

УДК 541.7 : 541.64

## СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. П. Лебедев*

Проведен критический обзор экспериментальных данных по применению прямых структурных методов — рентгеноструктурного анализа, электронографии, нейтронографии, электронной микроскопии и ряда других физических методов, к изучению структуры линейных аморфных полимеров.

Библиография — 162 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	127
II. Номенклатура структур различной степени упорядоченности . . . . .	128
III. Изучение структуры аморфных полимеров методами классического структурного анализа . . . . .	130
IV. Результаты электронно-микроскопических исследований . . . . .	135
V. Другие физические методы исследования . . . . .	142

## I. ВВЕДЕНИЕ

Структура полимеров на надмолекулярном уровне является объектом пристального внимания исследователей в течение многих лет. Особые успехи достигнуты при изучении структуры кристаллизующихся полимеров — складывание полимерных молекул, обнаруженное первоначально в тонких пленках<sup>1</sup> и в монокристаллах<sup>2-4</sup>, с большой степенью достоверности перенесено также на кристаллиты, находящиеся в блочном состоянии и в волокнах большинства полимеров<sup>5, 6, 7</sup>; обнаружена и детально изучена широкая гамма кристаллических надмолекулярных структур<sup>5, 6, 7</sup> и успешно развивается их систематика<sup>8</sup>.

Меньше внимания уделялось структуре аморфных полимеров, что объяснялось, с одной стороны, бытовавшим мнением о безструктурности полимеров в аморфном состоянии, а с другой — малой информативностью обычных структурных методов применительно к аморфным веществам. Начало работ по систематическому изучению структуры аморфных полимеров было положено работой Каргина, Слонимского и Китайгородского в 1957 г.<sup>9</sup>. Основная идея этой работы, по словам одного из авторов, сказанным 17 лет спустя<sup>10</sup>, состояла в том, что структура полимера в аморфном состоянии должна быть похожа на его структуру в кристаллическом состоянии. И хотя пачечная модель структуры аморфных полимеров в той форме, в которой она была изложена в этой<sup>9</sup> и других работах авторов<sup>11, 12</sup>, в настоящее время считается неудовлетворительной, сама идея о высокой упорядоченности строения аморфных полимеров пронизывает большинство из современных моделей аморфного состояния.

Цель данного обзора — проследить основные направления и результаты экспериментального изучения структуры аморфных полимеров и степень соответствия этим данным наиболее распространенных современных моделей аморфного состояния.

## II. НОМЕНКЛАТУРА СТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

В природе существует множество органических соединений, которые в определенном температурном интервале по степени молекулярной упорядоченности, а, следовательно, и по физическим свойствам занимают промежуточное положение между жидкостями и кристаллами<sup>13, 14</sup>. Молекулы этих веществ характеризуются удлиненной формой, и имен-

