что усадка в данном случае обнаруживается не при температуре стеклования  $T_c$ , а при  $T_{\text{пл}}$ . Образцы этого же полимера, вытянутые ниже  $T_{\text{пл}}$ , обнаруживают усадку практически при температуре вытяжки (кривая 2, рис. 1), а на ТМКУ наблюдается линейный участок, простирающийся вплоть до размягчения (плавления). Аналогичные участки, отражающие

прохождение процессов переупаковки в твердом состоянии, характерны для ТМКУ «холоднотянутых» образцов фторопласта-4, полииамида (пленка типа «Кэмптон») (кривая 3, рис. 1) и других полимеров, способных вытягиваться (т. е. проходить через все участки изотерм растяжения) в твердом состоянии.

Не менее интересны результаты изучения изометрического нагрева деформированных образцов. В образцах линейных аморфных полимеров, ориентированных вытяжкой в высокояэластическом состоянии, внутренние напряжения, как и деформации, размораживаются при  $T_c$  независимо от степени ориентации [9, 10]. Напряжения довольно быстро достигают максимума, характеризуемого острой или плоской вершиной на диаграммах изометрического нагрева (ДИН) [11], затем постепенно уменьшаются, исчезая при переходе в вязкотекущее состояние (кривая 2, рис. 2). Вплоть до

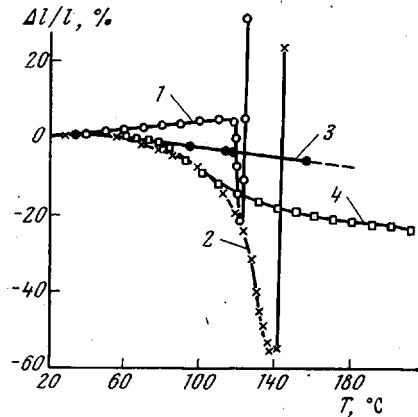


Рис. 1

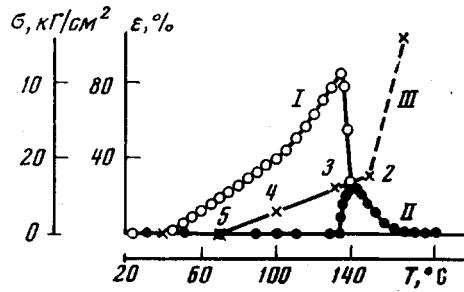


Рис. 2

Рис. 1. Кривые восстановления размеров образцов пленки из ПЭ низкого давления, полученной экструзией из расплава (1); вытянутого при 25° блочного ПЭ низкого давления (прессованный из гранул и длительно отожженный образец) (2); полииамидной пленки типа «Н-фильм» (3) и аморфной пленки ПЭТФ, вытянутой при 25° (4)

Рис. 2. Диаграммы изометрического нагрева блочного поликарбоната, вытянутого в стеклообразном состоянии при 25° (I), блочного поликарбоната, вытянутого в высокояэластическом состоянии при 160° (II), и зависимость относительного сужения по-перечного сечения холоднотянутого поликарбоната от температуры и времени отжига по данным [12] (III) при времени отжига 1 (I) и 24 час. (4, 5) и 4 дня (2, 3)

температуры текучести  $T_t$  образцы сохраняют свои размеры и форму. В «холоднотянутых» образцах тех же полимеров внутренние напряжения (кривая 1, рис. 2), как и деформации [10], «размораживаются» значительно ниже  $T_c$ . На ДИН образуется практически линейный участок, простирающийся до  $T_c$ . Под действием этих напряжений образцы покрываются поперечными трещинами «серебра», часть из которых постепенно прорастает через толщу образца вплоть до образования овальных микроскопических отверстий. Хотя после  $T_c$  напряжения несколько уменьшаются, образец под их действием разрывается по одному из отверстий на две части. И вообще, как оказалось, трещины «серебра» при вытяжке полимерных стекол появляются не столько в процессе самой вытяжки, сколько в процессе охлаждения вытянутого образца, если вытяжку производили при температуре, выше комнатной.

В отличие от линейных аморфных полимеров ни «холоднотянутые» образцы кристаллизующихся (полиэтилены, фторопласт-4, полиэтилентерефталат), ни «холоднотянутые» образцы пространственно-спицовых (полииамид, эскапон) полимеров не расщепляются в условиях изометрического нагрева. В этих условиях они разрушаются лишь в результате плавления или разложения.

