

УДК 541.64:539.2

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
В АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.

Предложена и проанализирована схема образования элементов надмолекулярной структуры полимеров на основании теории Лифшица перехода «клубок – глобула». Схема позволяет объяснить ряд явлений, наблюдавшихся экспериментально при формировании полимерных тел из растворов (влияние качества растворителя на свойства, пластификация и антипластификация и др.), и предсказать пути получения полимерных тел с желаемой структурой и свойствами.

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал, а также теоретические исследования полимеров позволяют наметить схему образования надмолекулярных структур (НМС) и, исходя из этой схемы, в дальнейшем попытаться установить связь между химическим строением полимера, его НМС и физическими свойствами. Впервые вопрос о НМС и их формах был сформулирован в работе [1]. В дальнейшем появились различные модели НМС [2, 3], позволяющие объяснить ряд свойств аморфных полимеров в растворе, расплаве и твердом состоянии. Одновременно с модельными представлениями были проведены многочисленные эксперименты по обнаружению НМС различными методами, из которых наибольшее распространение получил метод электронной микроскопии. Наиболее характерной наблюдаемой картиной в аморфных полимерах является картина глобул, размеры которых соответствуют агрегатам из десятков, сотен макромолекул.

В данной статье мы остановимся на вопросах образования НМС и описании этого процесса с помощью аналитического аппарата, развитого в работах [4–6]. Прежде чем перейти к существу вопроса, коротко отметим основные результаты работ [4–6], которые нам понадобятся для дальнейшего изложения. В работе [4] Лифшицем было предложено уравнение

$$\hat{g}\psi = \Lambda \exp\{\mu^*(n)/RT\} \Psi \quad (1)$$

$$n = \psi^2 \exp\{\mu^*(n)/RT\} \quad (2)$$

$$N = \int n d^3r,$$

где \hat{g} – интегральный оператор; $\hat{g}\psi = \int g(\mathbf{x}-\mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}')d^3x'$; $g(\mathbf{x}-\mathbf{x}')$ – условная вероятность нахождения двух звеньев в точках \mathbf{x} и \mathbf{x}' соответственно; ψ и Λ – собственная функция и соответственно собственное значение уравнения (1); $n(\mathbf{x})$ – функция сглаженной плотности, определяющая макроскопическое состояние полимерной глобулы; μ^* – химический потенциал системы разорванных звеньев; N – общее число звеньев макромолекулы. Это уравнение, наряду с тем, что описывает переход «клубок – глобула», позволяет провести анализ структуры глобулы и влияние на нее различных физических факторов (температуры, качества растворителя, взаимодействия с растворителем). На основании анализа решений уравнения (1) в работе [5] была построена фазовая диаграмма системы взаимодействующих частиц полимерной макромолекулы в растворе (рис. 1), которую в дальнейшем будем широко использовать при объяснении процесса образования НМС.

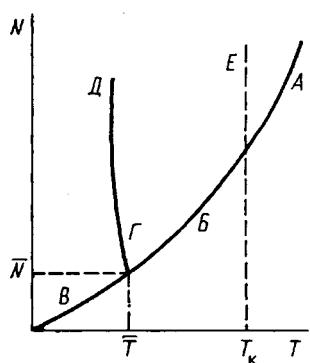


Рис. 1

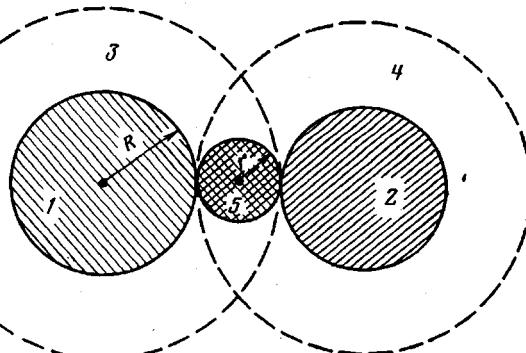


Рис. 2

Рис. 1. Фазовая диаграмма системы взаимодействующих частиц (бусинок) цепи в растворе. Линии ДГВ отделяют область глобулы без «опушки», ДГБА — глобулы с опушкой, ВБА — клубка. \bar{T} — температура тройной точки; T_k — критическая температура разорванных звеньев