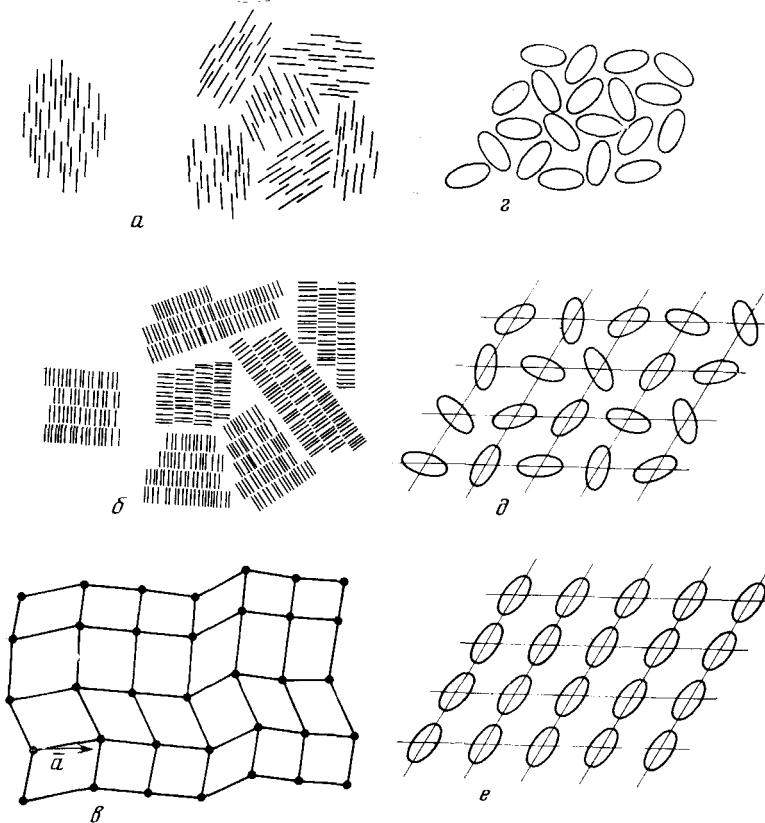


Рис. 1. Схемы упаковок стержнеобразных молекул: *а* — нематическая структура, *б* — смектическая структура (по Фриделю), *в* — идеальная паракристаллическая решетка (по Хоземану), *г* — жидкостная упаковка по перечным сечений макромолекул, *д* — газокристаллическая, *е* — кристаллическая (по Китайгородскому)

но благодаря этому способны образовывать различные по упорядоченности молекулярные агрегаты. Структура и свойства жидких кристаллов исследуются уже более полувека, поэтому практически вся терминология, используемая для описания полимерных некристаллических упаковок макромолекул, была разработана применительно к жидким кристаллам.

Все типы промежуточного упорядочения было принято называть «мезофазами» (от *mesos* — промежуточный и *phasis* — фаза) или «мезоморфами», «мезоморфным» состоянием. Для одно- и двумерных мезофаз, в отличие от трехмерной кристаллической фазы, Ринне в 1933 г. был предложен термин «паракристалл», подчеркивающий тем самым, что большинство жидких кристаллов являются *пара*-замещенными про-

изводными бензола. Несколько ранее, в 1922 г., Фридель предложил отдельно для одномерной мезофазы термин «нematicкая мезофаза» (от *nematos* — волокнистый, нитеподобный), а для двумерной — «смектическая». Схематически они изображены на рис. 1 $a, b$ .

В таком же смысле эти термины стали применяться к анализу полимерных структур уже в первых работах в 30-е годы<sup>15</sup>. Термин «паракристалл» был затем более конкретизирован Хоземаном в 1950 г. в предложенной им паракристаллической модели структуры полимеров в целом, включая области всех степеней упорядочения<sup>16, 17</sup>. Им постулировано наличие в расположении атомов полимерного тела трехмерной