Исходя из представлений о том, что лишь проходные цепи могут принимать истинно случайные конформации [1, 2, 12], мы предположили, как и авторы [3], что домены играют роль узлов своеобразной молекулярно-структурной сетки [10]. В свете этого расщепление «холоднотянутых» образцов линейных аморфных полимеров можно объяснить «развязыванием» узлов-доменов путем выскальзывания из них одного из концов напряженных проходных цепей в результате действия на них сил энтропийной упругости, стремящихся придать им свернутые конформации. В ланжевеновском приближении на вытянутую полимерную цепь, способную принимать истинно случайные конформации, действует упругая сила [13, 14].

$$f = \frac{kT}{l} \arg L \left( \frac{r}{nl} \right),$$

где  $n$  — количество звеньев в цепи,  $l$  — длина звена,  $r$  — расстояние между концами цепи,  $\arg L(r/nl)$  — аргумент функции Ланжевена,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура.

При больших  $r$  зависимость этой силы от  $r$  сильнее, чем от  $T$ . Поэтому энтропийные силы могут быть достаточно большими. Свертыванию проходных цепей под их действием препятствуют силы междоменного взаимодействия, которые уменьшаются с повышением температуры так, что при каждой данной температуре домены могут смещаться до тех пор, пока эти силы не сравняются с энтропийными. Выше  $T_c$  междоменное взаимодействие ослабляется настолько, что энтропийные силы, соответствующие даже достаточно малым  $r$ , способны преодолеть его, вызывая максимальное смещение доменов и изменение  $r$  до минимума, определяемого законами статистики полимерных цепей.

При изометрическом нагреве энтропийные силы могут привести либо к разрыву максимально распрямленных проходных цепей, либо к выскакливанию одного из

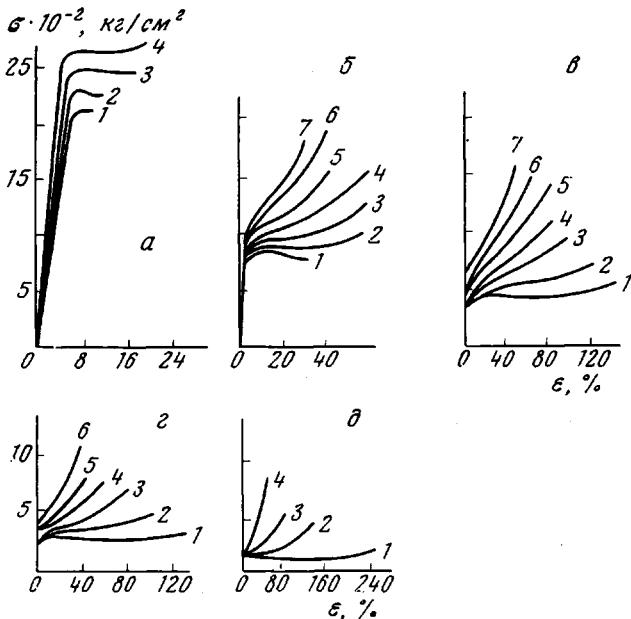


Рис. 3. Изотермы растяжения пленок ПММА с  $M=68 \cdot 10^4$ , предварительно ориентированных при  $160^\circ$  [49], при температурах испытания  $60$  (а, е);  $20$  (б);  $90$  (с) и  $110^\circ$  (д) и  $-\Delta n \cdot 10^3$  равным: а -  $0.4$  (1);  $0.8$  (2);  $1.2$  (3);  $1.4$  (4); б, е -  $0.2$  (1);  $0.4$  (2);  $0.6$  (3);  $0.8$  (4);  $1.0$  (5);  $1.2$  (6);  $1.4$  (7); с -  $0.2$  (1);  $0.4$  (2);  $0.8$  (3);  $1.0$  (4);  $1.2$  (5);  $1.6$  (6); д -  $0.2$  (1);  $0.6$  (2);  $1.0$  (3, 4)

их концов из узла-домена, что в конечном счете приводит к образованию трещин «серебра» и разрыву образцов деформированных полимерных стекол. При охлаждении трещины могут образовываться вследствие теплового сокращения самих доменов, которое также может способствовать перенапряжению проходных цепей. Предположение о разрыве проходных цепей при изометрическом нагреве нуждается, очевидно, в проверке, например методом ЭПР, однако отсутствие трещинообразования в деформированных «холодной» вытяжкой образцах кристаллических и пространственно-сшитых полимеров свидетельствует в пользу того, что трещинообразование стекол обусловлено выскакливанием концов проходных цепей из узлов-доменов. Кристаллизация и спшивка, приводя к уплотнению доменов и усиливая тем самым киндер-ваальсовое взаимодействие в складках, по-видимому, настолько упрочняет узлы-домены, что они теряют способность «развязываться» путем выскакивания из них концов проходных цепей.