Рис. 2. Схема образования исходного элемента НМС: 1, 2 — ядра глобул макромолекул; 3, 4 — опушки глобул макромолекул; 5 — глобула (или клубок) связи

Рассмотрим в качестве «стартового состояния» разбавленный раствор полимера, в котором отсутствует перекрывание клубков и возможен мономакромолекулярный переход. Им может быть либо специально приготовленный для этой цели разбавленный раствор, либо раствор растущих цепей полимера в среде, в которой происходит синтез. Синтез может происходить как в среде мономера, так и в среде специально подобранныго растворителя (тогда в первом случае количество образовавшихся макромолекул в начале реакции будет мало, и раствор можно считать разбавленным). Пусть температура раствора T будет ниже некоторой критической температуры T_k (которая будет определена ниже), но большее температуры тройной точки \bar{T} (рис. 1). Тогда макромолекулы, имеющие молекулярный вес выше линии БА (рис. 1), перейдут в состояние глобулы с плотным ядром и рыхлой «опушкой», а макромолекулы, имеющие молекулярный вес ниже линии БА, останутся в клубкообразном состоянии.

Для решения поставленной задачи ограничимся объемным приближением, когда плотность макромолекулы на границе ядра с опушкой меняется скачком до нуля (плотность опушки). Рассмотрим взаимодействие двух таких глобул с опушкой при их сближении вследствие диффузионного движения или осаждения (взаимодействие клубков не представляет для нас интереса, так как здесь может либо произойти образование глобул с опушкой, если суммарное число звеньев клубков окажется выше линии перехода клубок — глобула на фазовой диаграмме, либо образуется клубок с более высоким молекулярным весом, т. е. задача сводится к тем же случаям, которые будут рассмотрены ниже).

При взаимном проникновении опушек глобул двух макромолекул звенья опушек провзаимодействуют друг с другом. При этом возможны следующие варианты. Если суммарное число звеньев в опушках при заданной температуре выше линии фазового перехода клубок — глобула (рис. 1), образуется глобула связи с опушкой (рис. 2). Если суммарное число звеньев в опушках мало и находится ниже линии фазового перехода, при захвате звеньями опушки одной глобулы звеньев опушки другой глобулы образуется клубок связи, который при дальнейшем понижении температуры переходит либо в глобулу связи с опушкой, либо в глобулу связи без опушки (рис. 1).

Таким образом, в конце концов в любом случае мы будем иметь в качестве исходного элемента, образующего НМС, две глобулы, соединенные между собой глобулой или клубком связи. Эти элементы НМС в зависимости от размера ядра глобулы и глобулы (или клубка) связи образуют в пределе два наиболее характерных типа элементов НМС.

Если глобула (клубок) связи мала по сравнению с ядрами глобул двух исходных макромолекул, т. е. $r \ll R$ (рис. 2) образуется элемент НМС типа «гантели». Если глобула (клубок) связи соизмерима с глобулами исходных макромолекул, т. е. $r \sim R$ (рис. 2), образуется элемент НМС типа «эллипсоида». Остальные элементы НМС будут иметь промежуточный вид между эллипсоидом и гантелью. При взаимодействии образовавшихся элементов НМС друг с другом или с глобулами макромолекул возникают новые глобулы или клубки связи, которые приводят к образованию супермакромолекул, построенных из глобул-макромолекул.