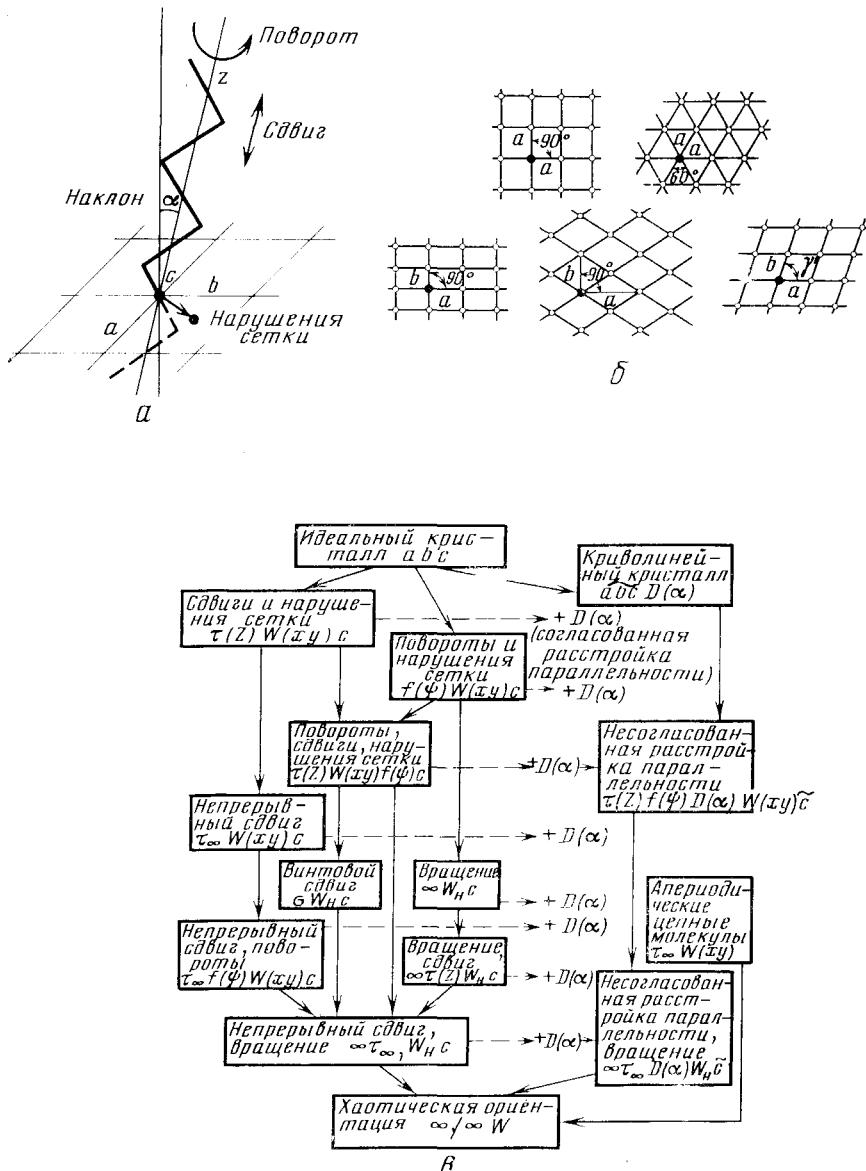


Рис. 2. Упаковка цепных молекул (по Вайнштейну): *a* — виды нарушений идеальной упаковки, *б* — пять правильных двумерных сеток, *в* — типы агрегатов цепных молекул

решетки, все три параметра элементарной ячейки которой не постоянны, а подчиняются некоторой координационной статистике (рис. 1в). Тип этой статистики и обуславливаемые ею нарушения решетки определяют степень молекулярного упорядочения от жидкостной до монокристаллической в разных полимерах или в разных участках одного полимера.

В 1959 г. Китайгородский предложил<sup>18</sup> новый термин — «газокристаллическая» структура для некоторых высокоупорядоченных форм нематической и смектической структур. Если в этих структурах оси длинных молекул расположить в узлах правильной (кристаллической) двумерной гексагональной решетки и сохранить произвольные («газовые») повороты молекул вокруг их осей, получается модель газокристаллического состояния (рис. 1д). Нематический или смектический характер этой структуры будет проявляться в наличии произвольных или согласованных сдвигов соседних молекул соответственно.

Наиболее детально возможные типы агрегатов цепных молекул были рассмотрены Вайнштейном в 1963 г.<sup>19</sup>. За наиболее простую и естественную организацию цепных молекул в трехмерные агрегаты, удовлетворяющую при этом принципу плотнейшей упаковки<sup>20</sup>, принимается укладка их параллельно друг другу, с той или иной степенью выдерживания этой параллельности, с той или иной степенью упорядоченности этой укладки. Расположив цепную молекулу таким образом, что ее ось проходит через узел одной из пяти возможных идеальных двумерных сеток (рис. 2а, б), автор далее рассматривает все виды нарушений исходного положения этой молекулы, различные комбинации которых суммированы в схеме, приведенной на рис. 2в. Таким образом, структура данного полимера может считаться установленной, если экспериментально найдено, какому типу агрегации цепных молекул соответствует исследуемая структура и определены количественные характеристики степени выявленных нарушений. Далее в монографии<sup>19</sup> теоретически рассмотрен характер рентгеновской дифракции от всех типов агрегатов цепных молекул с иллюстрацией результатов оптическими дифрактограммами с моделяй или рентгенограммами модельных объектов.

### III. ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ КЛАССИЧЕСКОГО СТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Работы по рентгенографическому изучению природных и синтетических полимеров начались сразу с появлением промышленных аппаратов для рентгеноструктурного анализа. Большинство известных в то время полимеров были аморфны, поэтому их структуре уделялось больше внимания, чем теперь, при обилии хорошо кристаллизующихся и более пригодных для применения рентгенографического метода полимеров.

В первую очередь было проведено сравнение рентгенограмм мономеров и соответствующих полимеров<sup>15</sup>. Наибольшие отличия обнаружились для полимеров с большими боковыми группами (ПМА, ПВА — ПС\*, поликумарол, полиинден), на рентгенограммах которых в определенном интервале углов имелось два гало, тогда как у соответствующих мономеров — одно, совпадавшее по положению с одним из гало полимера. Дополнительное гало таких полимеров, характеризовавшееся всегда наибольшей периодичностью, было названо «полимеризационным кольцом». Причина его появления стала понятной, когда на ориен-

\* Все сокращения в обзоре соответствуют рекомендациям Комиссии ИЮПАК по номенклатуре макромолекул: Высокомолек. соед., 17A, 946 (1975).

тированных образцах обнаружилось стягивание его на экватор рентгенограммы (рис. 3 $\varepsilon$ ).

