

УДК 541.64:539.2

## НЕМАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ<sup>1</sup>

© 2004 г. В. И. Иржак

Институт проблем химической физики  
Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской обл., пр. Семёнова, 1

Поступила в редакцию 29.10.2003 г.

Принята в печать 10.03.2004 г.

Изложены данные экспериментов и компьютерного моделирования по ориентационному поведению “пробных” анизотропных низкомолекулярных веществ, олигомерных и полимерных цепей, свидетельствующие о наличии ориентационного упорядочения на сегментальном уровне в полимерных системах. Рассмотрены теоретические представления о физической природе этого так называемого нематического взаимодействия. Показано, как оно проявляется в релаксационных свойствах полимеров. Сделан вывод о том, что сформированные благодаря нематическому взаимодействию структуры наноразмерного масштаба играют роль узлов физической сетки.

### ВВЕДЕНИЕ

Казалось, давно решенный вопрос о надмолекулярной структуре аморфных полимеров как в стеклообразном, так и в высокоэластическом состоянии и расплаве [1] все еще не потерял своей актуальности [2, 3]. В середине XX века Каргин, Китайгородский и Слонимский выдвинули гипотезу о “пачечном” строении полимеров [4, 5], обосновывая это требованием достижения плотной упаковки (коэффициент упаковки 0.64 и более) для цепных молекул [6]. Данная модель была отвергнута на том основании, что, согласно представлениям Flory [7] и экспериментальным данным по нейтронному рассеянию [8], в концентрированных полимерных системах макромолекулы находятся в  $\theta$ -конформации. Отсюда следовало представление о том, что полимер имеет “войлочное” строение, предполагающее отсутствие каких-либо корреляций в пространственном расположении сегментов соседствующих полимерных цепей. И далее было принято представление о том, что релаксационные свойства определяются исключительно наличием топологических узлов

или зацеплений [9, 10]. Эта гипотеза приобрела наиболее элегантную и физически обоснованную форму в виде теории рептационной динамики полимерных цепей Дои–Эдвардса [11], согласно которой боковое (латеральное) перемещение макромолекул запрещено или по крайней мере существенно ограничено, а макромолекулы перемещаются в основном вдоль контура собственной цепи, как бы в трубке. Несоответствие между данными релаксационного эксперимента и теоретическими предсказаниями вызвали к жизни многочисленные поправки к модели трубы [12]. Однако все они не покушались на войлочную модель надмолекулярной структуры полимера.

Приблизительно 15 лет назад появились первые экспериментальные свидетельства того, что наблюдается определенная корреляция в ориентации сегментов несвязанных цепей, обусловленная наличием специфического вида межсегментального взаимодействия, получившего название нематического (по аналогии с нематическими жидкими кристаллами). Было показано, что это обстоятельство играет определенную роль в процессах релаксации сетчатых и линейных полимеров. Обсуждению проблемы нематического взаимодействия в полимерах посвящена настоящая статья.

Очевидно, что выявить наличие ориентационного упорядочения в полимерной системе с хаоти-

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках Программы № 7 фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН (государственный контракт П9/03 от 01.04.03). Частично финансирование осуществлялось Российским фондом фундаментальных исследований (проект р2001 Подмосковье, № 97001).

E-mail: irzhak@icp.ac.ru (Иржак Вадим Исакович).

ческим распределением ориентации сегментов крайне сложно, если вообще возможно. В связи с этим основным приемом является ориентирование всей системы в определенной степени (обычно путем одноосной вытяжки) и оценка степени ориентации специально введенных так называемых "пробных" молекул. Мерой эффективности влияния ориентации полимерных цепей на ориентацию этих "пробных" добавок служит коэффициент  $\epsilon$ , определяемый соотношением

$$\langle u_i u_j \rangle_g = \epsilon \langle u_i u_j \rangle_m, \quad (1)$$

где вектор  $u$  определяет ориентацию химических связей, а индексами  $i$  и  $j$  обозначены компоненты вектора; индексами  $g$  и  $m$  обозначены связи, относящиеся к "пробной" молекуле и полимерной матрице соответственно. Коэффициент  $\epsilon$  характеризует меру их взаимодействия:  $\epsilon = 0$  в случае отсутствия взаимодействия,  $\epsilon = 1$  при абсолютной корреляции. Уравнение (1) описывает ситуацию вне зависимости от типа "пробной" молекулы – это может быть низкомолекулярное соединение, олигомер или полимерная цепь.

Степень ориентационного упорядочения обычно оценивают по величине полинома Лежандра

$$P_2(\theta_{ij}) = (3 \cos^2(\theta_{ij}) - 1)/2 \quad (2)$$

( $\theta_{ij}$  – угол между  $i$ - и  $j$ -м сегментами цепи или молекулами). Усредненная по всем  $i$  и  $j$  величина  $P_2$  является мерой ориентационного порядка. При случайному ориентированию объектов  $P_2 = 0$ . Если угол  $\theta_{ij} = 0$ , то наблюдается строгая ориентация,  $P_2 = 1$ .

### СИСТЕМА ПОЛИМЕР-АНИЗОДИАМЕТРИЧНЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В целом ряде работ различными методами изучали ориентацию анизодиаметричных молекул в одноосно деформированной полимерной системе. Так, метод ЯМР  $^2\text{H}$  был использован для исследования поведения дейтеробензола и дейтерохлороформа при одноосной деформации сетчатого полизопрена [13]. Было показано, что степень ориентации "пробных" молекул пропорциональна степени растяжения цепей сетки, при этом она уменьшается с ростом температуры и степени на-

бухания полимера: параметр порядка пропорционален объемной доле полимера в степени  $4/3$ . Аналогичные результаты получены для дейтеробензола в сетчатом ПДМС [14]. Оказалось, что  $\epsilon = 0.56$ .

С использованием метода дихроизма в видимой и УФ-областях в работе [15] изучено свыше 100 симметричных ароматических соединений в растянутой пленке ПЭ. Было показано, что основное влияние на величину параметра ориентационного взаимодействия оказывает форма "пробной" молекулы, причем этот эффект выражен тем сильнее, чем больше характеристическое отношение размеров (анизодиаметричность). Химическая структура (природа заместителей) также влияет на величину параметра порядка, указывая, казалось бы, на роль наведенного dipольного взаимодействия. Однако однозначных выводов в этом отношении сделать не удалось (см. также цитируемую в работе [15] литературу): по-видимому, преобладает все же фактор упаковки. Например, ориентация 2,3-диметилантрацена выше по сравнению с антраценом, тогда как 1,4-диметилантрацен ориентирован значительно хуже. Наивысшие показатели среди производных антрацена у 2,3,6,7-тетраметилантрацена, самые низкие у 9,10-диметилантрацена. Замена метильной группы на Cl или Br не меняет ориентационных свойств "пробных" молекул.

Роль температуры также не удалось однозначно выявить. В одних случаях ориентация растет с понижением температуры (от комнатной до температуры жидкого азота), в других температура практически не сказывается.

Аналогичные результаты получены при изучении методом ИК-дихроизма ориентационного поведения ряда кетонов ( $n$ -алкильные радикалы содержали от 2 до 17 атомов С) как "пробных" молекул в растянутой пленке полиэтилена [16]. Было показано, что степень ориентации растет с длиной молекулы кетона. С повышением температуры параметр порядка падает, однако с увеличением длины цепи чувствительность к температуре уменьшается.

В работе [17] метод поляризованной флуоресценции был использован для изучения ориентационного эффекта в системе одноосно растянутая сетка *цис*-1,4-полизопрена–жесткие палочкообразные молекулы дифенилполиенов различной

длины: дифенилбутадиен (1.15 нм), дифенилгексатриен (1.4 нм) и дифенилоктатриен (1.65 нм). Степень взаимодействия "пробных" молекул с матрицей в первом приближении описывается законом  $\epsilon = \epsilon_0 + \gamma P_2^2$ , где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon$  – степень взаимодействия в недеформированной и растянутой сетках,  $\gamma$  – коэффициент пропорциональности;  $P_2$ , как определено формулой (2), параметр, характеризующий ориентацию матрицы. Параметр взаимодействия  $\epsilon_0 = 0.5, 0.3$  и  $0.1$  для трех перечисленных выше соединений, т.е. обратно пропорционален длине "пробной" молекулы. Температура и степень набухания (до 20%) сетчатого полимера практически не влияют на параметры их ориентации.

Результаты аналогичного исследования [18], где в качестве "пробных" были использованы молекулы 9,10-ди-*n*-алкилантрацена, причем длину алкильного радикала варьировали от  $C_2$  до  $C_{16}$ , показали, что степень ориентационного взаимодействия линейно увеличивается с длиной "пробной" молекулы и не зависит от степени растяжения матрицы в широком интервале деформаций. Значение  $\epsilon$  лежит в интервале 0.4–0.8.