В зависимости от размеров глобул (клубков) связи эти супермакромолекулы будут обладать разной подвижностью. В случае малых глобул (клубков) связи подвижность их будет максимальной. В результате супермакромолекула образует гигантскую глобулу, представляющую конечный элемент НМС. Если же глобулы связи велики (в среднем исходный элемент НМС приближается к эллипсоиду), подвижность отдельных элементов супермакромолекулы будет мала, и мы будем иметь вытянутые фибриллярные НМС. Размер же НМС будет определяться длиной супермакромолекулы.

Оценим длину сегмента¹ супермакромолекулы в случае фибриллярной НМС (в случае глобулярной НМС размер сегмента равен размеру глобулы-макромолекулы). При выполнении оценок будем исходить из допущения, что размеры супермакромолекулярных цепей глобулярных и фибриллярных НМС одинаковы. Число глобул-макромолекул по радиусу n_R и длине n_L цилиндра фибриллярной структуры можно определить из условия

$$V_\Phi = \pi R_\Phi^2 L_\Phi, \quad R_\Phi = n_R R_{\text{мол}}, \quad L_\Phi = 2n_L R_{\text{мол}}, \quad V_{\text{глоб}} = \frac{4}{3}\pi R_{\text{мол}}^3 n,$$

где n — общее число глобул-макромолекул в конечном элементе НМС. Из условия $V_\Phi = V_{\text{глоб}}$ следует

$$2n_L n_R^2 = \frac{4}{3}n \quad (3)$$

Найдем второе условие для n_L , рассматривая супермакромолекулу, образующую фибриллярную НМС, как цепь Порода — Кратки. Предположим, что $a/L \ll 1$, где a и L — размеры сегмента и всей супермакромолекулы соответственно. Тогда, согласно [7], длина цепи Порода — Кратки будет $\bar{h}^2 = 2La$, где $L = 2nR_{\text{мол}}$, $a = \beta R_{\text{мол}}$ и $(\bar{h}^2)^{1/2} = 2n_L R_{\text{мол}}$. Тогда условие для \bar{h}^2 можно записать в виде

$$2n_L = \sqrt{2n\beta} \quad (4)$$

Из условий (3) и (4) следует, что $\beta = 8n/9n_R^4$. Число глобул-макромолекул n найдем исходя из размера глобулы НМС. Расчет будем проводить на примере полиарилата Ф-2, для которого на рис. 3 показана электронно-микроскопическая картина пленки, заимствованная из работ [8, 9]. Определим количество макромолекул в суперглобулах. Как видно из рис. 3, встречаются суперглобулы в основном двух типов — сравнительно мелкие и однородные и более крупные. Первые имеют радиус $R_{cr} = 125$, а вторые ~ 500 — 1200 Å. Исследованный полиарилат имеет $M = 40\,000$, степень полимеризации 90. Ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена $\sum_i \Delta V_i$ составляет $390,2 \text{ \AA}^3$; учитывая, что коэффициент молекулярной упаковки в пленке $\sim 0,695$, объем одного звена составит $390,2/0,695 = 561 \text{ \AA}^3$. Объем макромолекулы, состоящей из 90 звеньев, равен $50\,860 \text{ \AA}^3$. При $R_{cr} = 125 \text{ \AA}$ количество макромолекул, входящих в суперглобулу, составит ~ 150 , а при $R_{cr} = 500 \text{ \AA} \sim 10\,000$.

Если с помощью микрофотографии [8, 9] определить средний диаметр глобулы $\langle D_{cr} \rangle$, он составит $\sim 800 \text{ \AA}$. Соответствующее ему n при $R_{\text{мол}} \sim 20 \text{ \AA}$ будет $n \sim 8000$. Величину n_R найдем исходя из среднего диаметра фибриллы $\langle D_\Phi \rangle \sim 192 \text{ \AA}$; $n_R \sim 5$. Тогда $\beta \approx 11$. Отсюда видно, что поперечный размер фибриллы будет порядка длины сегмента супермакромолекулы.

¹ Под сегментом супермакромолекулы мы будем подразумевать ее отрезок, концы которого могут перемещаться независимо друг от друга, т. е. это то же определение, как и для цепей макромолекул, но применительно к суперцепям.