При одноосном растяжении полимера, оси макромолекул предпочтительно ориентируются вдоль направления растяжения, и поэтому экваториальный рефлекс мог быть обусловлен лишь межцепным расстояни-

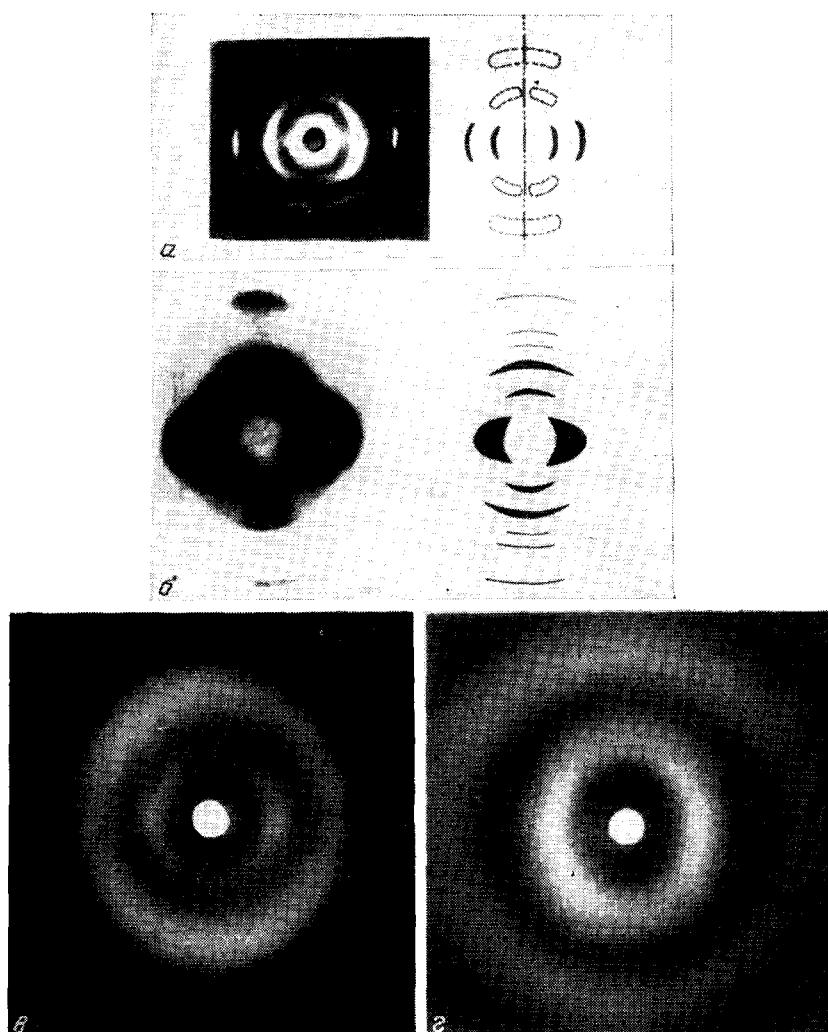


Рис. 3. Проявление эффектов упорядочения на рентгенограммах ориентированных аморфных полимеров: *a* — двумерный дальний порядок<sup>17</sup> (газокристаллическая структура<sup>18</sup>), в ПАН; *b* — одномерный дальний порядок в ПЭТФ<sup>40</sup>; *c* — межцепной близкий порядок в ПС; *g* — то же в ПММА

ем. Тогда же была подмечена хорошая корреляция между длиной бокового радикала и периодичностью экваториального рефлекса<sup>21</sup>.

Тот факт, что «полимеризационное кольцо», или, как потом его стали называть, «межмолекулярная интерференция», наблюдается и в изотропном образце, показывает, что молекулы полимера в блоке перепутаны не хаотически, а имеет место их параллельная укладка в мик-

ро областях, каждая из которых ориентирована произвольным образом относительно соседней. Используя терминологию жидких кристаллов, структуру таких полимеров относят к нематической мезоморфной структуре.