По-видимому, различие полученных в последних двух работах результатов обусловлено разницей в гибкости молекул: вероятно, жесткая молекула предъявляет более высокие требования к соответствию молекулярной структуры "пробной" молекулы и сегмента цепи полимерной матрицы [18]. Действительно, как предполагается в работе [17], взаимодействие молекулы дифенилполиенов с полимерной цепью реализуется по их двойным связям, причем к конформациям "пробных" молекул предъявляются жесткие требования: необходимо наличие skew<sup>±</sup>–trans–skew<sup>±</sup>-последовательностей. Растяжение цепи увеличивает количество благоприятных триад указанного типа. Поэтому появляется квадратичная зависимость коэффициента ориентационного взаимодействия  $\epsilon$  от  $P_2$  для полиенов. В случае же диалкилантраценов взаимодействующим с полимерной цепью фрагментом "пробной" молекулы является алкильный "хвост", в котором нет стерических препятствий для образования контактной пары.

Таким образом, исследования показывают, что ориентации низкомолекулярных добавок и сегментов полимерных цепей коррелируют в

пространстве, будучи не связанными химически. Видимой причиной этого является диполь-дипольное взаимодействие в ближнем окружении, которое проявляется явным образом в экспериментах по ЯМР  $^2\text{H}$ . Очевидно, что анизотропия ориентации наблюдается только в ориентированной полимерной среде. При случайной ориентации сегментов цепей "пробные" молекулы также ориентированы в пространстве случайно. Однако в ближнем окружении ориентационный порядок должен соблюаться, иначе при ориентации матрицы не могла бы иметь место корреляция в ориентации "пробных" молекул. Температура и разбавители с формой молекул, близкой к сферической, естественным образом будут нарушать это упорядочение.

### СИСТЕМА ПОЛИМЕР–ОЛИГОМЕР

Олигомеры отличаются от рассмотренных выше "пробных" молекул в двух отношениях. Во-первых, тем, что по своему химическому строению они идентичны или по крайней мере близки к макромолекулам, составляющим полимерную матрицу. Во-вторых, они значительно больше по длине цепи и поэтому являются достаточно гибкими соединениями, хотя и не достигают размеров куновского сегмента [19]. Поэтому вопрос об их ориентационном поведении в ориентированной полимерной матрице той же химической структуры представляет особый интерес.

Методом ЯМР  $^2\text{H}$  изучали релаксацию ориентации десятизвенного дейтерированного олигомера в ПБ-матрице [20, 21]. Варьируя его концентрацию, нашли, что при бесконечном разбавлении матрицы ориентация олигомера вдвое превышает ориентацию ПБ [21]. Этот удивительный результат авторы связали с особенностями микроструктуры меченого олигомера. Показано, что в интервале ММ олигомера 500–4000 коэффициент ориентационного взаимодействия  $\epsilon = 1$  для всех степеней набухания и сшивания матрицы.

В работе [22] методом ЯМР  $^2\text{H}$  изучали систему, также состоящую из ПБ-сетки с величиной межузловой цепи  $M_c \sim 4 \times 10^3$ , набухшей в олигомере с  $M \approx 800$ . Было найдено, что при объемной доле сшитого полимера  $\phi = 0.8$  ориентация олигомерных молекул для всех степеней деформирования такая же, как и цепей сетки, и существенно

меньше, когда  $\phi = 0.6$ . Коэффициент нематического взаимодействия  $\epsilon \approx 0.2$  при  $\phi < 0.7$  и 0.9 при  $\phi \geq 0.8$ . Авторы объясняют этот эффект наличием концентрационных флуктуаций.

Тем же методом исследовали [23, 24] диметилсилоксановую систему. Величина  $\epsilon \approx 1$  независимо от размера олигомера (четыре образца с  $M = 300 - 1 \times 10^4$ ) и степени набухания (5–20%) сетчатого полимера в олигомере. Разбавление низкомолекулярным растворителем резко понижает величину параметра взаимодействия. Отсюда был сделан вывод о том, что степень ориентационного порядка связана с локализацией компонента там, где порядок не возмущен, т.е. в этом отношении ориентационная корреляция олигомерной и низкомолекулярной добавок идентичны. Заметим, что в проведенных экспериментах размеры олигомера не превышают величину  $M_e$ , ММ цепи между зацеплениями.

В работе [25] методом ИК-дихроизма изучали нешитую ПС-систему (олигомер двух длин, меньших  $M_e$ , и полимер двух длин, больших  $M_e$ ). Для всех систем  $\epsilon = 0.26$ . Такое низкое значение связывают с наличием боковых групп, фенильных колец, препятствующих тесному взаимодействию “пробной” молекулы олигомера с сегментами цепи.

В работе [26] для исследования ориентационного взаимодействия использовали методы ИК-дихроизма и ДЛП. Первый метод позволял следить за ориентацией “пробных” молекул, которые содержали в своем составе атомы дейтерия. Вторым методом характеризовали общий ориентационный порядок в полимерной системе.

Монодисперсные олигомеры ПБ с  $M = 500 - 2.2 \times 10^4$  и содержанием дейтерия ~70% были растворены как в сетчатой, так и нешитой ( $M = 2.68 \times 10^5$ ) ПБ-матрице. Концентрация олигомера в матрице составляла ~20%. В широком интервале ММ олигомера и температур величина  $\epsilon$  лежит в интервале 0.9–0.4, причем первое значение характерно для цепей с  $M < 10^3$ , второе – для цепей с  $M > 10^3$  (~ $10M_e$ ). Между этими значениями ММ наблюдается довольно резкий переход от более высокого значения  $\epsilon$  к более низкому. Релаксация ориентации высокомолекулярных “пробных” молекул и полимерной матрицы практически совпадают. В то же время низкомолекулярные добавки релаксируют существенно быстрее. Тем

не менее, релаксация протекала за времена порядка  $10^{-3}$  с (кажущееся время релаксации), тогда как, согласно теории [11], максимальное разумовое время для таких олигомеров не должно быть выше  $10^{-9}$  с.

На обнаруженные закономерности и величину  $\epsilon$  температура практического влияния не оказывает.

Итак, в области сравнительно малых размеров, т.е. собственно олигомерных, “пробные” молекулы демонстрируют высокую склонность к ориентации, тогда как полимерные объекты характеризуются относительно низким значением величины  $\epsilon$ . Отметим, что для олигомеров характерна склонность к самоассоциации [19, 27].

## СИСТЕМА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕР

Для изучения ориентационного взаимодействия в полимерных системах широко применяют метод ИК-дихроизма. В качестве метки обычно используют частично дейтерированные макромолекулы. Так, в работе [28] изучали ПС-систему, причем  $M_w$  гидрогенированного полимера составляла  $1.17 \times 10^5$ ,  $1 \times 10^6$  и  $2.54 \times 10^5$ , а дейтерированного блок-сополимера –  $1.84 \times 10^5$ ,  $1.88 \times 10^5$  и  $5.02 \times 10^5$ ;  $M_w/M_n = 1.11, 1.12, 1.7, 1.05, 1.05$  и 1.08 соответственно.

Параметром порядка служила величина

$$P_2 = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} = \frac{(R_0 + 2)(R - 1)}{(R + 2)(R_0 - 1)}, \quad (3)$$

где  $R_0$  и  $R$  – величины, равные отношению поглощения света в параллельном и перпендикулярном направлении по отношению к оси растяжения образца в начальный момент времени и в процессе деформирования. Концентрация дейтерированного компонента в блок-сополимере не превышала 15%.

Анализ кривых зависимости параметра порядка от скорости вытяжки (до  $\lambda = 4$  в интервале 110–135°C со скоростью 0.008–0.1 c<sup>-1</sup>) показал, что при больших скоростях (малых временах) кривая деформирования одна и та же для всех образцов; при больших временах релаксация замедляется с ростом ММ. Следовательно, коротковременную релаксацию следует связать с локальным процессом, т.е. здесь проявляет себя эффект взаимодей-

ствия цепей на сегментальном масштабе. Релаксация на больших временах, возможно, протекает по рептационному механизму.

В работе [29] методом ИК-дихроизма исследовали релаксацию сегментов цепи ПС,  $M \sim 1.9 \times 10^5$  и  $\sim 5 \times 10^5$ , причем в середине или на конце цепей был меченный дейтерием блок длиной  $\sim 3 \times 10^4$ . Показано, что концевой блок релаксирует быстрее серединного; скорость релаксации при этом зависит как от длины блока, так и от общей длины полимера. По оценке величина параметра ориентационного взаимодействия  $\epsilon \approx 0.6-0.7$ .

В работе [30] методом ИК-дихроизма (одновременно с ДЛП) изучали релаксацию ориентации в бинарных смесях полизопрена,  $M = 5.3 \times 10^4$  и  $3.7 \times 10^5$ ; один из компонентов смеси был дейтерированным, второй – гидрогенизованным. Во избежание фазового распада системы содержание дейтерированного полимера не превышало 10%.