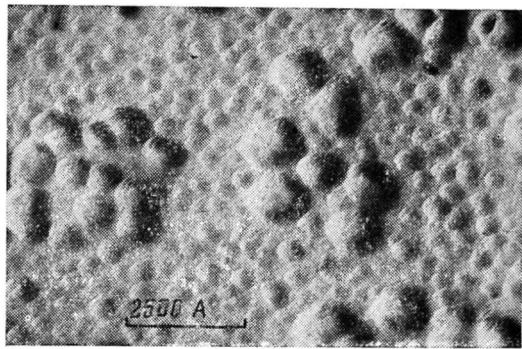


Рис. 3. Электронно-микроскопическая картина пленки полиакрилата Ф-2 по данным работ [8, 9]

лы. Последний результат вполне естественен, так как при $\beta \approx 11$ действительно выполняется условие $a/L \ll 1$, а в этом случае $D_\phi \sim a$.

В свете изложенных выше соображений путем подбора ММР, качества растворителя, температуры раствора и жесткости молекул можно добиться образования фибриллярной или глобулярной структуры. Чтобы проанализировать в отдельности влияние перечисленных выше факторов на характер НМС, рассмотрим, как будет меняться толщина опушек в зависимости от свойств макромолекул и их растворов. Согласно работам [4, 5], после перехода клубок — глобула зависимость плотности глобулы n от координаты x при $T > T_c$ будет иметь вид, показанный на рис. 4. Так как в дальнейшем будет рассмотрено объемное приближение, полученная ниже зависимость для толщины опушек может быть использована и в области температур $\bar{T} < T \leq T_c$. Рассматривая глобулу состоящей из плотного ядра с плотностью n_n и опушками, определим толщину опушек как область, где плотность меняется линейно от расстояния x , отсчитываемого от границы ядра. Тогда $n(x) = n_n - \frac{dn}{dx} \Big|_{R_n} x$, где R_n — радиус ядра глобулы. Так как n_n известно, а плотность клубка равна нулю, то для определения опушки необходимо найти $\frac{dn}{dx} \Big|_{R_n}$. Из выражения (2) найдем

$$\frac{dn}{dx} = \frac{2n}{1 - \frac{n}{RT} \cdot \frac{d\mu^*}{dn}} \cdot \frac{d\ln\psi}{dx}$$

Для того чтобы производная dn/dx не зависела от x , необходимо положить $\psi \sim e^{\alpha x}$. Тогда

$$\frac{dn}{dx} \Big|_{R_n} = \frac{2n}{1 - \frac{n}{RT} \cdot \frac{d\mu^*}{dn}} \alpha$$

Рассмотрим исходное уравнение (1). Для соблюдения условия $\psi \sim e^{\alpha x}$ в области опушки необходимо, чтобы $\exp\{\mu^*(n)/RT\} = \text{const}$. Для области опушки представим оператор \hat{g} в виде $\hat{g} \rightarrow 1 + a^2 \frac{d^2}{dx^2}$, как это сделано в работе [4]. Тогда уравнение (1) будет иметь вид

$$a^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} + (1 - \Lambda \text{const}) \psi = 0, \quad \alpha = \pm \sqrt{\frac{\Lambda \text{const} - 1}{a^2}}$$

и

$$\frac{dn}{dx} = 2n(R_n) \alpha = 2n(R_n) \sqrt{\frac{\Lambda \text{const} - 1}{a^2}}$$

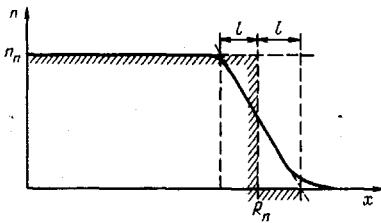


Рис. 4. Зависимость плотности глобулы n от координаты x (заштриховано объемное приближение)

Зависимость плотности опушки от координаты x будет выражаться следующим образом:

$$n(x) = n_n - \frac{2n(R_n)}{a} \sqrt{\Lambda \text{const} - 1} x$$

Толщину опушки $2l$ найдем из условий $n(R_n) = n_n/2$, $n(2l) = 0$, и она составит

$$2l = \frac{a}{\sqrt{\Lambda \text{const} - 1}} \quad (5)$$

В объемном приближении, когда профиль глобулы заменяется ступенькой, толщина опушки будет равна l .