Эти представления были выработаны уже к 1936 г., когда была опубликована обзорная работа Катца<sup>15</sup>, однако перенос центра тяжести структурных исследований в послевоенные годы на хорошо кристаллизующиеся стереорегулярные полимеры привел к тому, что они были забыты. Постепенно начал накапливаться заново полученный экспериментальный материал: в 1950 г. Притшк<sup>22</sup> демонстрирует четыре типа рентгенограмм нейлона-6, обусловленные, по его мнению, разной комбинацией жидкого-аморфной, нематической, смектической и кристаллической структур; в 1951 г. Крим и Тобольский<sup>23</sup> повторно воспроизводят обнаруженную Катцом и Фуллером в 30-х годах текстуру атактического ПС. В 1959 г. Китайгородский<sup>20</sup> обращает внимание на ПАН, как наиболее яркий пример полимера с газокристаллической структурой<sup>18</sup> (рис. 3а). Был отмечен нематический характер структуры расплава и аморфизованных образцов ПВХ<sup>24, 25</sup>, ПВДХ<sup>26</sup>, их сополимеров и хлорированного ПВХ<sup>22</sup>. Рентгенографически и дилатометрически было выявлено смектическое состояние изотактического ПП<sup>26, 27</sup>.

Накопление экспериментальных данных сопровождалось попытками систематизации мезоморфных полимерных структур. Например, Рушер выделял семь различных типов упорядочения цепных молекул<sup>28</sup>: аморфная, нематическая, смектическая, нематическо-гексагональная, смектическо-гексагональная, дефектно-кристаллическая, идеально-кристаллическая структуры.

Строгая и полная классификация возможных типов упаковки цепных молекул, как отмечалось выше, была дана Вайнштейном<sup>19</sup>. С начала 70-х годов стало появляться все больше работ по применению к полимерам метода анализа кривых радиального распределения (КРР) электронной плотности, исходя из зависимости интенсивности рентгеновских лучей от угла рассеяния (или из распределения потенциала при рассеянии электронов). В случае низкомолекулярных аморфных веществ метод КРР дает сравнительно большую структурную информацию — межатомные расстояния в молекулах, число ближайших соседей (координационное число), среднее расстояние до них и т. д.<sup>29</sup>.

Так, например<sup>29</sup>, исследования ближнего порядка циклических парафинов позволили по найденным внутримолекулярным расстояниям установить конформацию молекул (формы «кресло» и «ванна» у циклогексана в различных температурных интервалах, форма *W* у циклооктана) и координационное число  $\sim 11,5$ . В случае же *n*-парафинов, их молекулы в жидкости оказались упакованными подобно цилиндром вращения, среднее расстояние между осями которых составило  $5,6 \text{ \AA}^{29}$ , а число ближайших соседей — около 6. Наибольшие трудности в анализе КРР встречаются при разделении вкладов внутри- и межмолекулярной интерференции. По-видимому, именно поэтому первыми объектами такого анализа стали атактический полистирол<sup>30</sup> и его пара-галогенпроизводные<sup>31</sup>, ибо, как мы уже видели<sup>15, 23</sup>, для этого полимера эффекты внутри- и межмолекулярной интерференции достаточно четко разделяются уже на исходных кривых рассеяния. Было установлено, что среднестатистический внутрицепной ближний порядок такой же, как в изотактическом ПС, что впоследствии нашло независимое подтверждение по данным метода ЯМР<sup>31</sup>. Среди межмолекулярных расстояний были выделены  $5 \text{ \AA}$  — расстояние между бензольными кольцами соседних цепей, и  $9—11 \text{ \AA}$  — расстояния между их осями.

Этим методом в работах Овчинникова с соавт. исследована большая группа расплавов кристаллизующихся полимеров — ПЭ<sup>33, 34</sup>, ПТФХЭ, полиэтиленсебацинат, гуттаперча<sup>34</sup>, каучуки различного происхождения<sup>35, 36</sup>, ПАН<sup>36</sup> и ПК<sup>37</sup>. Для разделения наблюдавшихся максимумов разностных КРР на внутри- и межмолекулярные авторы воспользовались набором межцепных расстояний в кристаллических решетках соответствующих полимеров. Общим выводом для всех изученных полимеров явилось установление соответствия характера ближнего порядка в расплаве структуры этих полимеров в кристаллическом состоянии, т. е. в расплаве кристаллических полимеров также имеет место параллельное расположение сегментов цепей и аналогичная кристаллам упаковка их в базисной плоскости (квадратная, прямоугольная, гексагональная). В ряде случаев обнаружены переходы одного типа упаковки в другой — в расплаве ПЭ при 175—200° С наблюдался переход от прямоугольной (ромбической) упаковки в гексагональную<sup>36</sup>, а в полибутидане одна псевдо-гексагональная упаковка при ~75° переходит в другую<sup>36</sup>. Относительной мерой степени совершенства ближнего порядка и размеров областей упорядочения, по мнению авторов, является число межмолекулярных максимумов на разностной КРР. Чаще их два, что отвечает диаметру областей ~25—30 Å, но иногда три (ПАН<sup>36</sup>) или один (гуттаперча<sup>34</sup>). Аналогичный результат был получен этим методом КРР для ПК в работе других авторов<sup>28</sup> — размеры областей упорядочения для аморфного образца, приготовленного литьем под давлением, а также после его отжига при температуре ниже  $T_g$  (3 час при 120°) составили 20—30 Å, а после длительного отжига выше  $T_g$  (122 час при 190°) они увеличились до 50—60 Å.