В пользу описанного механизма релаксации напряжений и деформаций свидетельствует их независимость от времени отжига в пределах твердого состояния. На рис. 2 приведены результаты изучения геометрической обратимости вынужденно-эластической деформации поликарбоната (ПК) в зависимости от температуры и времени отжига (кривая III), взятые из [12]. Представленные данные показывают, что в пределах стеклообразного состояния ( $T_c = 149^\circ$ ) глубина восстановления практически прямо пропорциональна температуре и достигает до перехода через  $T_c$  27% общей деформации. Аналогичные данные получены нами при изометрическом и не-

изометрическом нагреве исследованных полимеров. Точное значение времен восстановления пока не установлено, однако при каждой данной температуре восстановление в твердом состоянии проходило на вполне определенную величину при нагреве со скоростями вплоть до 10 град/мин. При каждой температуре ни деформации, ни напряжения не изменялись более в течение сотен часов. После охлаждения от заданной температуры при последующем нагреве переупаковка обнаруживалась всегда при той температуре, при которой прекращался предыдущий нагрев. Совершенно по-другому, как известно, происходит релаксация напряжений и деформаций выше  $T_c$ . При каждой данной температуре, большей  $T_c$ , образцы сокращаются до исходных размеров и тем быстрее, чем выше температура. Время полного восстановления, по-видимому, определяется в конечном счете соотношением скоростей разрушения и образования междоменных связей в результате перемещения доменов под действием сворачивающих проходные цепи энтропийных сил. Это предположение требует подтверждения сравнением времени восстановления деформации с расчетным временем релаксации изолированной полимерной цепи, которое, как и энтропийные силы, может зависеть от  $r$ .

Таким образом, в рамках молекулярно-структурной модели полимеров становится понятной роль межмолекулярных сил в изменении физических состояний при изменении температуры. Описанная картина согласуется с концепцией стеклования Журкова [15]. В работе [3] роль этих сил освещена недостаточно четко. Рассматривая для простоты одноосное растяжение, можно полагать, что на первом участке изотермы растяжения деформация происходит по гуковскому механизму до тех пор, пока приложенное напряжение не преодолевает межструктурное взаимодействие и прежде всего по граничным между супердоменами площадкам, перпендикулярным направлению растяжения. Результатом является образование субмикропустот и расправление коротких проходных цепей. Известно, что прямая пропорциональность между напряжением и деформацией для полимеров сохраняется до напряжений тем больших, чем выше скорость деформирования. Соответственно повышается и предел вынужденной эластичности. Это может быть результатом проявления релаксационных свойств проходных молекул, которые оказываются тем жестче, чем выше скорость деформирования. В результате для образования микропустот необходимо преодолеть не только межструктурное взаимодействие, но, возможно, и разрушить химические связи в основных цепях коротких проходных молекул. Эти разрывы, в свою очередь, могут активировать разрыв соседних связей, так что при достаточно высоких скоростях образец может разрушиться хрупко, т. е. без перехода через предел вынужденной эластичности. Естественно, что после снятия нагрузки на этом участке изотермы гуковская часть деформации релаксирует полностью, а не частично. Частично же релаксирует (если она возникла) составляющая, связанная с распрямлением коротких проходных молекул. При этом восстановление происходит на величину, соответствующую температуре опыта. По этой же причине, по-видимому, происходит спад усилия при остановке на любом участке изотермы растяжения. Низкотемпературная или по [1, 3] вынужденно-эластическая релаксация обусловлена теми же причинами, что и высокотемпературная, а именно энтропийной упругостью распрямленных проходных цепей.