Оценим const в выражении (5) в объемном приближении. Так как в объемном приближении, согласно [6], $\Lambda = 1 + \frac{B^2}{4C}$, где B и C – второй

и третий виримальные коэффициенты уравнения состояния глобулы, при 0 -температуре размер опушки $l = a/2\sqrt{\text{const} - 1}$. Размер глобулы R_g складывается из размера ядра R_n и размера опушки. Поэтому

$$R_g = R_n + \frac{a}{2\sqrt{\text{const} - 1}}$$

При $T=0$ глобула переходит в клубок, $R_n=0$, а $2R_g=\sqrt{Na^2}$, т. е. квадрат размера глобулы будет равен среднему квадрату размера клубка (амплитуде флуктуаций). Поэтому $\text{const}=1+1/N$. Таким образом, при $T=0$ свободная энергия и плотность глобулы, согласно [6], будут равны нулю, а толщина «опушки» $2l=N^{1/2}a$. При $T < 0$ величиной $1/N$ можно пренебречь и $\text{const} \approx 1$. При $T < 0$ размер ядра будет равен $R_n = \frac{N^{1/2}a}{2} - \frac{aC^{1/2}\theta}{b(T-\theta)}$,

а его плотность

$$n_n = \frac{N}{4/3\pi R_n^3} = 1 / \left\{ \frac{4}{3} \pi a^3 N^{1/2} \left[1 + \left(\frac{C}{N} \right)^{1/2} \frac{\theta}{b(\theta-T)} \right] \right\},$$

т. е. с понижением температуры плотность ядра будет расти.

Для анализа влияния температуры, качества растворителя и жесткости цепи на толщину опушки и соответственно на процесс образования НМС, рассмотрим выражение (5) при $T < 0$. Вопрос о последовательности воздействий (нагревание – охлаждение, скорость удаления растворителя и т. д.), на систему и связанные с ним гистерезисные явления в данной работе рассматривать не будем. Так как в этой области температур $\text{const} \approx 1$, $n_g = -B/2C$ (согласно [6]), толщину опушки можно записать следующим образом:

$$l = \frac{a}{\sqrt{-2n_g B}} \quad (6)$$

Жесткоцепные полимеры с большой величиной сегмента a будут характеризоваться протяженной опушкой l и при прочих равных условиях для них будет характерна фибрillярная структура. В пределе, когда сегмент становится равным длине макромолекулы и она принимает палочкообразную форму, понятие ядра теряет смысл, и НМС может быть

только фибрillярного типа. Границу жесткости, за которой глобулы уже не будут возникать, можно определить из фазовой диаграммы (рис. 1) для эквивалентной цепи, макроскопические характеристики которой совпадают с характеристиками исходной макромолекулы [10].

Оценим теперь влияние качества растворителя при прочих равных условиях (постоянная концентрация и температура). Так как при исследовании растворов полимеров пользуются вириальными коэффициентами A_2 , определяемыми из концентрационной зависимости осмотического давления или светорассеяния, при анализе влияния качества растворителя будем полагать, что $A_2 \sim B$. Для того чтобы опушка образовалась, согласно соотношению (6), величина B должна быть отрицательной, т. е. для образования опушки благоприятен плохой растворитель. Чем хуже термодинамическое качество растворителя (абсолютное значение B больше), тем меньше размер опушки. При значительном ухудшении качества растворителя размер опушки будет минимальным, и произойдет осаждение полимера в виде компактных глобул без опушки.