Кривые релаксации напряжения и ДЛП практически совпадают; процесс протекает тем быстрее, чем выше содержание коротких цепей. Релаксация ориентации длинных цепей происходит быстрее при низкой их концентрации, а выше 50% – практически совпадает с релаксацией блочного полимера.

На рис. 1 приведены величины кажущегося максимального времени релаксации длинной цепи. Как видно, в области относительно низких значений концентрации длинных цепей время релаксации с увеличением концентрации довольно сильно растет, затем темп роста падает, и время релаксации становится практически равным таковому для блочного полимера. Таким образом, относительно короткие макромолекулы влияют на релаксацию длинных цепей только в том случае, если их концентрация велика и, по-видимому, достаточна, чтобы разрушить сетку зацеплений длинных макромолекул. Действительно, влияние коротких цепей на разрушение трубки в данном случае не может быть существенным, так как по оценкам [31], критериальное соотноше-

ние, определяющее ее стабильность  $\frac{M_s^3}{M_e^2 M_l}$ , в дан-

ном случае больше 100 ( $M_s, M_e, M_l$  – ММ коротких цепей, отрезка цепи между зацеплениями и длинных цепей).

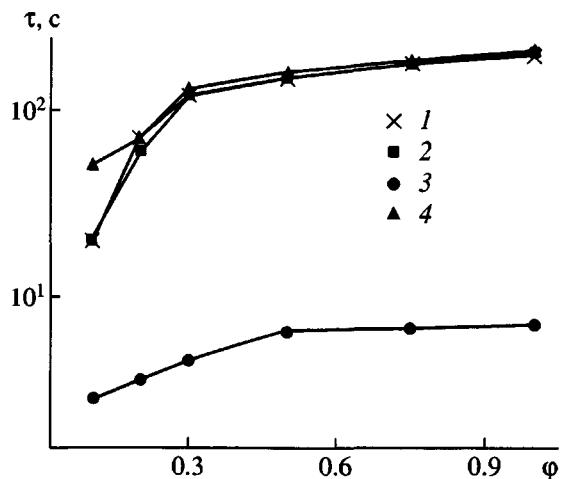


Рис. 1. Зависимость эффективного времени релаксации ориентации длинных цепей в бидисперсной смеси от объемной доли  $\phi$ . ММ полимеров:  $M_s = 5.3 \times 10^4$ ,  $M_m = 1.25 \times 10^5$ ,  $M_l = 3.7 \times 10^5$ . 1 – по данным [30], 2–4 – по данным [37]. 1, 2 –  $M_s + M_l$ , 3 –  $M_s + M_m$ , 4 –  $M_m + M_l$ .

Полученные результаты по релаксации коротких цепей недостаточно воспроизводимы, однако очевидно, что они релаксируют быстрее, чем образец полимера в целом. Согласно оценке по модели рептации [11], время релаксации должно составлять 0.35 с. Однако при содержании длинных цепей 75% оно составляет величину порядка десятков секунд. Кроме того, добавление длинных цепей не должно замедлять релаксацию коротких. Следовательно, возможной причиной является эффект межцепной ориентации или нематическое взаимодействие.

Более детальное изучение релаксации коротких цепей было выполнено в работе [32] методом малоуглового нейтронного рассеяния в сочетании с ИК-дихроизмом. Бидисперсная смесь состояла из ПС с  $M \sim 2 \times 10^6$  и дейтерированных ПС-цепей (20%) с  $M = 1.88 \times 10^5$  и  $2.7 \times 10^4$ . Напомним, что для ПС принято значение  $M_e = 1.8 \times 10^4$ . Эксперимент показал, что релаксация ориентации более высокомолекулярной добавки и матрицы протекает практически одинаково, тогда как низкомолекулярная добавка релаксирует существенно быстрее. Если на ранних стадиях релаксации (время релаксации значительно меньше раузовского времени для коротких цепей) кривые равной интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния имеют эллиптическую форму (что свидетельствует об одинаковой деформации цепных

молекул), то на больших временах эти кривые приобретают ромбовидную, четырехлепестковую форму и на самой поздней стадии – форму крыльев бабочки. Последняя указывает на наличие широкого распределения цепей по конформациям [33]. По мнению авторов [32], это связано с сильной зависимостью скорости релаксации коротких цепей от локальной концентрации зацеплений в пространстве: в областях с повышенной концентрацией релаксация замедлена, в областях с пониженной концентрацией процесс протекает более интенсивно. Однако то обстоятельство, что форма бабочки характерна и для относительно высокомолекулярной добавки ( $\sim 10M_e$ ), заставляет сомневаться в предлагаемом объяснении, поскольку на такой длине цепи влияние распределения зацеплений в пространстве должно нивелироваться за счет усреднения. Скорее, фактором, определяющим ход релаксационного процесса, могут быть флуктуации плотности [34, 35].

В работе [36] методами ИК-дихроизма и ДЛП изучена релаксация ориентации ПБ и полиэтиленпропилена, полученных как блочные сополимеры обычного и дейтерированного образцов. ПБ был двух видов: трехблочник с коротким центральным меченным блоком и двухблочник с коротким концевым меченным блоком. Полиэтиленпропилен представлял собой трехблочник с равными по размеру блоками, причем меченными были концевые блоки. Релаксацию удалось согласовать с предсказаниями рептационной модели релаксации [11], если учесть нематическое взаимодействие с величиной параметра  $\epsilon = 0.45$  для полиэтиленпропилена и 0.4 для ПБ. Ориентация концевого блока подчиняется условию  $\mu_{end}^{coupled} = (1 - \epsilon)\mu_{end} + \epsilon\mu$ , где  $\mu$  – средняя ориентация образца. Для центрального блока это выражение имеет аналогичный вид.

Методом ИК-дихроизма и ДЛП в работе [37] изучена релаксация ориентации в бидисперсных смесях полиэтиленпропилена, состоящих из полимеров с  $M_s = 5.3 \times 10^4$ ,  $M_m = 1.25 \times 10^5$ ,  $M_l = 3.7 \times 10^5$ .

Эффективное наибольшее время релаксации длинных цепей зависит от состава системы (рис. 1). Следует отметить, что полученные результаты для системы короткие + длинные цепи практически совпадают с тем, что было найдено в работе

[30]. Качественный ход кривых и для других составов также полностью аналогичен.

И в данном случае критерий  $\frac{M_s^3}{M_e^2 M_l} > 124$ , так

что трубка, согласно теории, в этих условиях не должна распадаться под действием коротких цепей. По-видимому, причиной такой зависимости является наличие ориентационного взаимодействия. Согласно оценке, величина  $\epsilon = 0.45$ .

В работе [38] методом твердофазного ЯМР  $^{13}\text{C}$  исследовали конформационный порядок в расплаве полиэтилметакрилата со следующими характеристиками:  $M_w = 1.2 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.2$ ,  $T_c = 338$  К; по микроструктуре полимер содержал 11% изотактических, 58% синдиотактических и 31% гетеротактических триад. Кристаллическая фаза отсутствовала.

В стеклообразном состоянии (295 К) наблюдали линию, легко раскладываемую на три пика, которые соответствуют компонентам асимметрического тензора хим. сдвига  $\sigma_{11} = 268$  м.д.,  $\sigma_{22} = 150$  м.д. и  $\sigma_{33} = 113$  м.д. Эта форма становится более симметричной с ростом температуры, однако полной симметрии достигает только при 435 К:  $\sigma_{iso} = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3 = 177$  м.д.

Параметр порядка  $P_2 = \frac{\bar{\sigma}_{||} - \sigma_{iso}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}}$  меняется от

0.67 до нуля при изменении характеристической температуры  $T^* = T/T_c$  от 1.15 до 1.29. В случае ПММА эта величина равна 0.4 и спадает до нуля при  $T^* = 1.20$ . Наблюдаемую асимметрию авторы связывают с движением карбоксильной группы:  $\sigma_{||} = 136$  и  $\sigma_{\perp} = 197$  м.д. Изучение ряда других полимеров ПС [39], ПВА [40] не привело к обнаружению такого анизотропного движения боковых групп.

Зависимость величины коэффициента ориентационного взаимодействия от температуры и химической структуры полимера, по-видимому, указывает на то, что нематическое взаимодействие имеет химическую природу типа диполь-дипольного взаимодействия. Такой ориентационный порядок наследуется полимерной системой в стеклообразном состоянии, как показано для аморфного ПК методом диполь-дипольного взаимодействия  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  [41]: в плотных областях преобладает локальная упаковка сегментов типа

пучков, хотя в целом по образцу ориентация остается хаотической.