Прежде чем переходить ко второму участку изотермы деформации, следует отметить, что сама возможность «холодной» вытяжки чистого блочного полимерного стекла связана с определенным типом надмолекулярной организации. В литературе имеется достаточно много данных, свидетельствующих о том, что чистые стекла из линейных полимеров вытягиваются в случае, если структурообразование в них закончилось на стадии образования фибрилл, т. е. если последние не упакованы в более сложные образования — супердомены. На такой стадии заканчивается структурообразование в аморфном ПК [16] и полиэтилентерефталате (ПЭТФ), полученном резким охлаждением расплава ниже  $T_c$  [17]. В блочном атактическом полистироле (ПС) фибриллы упаковываются до образования глобул, а в ПММА — до супердоменов в виде отдельных блоков размером 3–6 мкм [16]. По-видимому, вследствие более плотной упаковки внутри супердоменов межфибрillлярное взаимодействие выше, чем в случаях, когда структурообразование заканчивается на стадии образования фибрилл. Образцы блочного ПС не поддаются «холодной» вытяжке даже вблизи  $T_c$ , а блочный ПММА способен вытягиваться при температурах, намного больших температуры хрупкости  $T_{xp}=244^\circ\text{K}$ . Нижняя граница температур, при которых этот полимер вытягивается  $T_b=323^\circ\text{K}$ , а  $T_c=383-393^\circ\text{K}$  [18]. Если супердоменная организация каким-либо образом разрушена или межструктурное взаимодействие ослаблено, например, под действием поверхностно-активных веществ [3], то полимер приобретает способность к «холодной» вытяжке в широком интервале температур. Образцы ПММА, предварительно вытянутые выше  $T_c$ , приобретают способность вытягиваться при температурах, много меньших не только  $T_b$ , но  $T_{xp}$ , блочного образца. Участок плато на изотермах растяжения этих образцов, имеющих достаточно высокое двойное лучепреломление, наблюдается даже при  $213^\circ\text{K}$  (рис. 3) [19], т. е. на  $30^\circ$  ниже  $T_{xp}$  образца исходной структуры. Предварительно вытянутый выше  $T_c$  атактический ПС достаточно хорошо вытягивается при температурах, на  $50-60^\circ$  меньших  $T_c$  [19]. Эти примеры служат свидетельством в пользу того, что и высокоэластическая вытяжка развивается по предположенному в [20] молекулярно-структурному механизму.

Для проверки последнего предположения мы исходили из следующего. Согласно [21], ориентация вытяжкой в высокоэластическом состоянии должна приводить к увеличению наивероятнейшего времени релаксации  $\tau_{\text{вер}}$  дипольно-сегментального процесса. Если, как это следует, исходя из сеточной молекулярной структуры, в процессе такой вытяжки расправляются все макромолекулы, связанные точечными узлами, а в процессе «холодной» вытяжки расправляются лишь относительно редкие цепи, то при одинаковой степени вытяжки в первом случае  $\tau_{\text{вер}}$  должно быть больше, чем во втором. В [10] показано, что и та и другая ориентационная вытяжка не влияет на  $\tau_{\text{вер}}$ . Это можно объяснить лишь тем, что в обоих случаях деформация развивается по молекулярно-структурному механизму, а в дипольно-сегментальном движении в линейных аморфных полимерах участвуют все молекулы, в том числе и

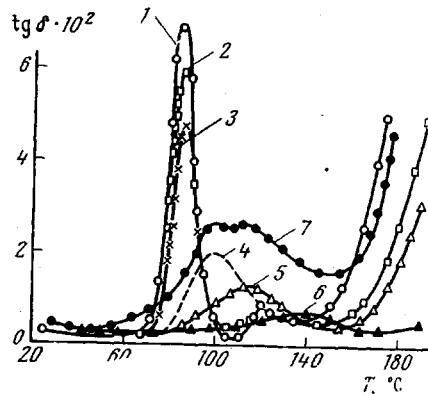


Рис. 4. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  полизтилентерефталата при частоте 400 Гц для образцов:

1 — аморфного; 2—4 — полученных вытяжкой аморфного при 120° в течение 10, 30 и 60 мин.; 5 — пленки, плоскостью вытянутой из аморфного образца при 85° и выдержанной под нагрузкой 1 мин. при 165°; 6 — полученного вытяжкой аморфного при 20° и скорости 500 мм/мин; 7 — вытянутого одноосно, как в предыдущем случае, а затем перпендикулярно первоначальному направлению

входящие в складчатые домены. Изменение же кинетических характеристик относительно редких напряженных проходных цепей мы просто не замечаем на фоне общего движения. Если эти предположения верны, то заметить изменение кинетических характеристик этих цепей можно, лишь затормозив дипольно-сегментальное движение в доменах. Из общих соображений ясно, что это можно сделать кристаллизацией. Экспериментальные данные, полученные на образцах ПЭТФ, подтверждают эти предположения.