В большей степени нас будет интересовать вопрос о формировании НМС в полимерном теле, полученном из раствора без осаждения полимера. Из выражения (6) следует, что при формировании пленки из плохого растворителя (большая абсолютная величина B) будут образовываться глобулы с опушкой l малых размеров. Это в свою очередь приведет к формированию глобулярной НМС, и образец будет обладать повышенной хрупкостью. Экспериментально это хорошо проверено. При улучшении качества растворителя ($|B| \rightarrow 0$) размер опушки будет увеличиваться, и вероятность образования фибрillярной структуры возрастает. При этом образцы обладают лучшей деформируемостью. При существенном улучшении термодинамического качества растворителя величина B становится положительной, и тогда глобула с ядром и опушкой не образуется вообще, а макромолекулы при формировании твердого тела остаются в виде клубков. В этой связи становятся понятными экспериментальные данные, согласно которым прибавление небольшого количества осадителя полимера к раствору приводит к улучшению механических свойств пленок.

Теперь рассмотрим влияние температуры на характер формирования НМС. Если при понижении температуры абсолютное значение отрицательного второго вириального коэффициента B увеличивается, то качество растворителя становится хуже; такой раствор обладает ВКТР. При этом, согласно соотношению (6), размер опушки l снижается, и при формировании пленки из раствора будет образовываться компактная глобулярная структура. Это приведет к ухудшению механических свойств пленки. Если же при повышении температуры абсолютное значение отрицательного второго вириального коэффициента B увеличивается, ухудшается и качество растворителя; такой раствор обладает НКТР. Согласно соотношению (6), в этом случае размер опушки l также будет мал, что приведет к образованию компактной глобулярной НМС. Следовательно, в первом случае во избежание образования глобулярной НМС и для получения глобул с протяженной опушкой, способных к образованию глобул связи и формированию фибрillярной структуры, следует формовать пленку при повышенной температуре, а во втором случае — при пониженной. Тогда, согласно выражению (6), абсолютное значение B будет меньше и размер опушки l больше.

Известно, что на уровне переходов (температура стеклования, плавления и деструкции) НМС слабо влияют на соответствующие критические температуры. Однако если рассмотреть вопросы пластификации и переноса (диффузия, проводимость и т. п.), здесь вклад НМС может оказаться решающим. Для примера рассмотрим пластификацию полимера. Согласно существующим представлениям, пластификация делится на два типа: внутриструктурную (по Журкову и Каргину — Малинскому) и межструктурную (по Козлову). Исходя из развиваемых выше представлений о НМС внутриструктурной пластификации будет соответствовать пластификация через ядро глобулы, когда пластификатор, проникая в ядро глобулы (или оставаясь там при переходе клубок — глобула, если пласти-

Фикатор вводится через раствор), изменяет температуру перехода клубок — глобула (а точнее, температуру стеклования). При этом температура стеклования будет меняться плавно с изменением концентрации пластификатора, так как объем ядра глобулы в большинстве случаев (особенно при глобуллярной НМС) значительно больше объема опушки.

В случае межструктурной пластификации процесс пластификации проходит за счет опушек, так как пластификатор не проникает внутрь ядра. При этом в первую очередь будут насыщаться пластификатором опушки тех глобул, которые расположены на поверхности суперглобул — конечных элементов НМС. Так как объем этих опушек составляет малую долю от объема ядра суперглобулы, то насыщение опушки пластификатором будет происходить быстрее, чем в случае внутриструктурной пластификации, что и наблюдается экспериментально и проявляется в резком снижении температуры стеклования.

Предложенный механизм межструктурной пластификации позволяет объяснить явление пластификации и антипластификации. Так как при пластификации наблюдается уменьшение модуля упругости при данной температуре, то это явление в рамках рассматриваемой модели НМС можно объяснить тем, что при действии пластификатора происходит рост опушки, уменьшается вклад в упругие свойства более плотного ядра. При антипластификации толщина опушки первоначально уменьшается, вклад ядра в упругие свойства увеличивается, модуль упругости растет. При дальнейшем увеличении количества пластификатора действие его такое же, как и в случае пластификации.