Для оценки межцепного упорядочения в ПБ в интервале 224–298 К ( $T_c = 174$  К) в работе [42] использовали метод двухквантового ЯМР  $^1\text{H}$ . Полимер имел соотношение звеньев *транс*, *цик* и 1,2-винильных, равное 50 : 45 : 5. Корреляционную функцию  $C(t/t_e)$  определяли, относя ее к трем парам протонов ( $-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2-\text{CH}$ ,  $\text{CH}=\text{CH}$ ) и варьируя при этом величину  $t/t_e$  на четыре порядка. Величина  $t_e$  менялась вследствие изменения температуры так же, как вязкость, при постоянном значении  $t = 0.5$  мс. Корреляционная функция позволяла определить величину  $S$  – параметр “остаточного” порядка, возникающего вследствие того, что изотропная динамика сегмента ограничивается наличием зацеплений (на временах, больших времени  $\alpha$ -релаксации, но меньших разновременного времени).

В работе были исследованы полимеры с тремя значениями молекулярной массы:  $M_w = ZM_e$ , где  $Z = 4, 11, 76$ .

Результаты измерений параметра остаточного порядка  $S$  для разных пар протонов, сопоставленные с расчетами по RIS (RIS – состояние вращательных изомеров, полученное согласно поворотно-изомерной модели цепи [6]), приведены ниже. В качестве базового значения при вычислении использовали экспериментальные данные  $S(-\text{CH}_2)$  при 224 К.

	$-\text{CH}_2$	$\text{CH}-\text{CH}_2$	$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{D}$
Эксперимент	0.06	0.08	0.13	–	–
Вычислено по RIS	0.06	0.06	0.12	0.24	0.02

Полученные величины примерно на порядок превышают ту анизотропию, которая является следствием наличия зацеплений (для  $\text{C}=\text{C}$  параметр  $S = 0.028$ ). В качестве возможной причины этого авторы рассматривают наличие значительной межмолекулярной ориентационной корреляции. Такой эффект локальной упаковки ведет к усредненной по времени анизотропной конформации на масштабе сегмента цепи.

На важность межмолекулярного взаимодействия в обеспечении ориентационных эффектов указывают результаты, полученные в работе [43], в которой методом ДЛП изучали релаксацию ориентации линейных цепей полистирол-

сульфоната в набухшей сетке полиакриламида. Качественно процесс описывается рептационным механизмом. В частности, в блочном полимере времена релаксации растут приблизительно как куб ММ “пробных” макромолекул. Однако влияние плотности сшивания и степени набухания сетки оказывается гораздо более сильным, чем это требуют теоретические соображения.

Как было показано выше, спектроскопия ЯМР  $^2\text{H}$  оказалась весьма информативным методом для оценки степени ориентационного упорядочения в смесях полимеров с низкомолекулярными агентами [13, 14] и олигомерами [20–22]. Этим методом при анализе эластомеров [44–49] также обнаружено явление ориентационного упорядочения. В основном это были сшитые и несшитые ПДМС-системы, в том числе, наполненные аэросилом [45]. В последнем случае отмечено наличие дополнительной сегментальной ориентации в приповерхностных слоях. При этом времена жизни ориентационных агрегатов сегментов составляют 0.3 с [46].

Локальный ориентационный порядок в сшитом ПБ оценен методом спектроскопии ЯМР  $^2\text{H}$  [49]. Показано, что вариация степени сшивания ( $M_c$  меняли от  $7.5 \times 10^3$  до  $3.2 \times 10^3$ ) не оказывается на ориентационном поведении сегментов цепей при деформации сетчатого полимера. Авторы полагают, что это может быть связано с тем, что ММ участка цепи между зацеплениями  $M_e = 1.7 \times 10^3$ , так что эффективная густота сетки меняется слабо.

Вместе с тем, как показано [30, 32, 36, 42], зацепления не являются существенным фактором для ориентационного упорядочения полимерных сегментов.

Экспериментальных данных, свидетельствующих прямо или косвенно о наличии ориентационного взаимодействия в полимерных системах, безусловно, значительно больше, чем рассмотрено в данной статье. Так, в последнее время для оценки процессов ориентации и кристаллизации в эластомерах используют синхротронное рентгеновское излучение [50–52]. Благодаря исключительно высокой интенсивности пучка дифракционную картину удается получать за короткие времена (время экспозиции ~30 с) непосредственно в процессе деформирования–релаксации по ходу кривой напряжение–деформация. Исследования (длина волны 1.37 Å) показали, что как в натуральной

резине [50–52], так и в сшитом полизопрене [52] даже при высоких степенях вытяжки (500–600%) более 60% цепей представляют собой неориентированные клубки, примерно 20% закристаллизованы и около 5% находятся в аморфном ориентированном состоянии.

Уже из этого краткого обзора ясно, что ориентационное взаимодействие в полимерных системах является достаточно общим явлением. По-видимому, наличие ориентационного упорядочения на сегментальном уровне следует рассматривать как одно из характерных свойств высокомолекулярных соединений.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Экспериментальное обнаружение такого явления не могло не вызвать попытки осмыслить его теоретически. Существовавший к тому времени подход [53] трактовал явление упорядочения (с последующей кристаллизацией) эластомеров в процессе вытяжки. Для объяснения эффекта было введено представление об энтропии упаковки  $S_p$ , величина которой зависит от степени ориентации. Ее возникновение обусловлено тем, что при достаточно плотной упаковке при учете исключенного объема цепи, в пространстве стерически мешая друг другу, понижают число способов, которыми они могут быть упакованы.

С использованием решеточной модели было получено выражение для энтропии упаковки

$$\frac{S_p}{k(N_0 + rN_r)} = -V_0 \ln V_0 - \frac{1}{r} \ln \left( \frac{V_r}{r} \right) + \\ + \sum_{i=1}^{Z/2} \left\{ \left[ 1 - (r-1) \frac{V_r \alpha_i}{r} \right] \ln \left[ 1 - (r-1) \frac{V_r \alpha_i}{r} \right] \right\}$$

Здесь  $N_0$  – число соседствующих с данной вакансиями мест,  $N_r$  – число цепей со степенью полимеризации  $r$ ,  $V_0$  и  $V_r$  – объемные доли растворителя и полимера,  $\alpha_i$  – доля связей, лежащих в  $i$ -м направлении,  $Z/2$  – число разрешенных ориентаций. Так, если  $Z/2 = 3$ , то для изотропного варианта  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1/3$ , энтропия минимальна; при вытяжке (вследствие анизотропии) одно из направлений становится преимущественным, скажем,  $\alpha_1$  растет, энтропия увеличивается и достигает нуля при  $\alpha_1 = 1$ . С повышением концентрации полиме-

ра кривые  $S_p(\alpha_1)$  лежат во все более отрицательной области значений, т.е. случайная конформация цепи становится все более невыгодной. Рост  $S_p$  при ориентации цепей происходит тем интенсивнее, чем выше их концентрация. Следовательно, благодаря этому увеличивается общая энтропия. Таким образом, в процессе вытяжки полимера реализуется самопроизвольный процесс ориентации цепи. Естественно, что упорядочение цепи приводит к уменьшению конфигурационной энтропии, так что суммарная энтропия все же падает. Поэтому 100%-ная ориентация гибкоцепных олигомера и полимера недостижима (если, конечно, нет дополнительных вкладов в термодинамику системы типа энталпии кристаллизации). Уточнение модели [54] привело к выводу, что с повышением жесткости цепи величина коэффициента ориентационного взаимодействия  $\epsilon$  увеличивается.

Очевидно, что этих модельных представлений недостаточно, чтобы стала ясной физическая картина локального упорядочения. Тем не менее, в работах [53, 54] подчеркнуто важное обстоятельство: роль исключенного объема и упаковки в обеспечении ориентационной упорядоченности цепей, причем никакого дополнительного взаимодействия как будто не требуется.

Несколько позднее была развита теория [55], не использующая решеточную модель, но непосредственно учитывающая эффект нематического взаимодействия.

Если  $i$  – номер звена цепи между зацеплениями,  $\mathbf{u}_i$  – единичный вектор, параллельный этому звену, то тензор параметра ориентационного порядка

$$q_{i\alpha\beta} = \left\langle u_{i\alpha} u_{i\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right\rangle = \\ = \frac{3r^2}{5n^2 b^2} \left( \mathbf{v}_\alpha \mathbf{v}_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) + \epsilon \bar{q}_{\alpha\beta},$$

где  $\mathbf{v}$  – вектор, соединяющий узлы зацеплений,  $\bar{q}_{\alpha\beta}$  – усредненный по всем звеньям тензор, а  $\epsilon$ , как и выше, коэффициент, характеризующий величину энергии нематического взаимодействия.

Таким образом, два члена определяют ориентацию звена: первый – “сеточный”, второй – нематический. Дальнейшие операции усреднения

приводят к соотношению, связывающему параметры ориентационного порядка “примитивной” цепи  $S_{\alpha\beta}(t)$  и сегмента “пробной” цепи  $Q_{\alpha\beta}(t)$ :

$$Q_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{1-\varepsilon} S_{\alpha\beta}(t) \quad (4)$$

( $S_{\alpha\beta}(t)$  пропорциональна величине ДЛП,  $Q_{\alpha\beta}(t)$  – напряжению).