На рис. 4 приведены температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  исследованных образцов, снятые при частоте 400 Гц. Как всегда, по мере кристаллизации, вызванной нагреванием, максимум потерь дипольно-сегментальной релаксации, уменьшаясь по величине, смещается к высоким температурам при одновременном расширении области максимума (расширение спектра времен релаксации) (кривые 1—4) [22]. Через некоторое время положение максимума на температурной оси стабилизируется, не изменяясь ни с увеличением времени нагревания, ни с увеличением температуры кристаллизации (кривая 4). На больших угловых рентгенограммах вместо диффузного гало появляются кольца, характеризующие мелкокристаллическую изотропную структуру. Для образцов, плоскостью ориентированных вытяжкой в высокоэластическом состоянии, а затем закристаллизованных нагреванием до 165° в изометрическом режиме, т. е. полученных в соответствии с общепринятой технологией производства тонких пленок ПЭТФ [6], наблюдается другое стабильное положение максимума  $\text{tg } \delta$  при более высокой температуре. Интересно, что это положение характерно для пленок ПЭТФ как отечественного, так и зарубежного производства, осуществляющего по сходной технологии. Оказалось, что еще более высокие по температуре стабильные положения максимума  $\text{tg } \delta$  можно достичь в результате обнаруженной нами кристаллизации в процессе «холодной» вытяжки аморфного изотропного ПЭТФ [22]. Эти положения тем выше, чем выше скорость вытяжки. При этом на рентгенограммах образцов, вытянутых при низких скоростях, вместо диффузного гало, характерного для рентгенограмм аморфного изотропного ПЭТФ, появляются два диффузных пятна, расположенных на экваторе симметрично относительно первичного пучка. Появление этих пятен связывают с образованием типично аморфной текстуры [23, 24]. Вытянутые образцы прозрачны. С увеличением скорости вытяжки образцы приобретают характерную серебристо-белую окраску, а на рентгенограммах наблюдается дальнейшее перераспределение интенсивности таким образом, что при достаточно высоких скоростях на фоне диффузных пятен образуется по три симметрично расположенных относительно меридиана рефлекса, появление которых связывают с началом трехмерной упорядоченности [25]. Чем выше скорость вытяжки, тем выше интенсивность этих рефлексов и ниже интенсивность диффузного фона. Независимо от того, при какой скорости были вытянуты образцы, диффузный фон на их рентгенограммах полностью исчезает в результате прогрева в неизометрическом режиме до полной усадки, которая для таких образцов составляет несколько процентов от степени вытяжки. На рентгенограммах остаются лишь описанные рефлексы. Методом дифференциального термического анализа обнаружено, что все «холоднотя-

«путевые» образцы, как и образцы, закристаллизованные нагреванием, имеют практически равные степени кристалличности. Высокая кристалличность этих образцов подтверждена методом ТМКУ и ДИН [22].

Приведенные данные достаточно убедительно свидетельствуют о том, что изменение кинетических характеристик процесса дипольно-сегментального движения (кривые 1–6, рис. 4) обусловлено не увеличением степени кристалличности, как предполагалось ранее [26], а различным напряжением проходных цепей. Дополнительным подтверждением этого служат следующие данные. Если образец, закристаллизованный в процессе «холодной» вытяжки, перевытянуть при тех же условиях в направлении, перпендикулярном первоначальному, то вместо максимума на кривой 6 (рис. 4) появляются два максимума (кривая 7), что свидетельствует о частичной разгрузке проходных цепей. Дипольно-сегментальному движению более разгруженных цепей соответствует «низкотемпературный», а движению менее разгружен-

**Значения энергии активации процесса дипольно-сегментальной релаксации  $U$  и  $T_c$  образцов ПЭТФ, определенные из зависимости**  
 $\lg f_m = \Phi(1/T_m)$

Предыстория образца	$U$ , ккал/моль	$T_c$ , °C
Исходный, аморфный, изотропный	87	66
Закристаллизованный нагреванием исходного	69	82
Закристаллизованный изометрическим нагревом плоскостно-ориентированного вытяжкой в высокоЭластическом состоянии	64	84
Закристаллизованный холодной вытяжкой исходного	55	101

ных цепей – «высокотемпературный» максимум на кривой 7. Данные ДТА при этом не обнаруживают какого-либо уменьшения степени кристалличности, а на рентгенограммах появляются колыца, интенсивность которых возрастает при прогреве, сопровождающемся некоторой усадкой образца. После прогрева в изометрическом режиме кривая 7 переходит в близкую к кривой 5, а после прогрева в неизометрическом режиме – к кривой 4.