Аналогично межструктурной пластификации происходит, по-видимому, и легирование полимера (например, полиакрилена легирующими добавками I_2 и AsF_5). Поэтому, несмотря на низкую концентрацию легирующих добавок относительно общего объема полимера, происходит 100%-ное легирование опушки, а общая проводимость полимера будет определяться произведением проводимости паров I_2 или AsF_5 на концентрацию этих компонентов в полимере (ибо легированная опушка представляет смесь «газов» звеньев и легирующих компонентов). Переход же в диэлектрическое состояние будет происходить из-за склонивания опушки. В результате атомы легирующих добавок оказываются вкрапленными в твердотельную матрицу. По тем же самым соображениям коэффициент диффузии полимера будет равен произведению коэффициента диффузии газа проникающего вещества на концентрацию опушек. При понижении температуры коэффициент диффузии, как и проводимость должен иметь минимум в области температуры перехода металла — диэлектрик.

Выше в качестве стартового состояния при образовании НМС рассматривали слабый раствор при температуре ниже θ -температуры. При этом существенную роль, влияющую на устойчивость НМС с ростом концентрации полимера, играет поверхностное напряжение, возникающее как у самой глобулы, так и действующее на глобулу со стороны растворителя после перехода клубок — глобула. В случае, если в качестве стартового состояния рассматривается «хороший» растворитель при температуре выше θ -точки, образование НМС проблематично и требует дальнейшего рассмотрения с учетом данных, полученных в работе [11].

Следует заметить, что большинство НМС получено из растворов полимеров при комнатной температуре, в то время как их θ -температуры превышают комнатную температуру на 10–20° и больше [12]. Поэтому рассмотренный выше механизм образования НМС можно считать достаточно типичным для полимеров. Предложенный механизм образования НМС, как будет показано в дальнейшем, можно использовать для объяснения и предсказания растворимости полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Коллоид. журн., 1957, т. 19, № 2, с. 131.
2. Yeh G. S. Y. Pure and Appl. Chem., 1972, v. 31, № 1/2, p. 65.
3. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 5, с. 1154.

4. *Лифшиц И. М.* Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, т. 6 (12), с. 2408.
5. *Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю.* Журн. эксперим. и теорет. физики, 1973, т. 65, № 6(12), с. 2399.
6. *Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R.* In: Problems in Solid-state Physics/Ed. by Prokhorov A. M., Prokhorov A. S. M.: Mir, 1984. 368 p.
7. *Бирштейн Т. М., Птицын О. Б.* Конформации макромолекул. М.—Л.: Наука, 1964. 391 с.
8. *Слонимский Г. Л., Коршак В. В., Виноградова С. В., Китайгородский А. И., Аскадский А. А., Салаэкин С. Н., Белавцева Е. М.* Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 2, с. 402.
9. *Аскадский А. А.* Физикохимия полиарилатов. М.: Химия, 1968. 214 с.
10. *Хохлов А. Р.* В кн.: Модельный подход в статистической механике. М.: Изд-во МГУ, 1979.
11. *Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарiban А. А.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 63.
12. *Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б.* Введение в физико-химию растворов-полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
9.IX.1984

ON FORMATION OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES IN AMORPHOUS POLYMERS

Matveev Yu. I., Askadskii A. A.

S u m m a r y

The scheme of formation of elements of supermolecular structure of polymers based on the Lifshits theory of the «coil — globule» transition is proposed and analysed. The scheme permits to explain some phenomena observed experimentally in the course of formation of polymers from solutions (effect of the solvent quality on properties, plasticization and antiplasticization and other) and to predict the pathways of synthesis of polymers with definite structure and properties.