Развитая теория смогла качественно объяснить закономерности релаксации ориентации цепей в бидисперсной системе [36], однако вопрос о происхождении собственно нематического взаимодействия остался открытым.

Такое положение вещей вызвало необходимость исследовать проблемы упаковки макромолекул методами компьютерного моделирования.

Методом Монте-Карло изучали локальную упаковку аморфных полимеров [56] на алмазной решетке, которая предполагает наличие двух *гом*-изомеров и одного *транс*-изомера. Необходимым условием существования локально организованных доменов, как считают авторы, является наличие локальной жесткости, определяемой энергетическим преимуществом последнего изомера. Таким образом, было принято, что вероятность *транс*-состояния  $\omega_t = 1$ , а вероятность *гом*-состояния зависит от температуры:  $\omega_g = \exp(-\varepsilon_g/k_B T) = \exp(-1/T^*)$ , где  $T^*$  – приведенная температура. Далее предположено, что энергия притяжения соседних несвязанных звеньев в ближнем окружении  $\varepsilon_a$  пропорциональна  $\varepsilon_g$ :  $\varepsilon_a = -A\varepsilon_g$ .

Были изучены цепи длиной 12, 24, 48 и 96 звеньев при плотности упаковки  $\phi = 0.5$  и 0.75.

В работе искали ответы на следующие вопросы.

Каковы необходимые условия возникновения локального упорядочения цепей, т.е. возникновения домена?

При их выполнении, каковы размеры домена?

Может ли наличие энергии притяжения сделать домен более определенным?

Может ли система при наличии таких доменов быть в целом неупорядоченной?

По-видимому, отсутствие ориентационной корреляции между различными фрагментами цепи, входящими в разные домены, есть существенное условие разупорядочения системы в целом.

В качестве основных параметров системы рассмотрены две величины: параметр порядка  $P_2$  и радиальная функция распределения центров масс цепей  $g(r)$ .

Если  $\mathbf{h}_i$  и  $\mathbf{h}_j$  – радиус-векторы длины соответствующих субцепей, принадлежащих одной и той же цепи, то их взаимную ориентацию определяет параметр  $\cos(\theta_{ij}) = (\mathbf{h}_i \cdot \mathbf{h}_j) / (|\mathbf{h}_i| |\mathbf{h}_j|)$ , а степень упорядочения определяет полином Лежандра  $P_2(2)$ . Радиальная функция распределения центра масс субцепей

$$g(r) = \omega(r)/V_r$$

Здесь  $\omega(r)$  – вероятность того, что центры масс субцепей  $i$  и  $j$  разделяют расстояние  $r$ ,  $V_r = \frac{4\pi}{3} ((r + \Delta r/2)^3 - (r - \Delta r/2)^3)$ , где  $\Delta r$  – шаг решетки.

Было показано, что радиальная функция распределения субцепей длиной 3, 7, 11 монотонно повышается с величиной  $r_{ij}$ , достигая единицы к значению  $r_{ij} \sim 6$  при условии, что  $1/T^* = 0$ , коэффициент упаковки 0.75,  $\varepsilon_a = 0$ . При более низкой температуре  $T^* = 0.625$  величина  $g(r)$  резко растет, начиная с  $r = 1.5$ , достигая значения  $\sim 0.7$  при  $r = 2$ , и далее монотонно увеличивается. В первом случае  $P_2 = 0$ , начиная со значения  $r \approx 3$ , во втором – растет до  $P_2 \approx 0.3$  при  $r \approx 2.5$  и далее спадает до нуля. Величина  $P_2 = 1$  при  $T^* < 0.4$ , затем резко спадает и после  $T^* \approx 0.65$  выходит на плато со значением 0.2 для субцепи длиной 3 и  $\sim 0$  для субцепи длиной 11. Максимум на кривой  $P_2(r_{ij})$  увеличивается с ростом  $\varepsilon_a$  и величины упаковки и падает с ростом  $T^*$ , т.е. повышением температуры.

Во всех рассмотренных случаях коэффициент набухания цепи практически слабо отличается от единицы, а именно,  $\cos(\theta_{ij})$  падает почти экспоненциально с ростом величины  $(j-i)$ , т.е. по мере удаления выделенных субцепей друг от друга вдоль цепи.

Таким образом, наличие локальной жесткости является минимальным требованием для проявления локального порядка: абсолютно гибкие цепи не проявляют локальной ориентационной кор-

реляции. Полужесткие цепи образуют размытые домены, определенные только в статистическом смысле, динамически флуктуирующие структуры. Они становятся более определенными (при данной жесткости) с увеличением межцепного притяжения и плотности системы. Это означает, что образование доменов – кооперативный процесс.

Таким образом, на поставленные вопросы авторы получили достаточно определенные ответы.

В работе [57] для изучения явления ориентации связей модельной цепи “бусина–пружина” в расплаве “зацепленного” полимера под действием одноосного растяжения был использован метод молекулярной динамики [58].

Решали уравнения движения с потенциалом Леннарда–Джонса “6–12”, обрезанным при  $r_c \leq 2^{1/6}\sigma$  и сильным отталкивающим потенциалом, который действует только между мономерами, связанными в цепь. Для контроля температуры и стабилизации систем были также введены коэффициент трения  $\Gamma$  и член ланжевеновского шума  $W$ , связанные между собой через флюктуационно–диссипативную теорему. Температура и плотность фиксированы при  $k_B T/\epsilon = 1$  и  $\rho\sigma^3 = 0.85$ . Эта температура существенно превышает  $T_c$  при такой плотности.

Согласно работе [58], для такой системы персистентная длина  $l_p = C_\infty^{1/2} = 1.32$ , а длина цепи между зацеплениями  $N_e = 35$ . Средняя длина связи  $l = 0.97\sigma$ . Максимальная длина не превышала величину  $1.2\sigma$ . Это означает, что цепи не пересекались.

Была исследована бинарная система, состоящая из одной длинной цепи (“хозяин”, индекс  $h$ ), состоящей из 5000 звеньев, и коротких (“гости”, индекс  $g$ ) – из 5, 10 и 25 звеньев. После достижения равновесия систему растягивали. Для каждой связи находили параметр порядка, определяемый

как второй полином Лежандра:  $q_{zz} = \frac{3}{2}(\cos^2\theta - 1/3)$ , где  $\theta$  – угол, который образует связь по отношению к оси деформации. При временах, существенно превышающих максимальное раузовское

время, определяли параметр нематического взаимодействия  $\epsilon$

$$\epsilon = \frac{\langle q_{zz} \rangle_g}{\Phi_h \langle q_{zz} \rangle_h + \Phi_g \langle q_{zz} \rangle_g} = \frac{\langle q_{zz} \rangle_g}{\langle q_{zz} \rangle_h},$$

где  $\Phi$  – объемная доля соответствующих цепей.

Исследование показало, что  $\epsilon = 0.28$ –0.29 для всех значений длины и степеней вытяжки. Характерно, что в обсуждаемой работе не предполагалось наличие какого-либо специфического взаимодействия, отличного от обычного межмолекулярного, определяемого в данном случае потенциалом “6–12”. Таким образом, при учете эффекта исключенного объема и определенной жесткости (персистентная длина больше единицы) ориентационное упорядочение в полимерной системе возникает автоматически.

В работе [59] методом Монте–Карло моделировали эксперименты по упорядочению низкомолекулярных соединений в растянутой сетке, что отражается на форме частотного спектра ЯМР  $^2\text{H}$   $S(\omega)$ : как было показано экспериментально [60, 61] и теоретически [62], в локально анизотропной системе наблюдается расщепление спектральной линии. При этом природа явления связана с проявлением обычного короткомасштабного межмолекулярного взаимодействия и возникающего вследствие этого анизотропного экранирующего эффекта [62].

На кубической решетке растягивали полимерную сетку (степень упаковки 0.7), которая содержала свободные сегменты, объемная доля которых лежала в интервале 0.0005–0.001. Последние двигались в 10 раз быстрее, чем сегменты цепей.

В предположении быстрого движения частотный спектр

$$S(\omega) \approx \rho(\Delta) + \rho(-\Delta)$$

$$\Delta \equiv \sqrt{\left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)},$$

где черта означает усреднение по времени.

Было показано, что если не учитывать межцепное взаимодействие, обусловленное наличием исключенного объема, то в растянутой системе  $\Delta = 0$ . При учете исключенного объема  $\Delta \neq 0$  и, следовательно, возникает расщепление.