В таблице приведены значения энергий активации дипольно-сегментального процесса и  $T_c$ , определенные из зависимостей  $\lg f_m = \Phi\left(\frac{1}{T_m}\right)$  [27] четырех образцов

ПЭТФ, предыстория которых соответствует образцам, характеризуемым кривыми 1–6 (рис. 4). Представленные в ней данные свидетельствуют о том, что по мере напряжения проходных цепей их дипольно-сегментальное движение становится менее кооперативным, а межмолекулярное взаимодействие между напряженными проходными цепями становится тем сильнее, чем больше они распрямлены, что приводит к повышению  $T_c$  аморфной части кристаллического полимера. Повышение  $T_c$  подтверждается и данными дилатометрических измерений [27].

Совокупность приведенных данных подтверждает существование проходных цепей в структуре аморфных и кристаллических полимеров и молекулярно-структурную природу вынужденной и высокой эластичности. Однако содержащийся в [3] вывод о том, что аномальный участок на полимерах восстановления обусловлен особым механизмом вынужденно-эластической деформации, действующим лишь на первом участке изотерм деформации, по-видимому, нуждается в особой экспериментальной проверке. Действительно, как показано выше, Бреди и Иех [12] наблюдали восстановление ниже  $T_c$  поликарбоната, составляющее 27% общей деформации. На образцах этого же полимера мы наблюдали восстановление ~30%, на образцах кристаллизующихся полимеров 40% и более. Эти величины значительно больше, чем деформация, соответствующая обычно появлению второго участка на изотермах деформации. Поэтому, развивая изложенные выше представления, можно предполагать, что при возникающей вследствие преодоления межфибрillлярного взаимодействия скачкообразной перестройке супердоменов, сопровождающейся возникновением шейки, в ориентирующихся в направлении механического поля фибрillах происходит напряжение всех проходных цепей в междоменных прослойках. Наиболее короткие из них при этом могут высокользить из зацепления в одном из соседних доменов, способствуя тем самым большему распрямлению длинных цепей. Взаимодействие между ориентированными фибрillами в шейке возрастает, и они перестают скользить друг относительно друга, сохраняя тем не менее свою индивидуальность. Такой механизм делает понятным тот факт, что «холодной» вытяжкой полимер

можно вытянуть на вполне определенную величину. При снятии напряжения на втором участке изотермы деформации релаксирует вся гуковская часть ее и часть, обусловленная сокращением проходных цепей соответственно температуре опыта. На третьем участке, появляющемся после перехода всего материала в шейку, деформация, очевидно, также не чисто гуковская. Последняя накладывается на ту часть уже созданной в образце, которая при остановке на втором участке релаксирует соответственно температуре опыта. Релаксацией этой части объясняется тот факт, что при разрыве на третьем участке пленочные образцы всегда покрываются поперечно-направлению растяжения гофром, отирующими при плавной остановке до разрыва.

Молекулярно-структурный механизм высокоэластической деформации должен объяснить отсутствие аномального участка на полимерах восстановления образцов, ориентированных вытяжкой в высокоэластическом состоянии, и возможность развития достигающих сотен процентов обратимых деформаций. В свете изложенного особенность высокоэластической деформации состоит, по-видимому, в том, что она развивается в условиях, когда межфибрillлярное взаимодействие в сильной мере ослаблено, а взаимодействие между участками цепей в складчатых доменах еще достаточно велико. Вследствие этого достаточно небольших внешних напряжений, чтобы преодолеть межфибрillлярное взаимодействие и вызвать перемещение и ориентацию фибрилл одновременно во всем объеме образца. Из-за ослабленного межфибрillлярного взаимодействия проходные цепи уже не могут быть перенапряжены в той мере, как это имеет место при «холодной» вытяжке, т. е. при обычных скоростях невозможно сохранить максимально вытянутые конформации проходных цепей, а следовательно, и достигнуть максимально возможной ориентации в «замороженном» охлаждением ниже  $T_c$  вытянутом образце. Супердоменная организация в результате высокоэластической вытяжки нарушается, и поэтому вытянутые образцы приобретают способность к «холодной» вытяжке. Поскольку фибриллы в таких образцах в какой-то степени ориентированы, второй участок изотерм растяжения при «холодной» вытяжке в направлении ориентаций наклонен под большим углом к оси деформаций, чем при вытяжке блочных полимеров.