Для свободного сегмента

$$\Delta_f = \frac{\kappa v}{1 - \kappa v} \frac{\lambda^2 - \lambda^{-1}}{2N},$$

где  $\kappa$  – префактор порядка 2/3,  $v$  – параметр локального взаимодействия,  $\lambda$  – степень растяжения,  $N$  – длина цепи сетки.

Таким образом, результаты моделирования полностью подтвердили выводы теории [62].

Весьма эффективным методом компьютерного моделирования полимерных систем является модель флюктуирующих звеньев [63]. Являясь по сути вариантом решеточных методов Монте-Карло, эта модель не привязывает конформацию цепи к параметрам решетки, поэтому моделируемая таким способом цепь более реалистична. В то же время в отличие от методов молекулярной динамики такой подход позволяет исследовать процессы на больших временах. Именно этот метод моделирования использовали в работе [64] для изучения ориентации цепей в сетчатых полимерах. Особое внимание в работе было обращено на характер ориентации сегментов и сопоставление с экспериментальными данными по ЯМР  $^2\text{H}$ .

Результаты исследования подтвердили важную роль эффекта исключенного объема и упаковки макромолекул в механизме ориентационной релаксации, поскольку в его отсутствие не наблюдается расщепления линии ЯМР-спектра. Роль топологических узлов (зашелений) также оказалась несущественной, поскольку при учете исключенного объема на процессе релаксации никак не сказывалось, принималась или нет во внимание взаимная проницаемость цепей. Характерно, что исходная форма спектральной кривой унимодальна. Расщепление спектра проявляется в ходе процесса релаксации ориентации и усиливается со временем. Этот факт с очевидностью указывает на то, что взаимная ориентация на сегментальном уровне не является прямым следствием ориентации цепей, тем более, что состояние концевых сегментов (рассмотрены варианты, когда оба конца цепи присоединены к узлам сетки, один конец или оба свободны) на кинетику ориентационной релаксации серединных сегментов не влияет.

Кинетику релаксации ориентации описывали при помощи автокорреляционной функции  $C(t)$  для каждого из сегментов цепей:

$$C(t) = \langle P_2[\cos \theta(t + t')]P_2[\cos \theta(t')]\rangle - \langle P_2[\cos \theta]\rangle^2 \quad (5)$$

Было показано, что кинетика процесса описывается “растянутой” экспоненциальной функцией

$$C(t) = A \exp\{-(t/\tau)^m\} \quad (6)$$

При этом как  $\tau$ , так и  $m$  различны для разных сегментов: наибольшие значения для сегментов, ближайших к фиксированным концам цепей сетки, наименьшее  $\tau$  и наименьшее  $m$  – для концевых сегментов “подвешенных” и свободных цепей, промежуточные значения – для сегментов в середине цепей, причем безразлично, свободные они или это цепи сетки.

Для оценки эффекта упаковки на ориентацию макромолекул в работе [65] методом Монте-Карло изучали конформацию цепей, состоящих из свободносочлененных шаров, в решетке ориентированных цилиндров. Оказалось, что функция  $\phi$ , характеризующая длину цепи

$$\phi = \frac{1}{2} \left\{ 3 \frac{\langle R_z^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle} - 1 \right\},$$

где  $\langle R^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle$ , является слабой функцией концентрации цепей (коэффициента упаковки):  $\phi$  возрастает от 0.266 до 0.323 при изменении величины коэффициента упаковки цепей от 0.0024 до 0.097. Гораздо сильнее  $\phi$  зависит от концентрации цилиндров (их удаленности друг от друга): от 0.042 до 0.654 при изменении отношения этого расстояния к диаметру шара от 6.7 до 2. Все это относится к достаточно коротким цепям (50 сегментов). Для очень длинных цепей (2000) в области разбавленных “растворов” (коэффициент упаковки менее 0.001) такого эффекта не обнаружено, хотя при более высокой концентрации ориентированность цепей вдоль оси цилиндров также наблюдается. Вместе с тем на картине рассеяния проявления этих эффектов обнаружить не удалось.

В работе [66] особое внимание было обращено на роль жесткости цепи. Методом молекулярной

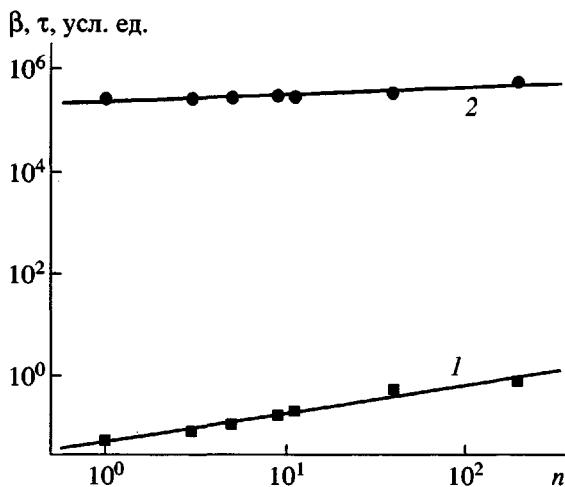


Рис. 2. Зависимость констант уравнения (7)  $\beta$  (1) и  $\tau$  (2) от числа звеньев в сегменте [66].

динамики была изучена релаксация ориентации цепей размером 5–1000 звеньев с персистентной длиной  $l = 1.4\text{--}5$ . Плотность системы 0.85. Результаты приведены ниже.

$l$	1.0	1.4	3	5
$N_e$	32	15	8	6
$\tau$	1800	1300	1300	—

Было показано, что увеличение длины и жесткости цепи замедляет процесс релаксации. Для всех систем релаксационная функция состоит из двух различных частей. Первая (малые времена) описывается степенным законом, причем интервал времени для этого участка тем меньше, чем короче цепь и чем выше ее гибкость. Второй участок – экспоненциальный спад параметра порядка. По-видимому, первый участок определяется локальной динамикой, второй – релаксацией больших сегментов или, в крайнем случае, ротационной диффузией всей цепи. Эффективное время релаксации  $\tau$  на втором участке растет с длиной цепи  $N$  и жесткостью. Отметим, что увеличение жесткости приводит к уменьшению длины цепи между зацеплениями  $N_e$ .

Разориентация сегментов разной длины  $d$  на больших временах описывается экспоненциальным законом

$$C(t) = \beta \exp\{-t/\tau\} \quad (7)$$

Полученные параметры процесса релаксации для цепи в 200 звеньев и жесткостью 5 даны на

рис. 2. Как видно, время релаксации слабо растет с длиной сегмента, которая влияет в гораздо более сильной степени на величину предэкспоненциального множителя. Поскольку формула (7) получена путем экстраполяции кинетической кривой, величина  $\beta$  отражает ту долю релаксационного процесса, за которую ответственны высокочастотные движения. Таким образом, чем больше размер сегмента, тем быстрее он теряет корреляцию за счет мелкомасштабного движения. Отметим, что под величиной сегмента  $d$  здесь имели в виду длину вектора, соединяющего звенья под номерами  $i$  и  $i + d$ , усредненного по всем  $i$ .

Теория рептации предсказывает [11] линейный рост величины  $\beta$  с увеличением жесткости цепи. Полученная в работе слабая зависимость свидетельствует о том, что жесткость является не единственным фактором, определяющим процесс ориентационной релаксации.

### О ВОЗМОЖНОЙ ПРИРОДЕ УЗЛОВ ФИЗИЧЕСКОЙ СЕТКИ

Вся сумма рассмотренных выше данных свидетельствует о том, что концентрированные полимерные системы весьма неоднородны по распределению плотности и взаимной ориентации звеньев на сегментальном масштабе. Очевидно, что эти два свойства тесно связаны. Чем выше ориентация, тем становится возможной большая степень упаковки. Высокая плотность системы – это условие реализации ориентационного упорядочения. Так, в работах по отжигу тонких пленок эпоксидных полимеров [35, 67] было показано, что рост плотности приповерхностных слоев в микрометровом диапазоне толщины сопровождается увеличением степени ориентации. Поэтому естественно ожидать, что высокоплотные флюктуации должны быть одновременно ориентационно организованными, являться своего рода зародышами нематической ЖК-фазы. Естественным образом, следствием этого будут высокие времена жизни таких образований, т.е. их можно рассматривать как узлы физической сетки [68]. Ниже приведены некоторые примеры, свидетельствующие в пользу высказанного представления.

Флюктуационная неоднородность была зафиксирована [69] методами статического и динамиче-

ского светорассеяния в блочном полиметил-*n*-толуилсилоксане при температурах вплоть до 90°C ( $T_c = -17^\circ\text{C}$ ). При более высоких температурах этими методами не удалось обнаружить какую-либо гетерогенность. Размеры кластеров варьируют от ~150 до ~300 нм, а времена их жизни – от  $\sim 10^4$  до  $\sim 10^5$  с при изменении температуры от 30 до 85°C. Закаливание бесструктурной системы от 120°C ведет при более низких температурах к самопроизвольному структурированию, причем характерные времена формирования флюктуаций плотности лежат в интервале  $\sim 50$  с (85°C)... $\sim 2000$  с (30°C). Таким образом, обнаруженные в работе флюктуации плотности по своей природе динамически нестабильны, но равновесны.