Для объяснения того, что достигающие сотен процентов высокоэластические деформации являются полностью обратимыми, необходимо внести некоторые уточнения относительно представлений об элементарной морфологической единице молекулярно-структурной модели, предложенной в [3]. По-видимому, было бы удобнее эту единицу называть складчатой пачкой, обозначая термином «фибрillла» анизодиаметрический агрегат пачек. Не совсем удачен и термин «домен» для обозначения складчатых микрообластей. В физике твердого тела этим термином обозначают области спонтанной упорядоченности либо атомной структуры, либо электрических или магнитных моментов, разрушающиеся или растущие соответственно с повышением или понижением температуры, границы которых не совпадают с границами кристаллов или блоков кристаллической мозаики [28]. В полимерах структурные образования таких размеров Уббелоде [29] называл кластерами (от английского cluster – пучок, группой) антикристаллическими в аморфных и кристаллических или кристаллитами в аморфно-кристаллических полимерах. Этот термин вполне отвечает смыслу, вкладываемому в понятие «рой» в физике молекулярных и конденсированных систем. В применении к полимерам термин «кластер» используют и отечественные авторы [30].

Раскалывание крупных фибрилл до диаметра, равного поперечному размеру отдельных кристаллитов наблюдали Куксенко и Слуцкер [31]. Такие фибриллы могут самостоятельно перемещаться в процессе вынужденно-эластической деформации. По-видимому, именно этим вызвано появление серебристо-белой окраски при описанной выше «холодной» вытяжке аморфного ПЭТФ. Окраска может быть результатом рассеяния света на ориентированных фибриллах, размер которых сравним с длиной волны видимого света [22]. Таким образом, высокие значения высокоэластических деформаций и их полную обратимость можно объяснить распадом отдельных фибрилл на составляющие их складчатые пачки, имеющие редкие боковые проходные цепи.

Особенность вязкого течения, механизм которого предложен в [3], состоит в том, что в вязкотекучем состоянии ослаблено и взаимодействие между участками молекул в складках, вследствие чего складчатые микрообласти перестают играть роль физических узлов молекулярно-структурной сетки, хотя при некоторых условиях, например при высоких скоростях деформации, они могут и не успеть «развязаться», обуславливая некоторую обратимость вязкого течения.

С учетом сделанных уточнений предложенная в [3] молекулярно-структурная модель несомненно является шагом вперед в понимании природы специфических свойств полимеров, в частности природы кристаллов полимеров, на неправильность отождествления которой с природой кристаллов низкомолекулярных тел обращали внимание Каргин и Слонимский [32]. Подтверждением этого служит возможность непринужденного истолкования приведенных выше данных о структуре и свойствах ПЭТФ. Все особенности описанных рентгенограмм можно понять, если допустить, что кристаллизация полимеров обусловлена фазовым переходом в кластерах путем перехода антикристаллических кластеров складчатых пачек в кристаллиты по механизму, предложенному Китайгородским [33]. Этот механизм состоит в том, что в упакованных в пределах антикристаллических кластеров складках цепей происходит

упорядочение в расположении звеньев, сопровождающееся уплотнением образующегося кристаллита, а следовательно, и возрастанием межмолекулярного взаимодействия в складках и некоторым напряжением проходных цепей. Одновременно с этим происходит уплотнение в расположении самих складчатых пачек и усиление межпачечного взаимодействия, препятствующего релаксации напряжения. Размеры кристаллитов в пачках могут быть настолько малыми ( $10-10^2$  Å), что они могут быть и не обнаружены рентгенографически. Но, подстраиваясь друг к другу в фибрillах, кристаллиты образуют более крупные кристаллические области. Такие изотропно расположенные области и обусловливают, по-видимому, переход от аморфного гало к системе дебаевских колец на рентгенограммах образцов ПЭТФ, закристаллизованных нагреванием аморфного изотропного полимера. Вытяжка в высокоэластическом состоянии при низких скоростях происходит, очевидно, по пачечному механизму без фазового перехода в кластерах. Рентгенограммы плоскостно-ориентированных при таких условиях образцов также характеризуются наличием аморфного гало, на фоне которого после прогревания при температуре кристаллизации также образуются дебаевские кольца. «Холодная» же вытяжка по причинам, изложенным в [22], сопровождается фазовым переходом в кластерах даже при достаточно малых скоростях вытяжки. При этих скоростях вследствие нехватки тепла закристаллизованные пачки не агрегируются в фибрillы, сохраняя свою индивидуальность в образовавшейся шейке. Отражением текстуры кристаллических пачек и является перераспределение интенсивности аморфного гало с образованием пятен на экваторе рентгенограмм, которые истолковывают обычно как отражение «типично аморфной» текстуры [23]. Достаточно нагреть такой образец, вызвав тем самым уплотнение пачек, чтобы диффузные пятна перешли в четкие рефлексы, отражающие текстуру образовавшихся кристаллических областей фибрill при подстройке друг к другу отдельных кристаллитов. При больших скоростях вытяжки фибрillы образуются в процессе самой вытяжки, сосуществуя с индивидуальными ориентированными пачками. Ориентированные фибрillы дают на рентгенограммах точечные рефлексы, а пачки – диффузное рассеяние, которое также исчезает при последующем отжиге образца.