Структурные образования приблизительно такого же размера (~115 нм) обнаружили [70] в концентрированных растворах ПС в бензоле, причем было показано, что именно эти кластеры (а не зацепления!) определяют динамические свойства систем. Времена их жизни порядка 0.1 с. Приведенные данные хорошо согласуются с результатами работ [71, 72], в которых импульсным методом ЯМР изучали концентрированные растворы ПС в толуоле.

С использованием метода диэлектрической релаксационной спектроскопии было показано [73, 74], что концентрированные растворы ПВА и поливинилкетонаата весьма неоднородны при температурах, существенно превышающих температуру стеклования. Корреляционная длина кластеров слабо зависит от температуры, типа полимера и растворителя (толуол и 1-метилнафталин) и составляет величину  $\sim 1$  нм. В случае ПВА фактором, влияющим на однородность полимерной системы, оказалась концентрация раствора. При изменении концентрации полимера от блока до 30% ширина распределения кластеров по концентрации меняется почти на порядок (в предположении гауссового распределения). Ширину распределения системы по временам релаксации авторы напрямую связывают именно с природой кластеров.

Как показано в работе [75], динамические свойства одного из типов кластеров, найденного методом ЯМР в расплаве ПЭО (наряду с двумя другими, более подвижными), характеризуются примерно тем же временем (0.15 с), что и в работе

[70]. Авторы считают, что это существенно меньше тех величин, которые следуют из реологических измерений (порядка 2 с).

Подтверждением таких выводов служат результаты работы [76], в которой при изучении расплава ПЭО неразрушающим методом динамического светорассеяния фотонно-корреляционной спектроскопии было показано, что можно различить два медленных релаксационных процесса. Более быстрый авторы связывают с наличием кластерной структуры, тогда как второй, более медленный, по их мнению, обусловлен перестройкой структуры сетки физических связей.

В обзоре [77] суммированы результаты исследований по структурной неоднородности сетчатых полимеров. Показано, что основной причиной этого является наличие долгоживущих флюктуаций плотности в исходной (до проведения реакций сшивания) полимерной системе.

Структурную однородность ряда гибкоцепных полимеров (линейных и сшитых каучуков СКН, СКД, линейного ПДМС, полиуретанов с различной степенью сшивания) исследовали [78] методами ЭПР с помощью стабильных нитроксильных радикалов-зондов и импульсными методиками ЯМР. В области выше температуры стеклования на 30–70°C, было зафиксировано наличие микрогетерогенности с характерными размерами порядка 0.1 нм и временем жизни, превышающим 1 мс. Стабильные нитроксильные радикалы были использованы [79–81] для оценки характера распределения свободного объема в полимерных системах, т.е., по существу, той же флюктуационной неоднородности.

Хорошо установленным фактом является то, что микрогетерогенная структура стеклообразных веществ наследуется из жидкого состояния [82–84]. При этом в интервале температур  $T_c$ – $1.2T_c$  (т.е. на 50°C и более выше температуры стеклования) в значительной степени развита флюктуационная неоднородность даже простых жидкостей. По крайней мере, для указанной температурной области предполагается [34, 85, 86], что структуру жидкости можно представить как двухфазную систему, состоящую из “жидкоподобных” и “твердоподобных” образований. В жидкости первые образуют непрерывную матрицу, в которую вкраплены вторые, содержащие как минимум 10–15 молекул.

Корреляционная длина “твёрдоподобных” флюктуаций составляет 20–200 нм, а времена релаксации в  $10^4$ – $10^7$  раз выше, чем для  $\alpha$ -перехода при данной температуре [87].

Такая структура жидкости обеспечивает минимальное значение энтропии [87, 88], т.е. является вполне равновесной. Термодинамику систем в этой переходной области температур и процесс стеклования описывает теория спаренных мод [89].

Однако, как было показано выше, и при более высоких температурах, чем  $T = 1.2T_c$ , для полимерных систем характерно наличие долгоживущих флюктуаций плотности. В результате возникает широкий спектр времен релаксации. Так, в работе [3] использована агрегативная модель жидкости для объяснения релаксации полимеров: распределение по временам обусловлено распределением агрегатов по размерам. Структурное происхождение сверхмедленной динамики релаксационных процессов описано в работе [90].

Согласно работе [91], в области плато высокоЭластичности на спектрах внутреннего трения в низкочастотной области появляется несколько пиков потерь ( $\lambda$ -переходы, по терминологии Г.М. Бартенева). Предполагается, что за  $\lambda$ -релаксацию ответственны некоторые агрегатные структуры с характерным временем порядка нескольких секунд [90]. Этим структурным образованиям приписываю нематическое строение [92].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ многочисленных экспериментальных данных и компьютерных расчетов показывает, что межсегментальное взаимодействие нематического типа присуще полимерным системам в широком температурном диапазоне. По-видимому, картина пачечного строения полимеров, которую предлагал В.А. Каргин, была хотя и преувеличено, но все же не слишком далекой от истины: более или менее упорядоченные пачки существуют, но на масштабе сегмента, а не цепи. Поэтому в целом хаотически организованная цепь может проходить через достаточно большое число нематически организованных, хотя долгоживущих, но нестабильных структур, концентрация, средние характеристики, размеры, плотность, параметр порядка которых могут являться

равновесными величинами. Безусловно, необходимо учитывать, что равновесие в полимерных системах устанавливается достаточно долго и трудно, причем по разным характеристикам времена установления равновесия могут различаться весьма существенно. Многочисленные примеры приведены в монографии [27].

Очевидно, что фактор сегментального нематического взаимодействия должен учитываться, во-первых, при формулировке термодинамической теории состояния полимерных систем – концентрированных растворов и в блоке. Возможно, для решения поставленной задачи могли бы быть использованы идеи теории взаимодействующих мод [89]. Во-вторых, релаксационное поведение полимеров необходимо рассматривать, имея в виду наличие физической сетки, узлами которой служат долгоживущие высокоплотные флюктуации. Именно эта физическая идея лежит в основе теории взаимодействующих мод [93, 94], альтернативной механизмам рептационной динамики. Одним из основных ее постулатов является наличие временной и пространственной корреляции межмолекулярного взаимодействия, обусловленного наличием исключенного объема.

Надо отметить, имеется и иная точка зрения [12, 95, 96]: кластерные образования наноразмерного масштаба хотя и существуют, но их нельзя рассматривать в качестве узлов физической сетки, так что они не влияют на медленные релаксационные процессы. Не вдаваясь в дискуссию по этому поводу, заметим только, что образование и разрушение таких кластеров означает дополнительные тепловые потери и, следовательно, возможное локального (для данного сегмента) повышенного коэффициента трения. А это, как показано для цепи Рауза [97, 98], существенно исказяет релаксационный спектр и, значит, должно сказываться на всех релаксационных свойствах полимерного материала.

В заключение еще раз подчеркнем, что, по-видимому, кластеры нематической природы образуются отнюдь не благодаря наличию какого-то специфического межмолекулярного взаимодействия. Основной причиной пачечной организации сегментов являются естественные свойства высокомолекулярных веществ: анизотропия сегмента и ограниченность пространства, в котором может