Основанная на данных современных структурных исследований, идея о тонком строении пачек Каргина, Китайгородского, Слонимского, положенная в основу предложенной Аржаковым, Бакеевым и Кабановым структурной модели аморфных полимеров, позволяет преодолеть сложившийся в физике полимеров дуализм и рассматривать специфические свойства полимеров, исходя из молекулярно-структурной концепции, удовлетворяющей принципу соответствия между классическим (молекулярным) и современным (структурным) представлениями.

В данной статье приводятся основные результаты проверки представлений, сложившихся независимо от указанных выше, и в основе своей сходных с последними. Эти результаты не только подтверждают возможность объяснения комплекса механических свойств аморфных полимеров во всех физических состояниях, исходя из молекулярно-структурной концепции, но и показывают, что эта концепция дает возможность объяснить комплекс релаксационных явлений, влияние на них спивок и кристаллизации, а также сущность самого процесса кристаллизации полимеров. На основе этих результатов сделан ряд критических замечаний к развиваемым Аржаковым, Бакеевым и Кабановым представлениям о механизме деформации полимеров. Обращено внимание на недостаточно четкое отражение в этой работе роли межструктурного и межмолекулярного взаимодействия, объясняющей особенность того или иного физического состояния.

Можно выразить уверенность, что обсуждаемая концепция окажется полезной для объяснения и других специфических явлений, характерных для полимерного состояния вещества.

Автор глубоко благодарен Г. М. Бартеневу за детальное обсуждение экспериментальных данных и сделанных на их основе выводов, изложенных в данной статье.

Поступила в редакцию  
21 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Аржаков, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *B13*, 318, 1971.
2. I. J. Klement, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., *B5*, 505, 1971.
3. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., *A15*, 1154, 1973.
4. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., *19*, 131, 1957.
5. Л. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., *2*, 931, 1960.
6. П. В. Козлов, Г. И. Брагинский, Химия и технология полимерных пленок, «Искусство», 1965, стр. 141.
7. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Успехи физ. наук, *106*, 193, 1972.
8. С. А. Аржаков, Диссертация, 1963.
9. В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., *A14*, 545, 1972.
10. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., *A16*, 1745, 1974.
11. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Физика твердого тела, *5*, 3113, 1963.
12. T. E. Brady, G. S. J. Yeh, J. Polymer Sci., *B9*, 731, 1972.

13. H. M. James, E. Guth, J. Chem. Phys., 11, 455, 1947.
  14. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1934, 1943.
  15. С. Н. Журков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 66.
  16. Н. И. Новиков, Механика полимеров, 1972, 416.
  17. С. А. Грибанов, Ю. И. Митченко, А. Н. Дьячков, В. Н. Сорокина, Э. М. Айзенштейн, Высокомолек. соед., A15, 1105, 1973.
  18. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A11, 2341, 1969.
  19. Л. А. Лайус, Е. В. Кувшинский, Механика полимеров, 1966, 435.
  20. Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Механика полимеров, 1970, 544.
  21. Г. П. Михайлов, Успехи химии, 24, 875, 1955.
  22. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., A16, 1479, 1974.
  23. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
  24. П. В. Козлов, Г. Л. Берестнева, Высокомолек. соед., 2, 590, 1960.
  25. Г. Л. Берестнева, Д. Я. Цванкин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 3, 1787, 1961.
  26. В. И. Бекичев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A12, 1240, 1970.
  27. В. И. Бекичев, Высокомолек. соед., B15, 59, 1973.
  28. Г. С. Жданов, Физика твердого тела, Изд-во МГУ, 1961, стр. 238, 318.
  29. А. Уббелоде, Плавление и кристаллическая структура, «Мир», 1969.
  30. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
  31. В. С. Куксенко, Л. И. Случкер, Научная конференция по химии и физике полимеров, Нальчик, 1973, стр. 67.
  32. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Успехи химии, 24, 785, 1955.
  33. А. И. Китайгородский, Сб. Успехи химии и технологий полимеров, Госхимиздат, 1957, стр. 191.
-