быть расположена полимерная цепь вследствие эффекта исключенного объема.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. *Физика полимеров*. Л.: Химия, 1990.
2. Kolinski A., Skolnick J., Yaris R. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 10. P. 2550.
3. Kilian H.G., Oppermann W., Zink B., Marti O. // *Comp. Theor. Polym. Sci.* 1998. V. 8. № 1–2. P. 99.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. *Краткие очерки по физико-химии полимеров*. М.: Химия, 1967.
5. Kargin V.A., Kitajgorodskij A.I., Slonimskij G.L. // *Kolloid. Z. Z. Polymer*. 1957. B. 19. S. 191.
6. Волькенштейн М.В. *Конфигурационная статистика полимерных цепей*. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
7. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
8. Higgins J.S., Benoit H.C. *Polymers and Neutron Scattering*. Oxford: Clarendon Press, 1994.
9. Bueche F. *Physical Properties of Polymers*. New York; London: Interscience Publ., 1962.
10. Graessley W.W. // *Adv. Polym. Sci.* 1974. V. 16. P. 3.
11. Дор М., Эдвардс С. *Динамическая теория полимеров*. М.: Мир, 1998.
12. Watanabe H. // *Progr. Polym. Sci.* 1999. V. 24. № 9. P. 1253.
13. Deloche B., Samulski E.T. // *Macromolecules*. 1981. V. 14. № 3. P. 575.
14. Torumi H., Deloche B., Herz J., Samulski E.T. // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 2. P. 304.
15. Thulstrup E.W., Michl J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 21. P. 5594.
16. Schmidt P., Schneider R., Jacobi M.M. // *Makromol. Chem.* 1983. B. 184. № 10. S. 2075.
17. Ermann B., Jarry J.-P., Monnerie L. // *Polymer*. 1987. V. 28. № 4. P. 727.
18. Queslet J.-P., Ermann B., Monnerie L. // *Polymer*. 1988. V. 29. № 10. P. 1818.
19. Ариништейн А.Э. // Матер. VIII Междунар. конф. "Олигомеры-2002". Черноголовка, 2002.
20. Gronski W., Stadler R., Jacobi M.M. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № 4. P. 741.
21. Jacobi M.M., Stadler R., Gronski W. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 2. P. 288.
22. Jacobi M.M., Abetz V., Stadler R., Gronski W. // *Polymer*. 1996. V. 37. № 9. P. 1669.
23. Sotta P., Deloche B., Herz J., Lapp A., Durand D., Rabadeux J.-C. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 11. P. 2769.
24. Sotta P., Deloche B., Herz J. // *Polymer*. 1988. V. 29. № 7. P. 1171.
25. Tassin J.F., Baschwitz A., Moise J.Y., Monnerie L. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 6. P. 1879.
26. Ylitalo C.M., Zavada J.A., Fuller G.G., Abetz V., Stadler R. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 14. P. 2949.
27. Межиковский С.М. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров*. М.: Наука, 1998.
28. Tassin J.F., Monnerie L. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 8. P. 1846.
29. Tassin J.F., Monnerie L., Fetter L.J. // *Macromolecules*. 1988. V. 21. № 8. P. 2404.
30. Kornfield J.A., Fuller G.G., Pearson D.S. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 3. P. 1334.
31. Doi M., Graessley W.W., Hefland E., Pearson D.S. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 8. P. 1900.
32. Hayes C., Bokobza L., Boue F., Mendes E., Monnerie L. // *Macromolecules*. 1996. V. 29. № 14. P. 5036.
33. Bastide J., Boue F., Mendes E., Zielinski F., Buzier M., Lartigue C., Oeser R., Lindner P. // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1993. V. 91. P. 105.
34. Leheny R.L., Menon N., Nagel S.R., Price D.L., Suzuki K., Thiagarajan P. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105. № 17. P. 7783.
35. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. *Стеклование полимеров*. Л.: Химия, 1987.
36. Ylitalo C.M., Fuller G.G., Abetz V., Stadler R., Pearson D.S. // *Rheol. Acta*. 1990. V. 29. № 6. P. 543.
37. Ylitalo C.M., Kornfield J.A., Fuller G.G., Pearson D.S. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 3. P. 749.
38. Kulik A.S., Radloff D., Spiess H.W. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 11. P. 3111.
39. Spiess H.W. // *Colloid Polym. Sci.* 1983. V. 261. № 3. P. 193.
40. Schmidt-Rohr K., Spiess H.W. // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. № 23. P. 3020.
41. Klug Ch.A., Zhu W., Tasaki K., Schaefer J. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 6. P. 1734.

42. *Graf R., Heuer A., Spiess H.W.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 26. P. 5738.
43. *Wentzel D., Opperman W.* // Colloid Polym. Sci. 1997. V. 275. № 3. P. 205.
44. *Deloche B., Dubault A., Durand D.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1992. V. 30. № 12. P. 1419.
45. *Litvinov V., Spiess H.W.* // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 5. S. 1181.
46. *Sotta P., Deloche B.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. № 6. P. 4591.
47. *Klinkenberg M., Bluemler P., Bluemich B.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 1038.
48. *Sotta P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 12. P. 3872.
49. *Menge H., Ekanayake P., Ries M.E., Brereton M.G., Findeisen M.* // Polym. Bull. 1999. V. 43. № 4–5. P. 371.
50. *Murakami S., Senoo K., Toki S., Kohjiya S.* // Polymer. 2002. V. 43. № 7. P. 2117.
51. *Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S., Murakami S., Senoo K., Kohjiya S.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 17. P. 6578.
52. *Toki S., Sics I., Ran S., Liu L., Hsiao B.S.* // Polymer. 2003. V. 44. № 19. P. 6003.
53. *DiMarzio E.A.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 6. P. 1563.
54. *Erman B., Bahar I., Kloczkowski A., Mark J.E.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 26. P. 5355.
55. *Doi M., Pearson D., Kornfield J., Fuller J.* // Macromolecules. 1989. V. 22. № 3. P. 1488.
56. *Kolinski A., Skolnick J., Yaris R.* // Macromolecules. 1986. V. 19. № 10. P. 2550.
57. *Baljon A.R., Grest G.S., Witten T.A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 1835.
58. *Kremer K., Grest G.S.* // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 8. P. 5057.
59. *Sotta P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 23. P. 8417.
60. *Depner M., Deloshe B., Sotta P.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 5192.
61. *Samulski E.T.* // Polymer. 1985. V. 26. № 1. P. 177.
62. *Brereton M.G.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 5. P. 1152.
63. *Baschnagel J., Binder K., Doruker P., Gusev A.A., Hahn O., Kremer K., Mattice W.L., Muller-Plathe F., Murat M., Paul W., Santos S., Suter U.W., Tries V.* // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 152. P. 41.
64. *Yong C.W., Higgs P.G.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 15. P. 5062.
65. *Haslam A.J., Jackson G.J., McLeish T.C.B.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 21. P. 7289.
66. *Faller R., Muller-Plathe F., Heuer A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 17. P. 6602.
67. *Богданова Л.М., Грищенко А.Е., Иржак В.И., Николаев В.Я., Розенберг Б.А., Туроев С.В.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1588.
68. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 3. С. 283.
69. *Kanaya T., Patkowski A., Fischer E.W., Seils J., Gläser H., Kaji K.* // Acta Polymerica. 1994. V. 45. № 3. P. 137.
70. *Stepanek P., Brown W.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 6. P. 1889.
71. *Heckmeyer M., Mix M., Strobl G.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 15. P. 4454.
72. *Nyden M., Soderman O.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 4. P. 1473.
73. *Yada M., Nagasawa M., Urakawa O., Morishima Y., Adachi K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 9. P. 3368.
74. *Nagasawa M., Urakawa O., Adachi K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 21. P. 7898.
75. *Cohen Addad J.-P., Guillermo A.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 15. P. 7131.
76. *Walkenhorst R., Selser J.C., Piet G.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 24. P. 11043.
77. *Shibayama M.* // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. № 1. P. 1.
78. *Крисюк Б.Э., Сандацов Г.И.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 615.
79. *Deng Q., Zandiehnadem F., Jean Y.C.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 1090.
80. *Gregory R.B.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 4665.
81. *Vekslis Z., Andreis M., Rakvin B.* // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 949.
82. *Böhmer R.* // Curr. Opin. Solids Mater. Sci. 1998. V. 3. № 4. P. 378.
83. *Sillesscu H.* // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 243. № 2–3. P. 81.
84. *Sillesscu H., Bohmer R., Diezemann G., Hinze G.* // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 307–310. P. 16.

85. Fischer E.W., Becker Ch., Hagenah J.-U., Meier G. // *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1989. V. 80. P. 198.
86. Fischer E.W. // *Physica A*. 1993. V. 201. № 1–2. P. 183.
87. Бакай А.С. // *Физика низких температур*. 1996. Т. 22. № 8. С. 956.
88. Бакай А.С. // *Физика низких температур*. 1998. Т. 24. № 1. С. 27.
89. Goetze W., Sjoegren L. // *Rep. Prog. Phys.* 1992. V. 55. № 3. P. 241.
90. Бартенев Г.М., Ломовской В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 8. С. 1331.
91. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
92. Qian R. // *Macromol. Symp.* 1997. V. 124. P. 15.
93. Schweizer K.S. // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. № 9. P. 5802, 5822.
94. Schweizer K.S., Fuchs M., Guenza M., Tang H. // *Macromol. Theory Simul.* 1997. V. 6. № 6. P. 1037.
95. Watanabe H., Kotaka T., Tirrell M. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 1. P. 201.
96. Doi M., Watanabe H. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 3. P. 740.
97. Иржак Т.Ф., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // *Высокомолек. соед. А*. 2002. Т. 44. № 7. С. 1101.
98. Иржак Т.Ф., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // *Инж.-физ. журн.* 2003. Т. 14. № 3. С. 116.

## Nematic Interaction in Polymer Systems

V. I. Irzhak

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Experimental and computer-simulation data on the orientational behavior of anisotropic small-molecule probe substances and oligomer and polymer chains are reported, which indicate the presence of orientational ordering at the segmental level in polymer systems. Theoretical concepts of the physical nature of this so-called nematic interaction are considered. It was shown that this interaction is manifested in the relaxation properties of polymers. It was concluded that nanosized structures formed as a result of nematic interaction act as physical-network junction points.