Однако следует отметить, что присущая методу анализа КРР неоднозначность в разделении вкладов внутри- и межмолекулярного рассеяния в наблюдавшиеся максимумы на КРР, обуславливает возможность иной интерпретации опытных данных. Так, в работе Фишера с сотр.<sup>39</sup> сделана попытка отнести все обнаруженные на КРР ПЭ максимумы к внутрицепным расстояниям.

Трудности интерпретации рентгенограммы аморфных полимеров вызвали необходимость теоретической разработки этого вопроса. В общем случае решения задачи о дифракции рентгеновских лучей на аморфных полимерах пока не найдено, однако некоторые предельные или наиболее простые случаи поддаются теоретическому рассмотрению; они позволяют предсказать и объяснить основные черты реальных рентгенограмм от аморфных полимеров<sup>19</sup>. Первым результатом, на который следует обратить внимание, является характер ожидаемой дифракционной картины в случае непараллельной укладки цепных молекул. Картина рассеяния должна иметь пилообразный характер: при углах рассеяния, соответствующих периоду повторяемости цепи, должен наблюдаться резкий скачок интенсивности с последующим медленным спадом. Это оказывается справедливым уже для восьми звеньев в линейном участке цепи. Такая картина рассеяния не соответствует экспериментальным рентгенограммам. Рассматривая далее дифракцию от отдельной изогнутой макромолекулы с периодом повторяемости  $c$ , показали<sup>19</sup>, что эта периодичность должна проявляться на ориентированных препаратах в виде одного меридионального рефлекса, а в изотропных образцах — в виде кольца при том же угле рассеяния. Эффективным в дифракционном отношении сегментом цепи в этом случае является ее отрезок длиной в 6—7 звеньев. Вторым эффектом, возникающим при дифракции на одиночной изогнутой цепи, является внутримолекулярное газовое или жидкостное рассеяние. В случае цепи без больших боковых

групп это рассеяние должно иметь вид равномерно спадающего фона. Если мономерное звено обладает сложным строением, то внутримолекулярное рассеяние будет характеризоваться наличием диффузных максимумов, как и в случае молекулярных газов и жидкостей.

Переходя далее к агрегатам изогнутых цепей, автор показывает<sup>19</sup>, что при упаковке таких цепей также выгодна по возможности их параллельная укладка, и что участки косых контактов соседних молекул практически не дают вклада в общую интерференционную картину, в

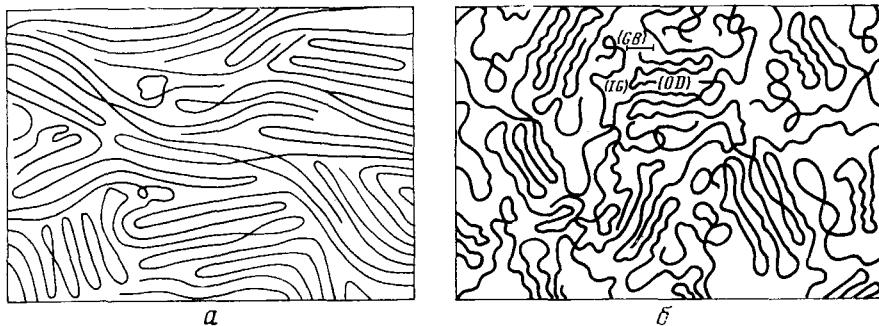


Рис. 4. Схематические изображения структуры линейных аморфных полимеров:  
а — модель Вайнштейна<sup>19</sup>; б — модель Иеха — Джайла<sup>103, 107</sup>

то время как участки с приблизительно параллельным расположением цепей дадут новый дифракционный эффект. Он будет состоять в появлении интерференционного пятна на экваторе ориентированного образца (или дополнительного, по сравнению с картиной рассеяния от одиночной цепи кольца, в случае изотропного образца). Наличие сдвигов и поворотов цепей не препятствует появлению экваториального рефлекса, а разброс межцепенных расстояний приводит лишь к размытию этого рефлекса. Качественные оценки размера интерференционной области дают значения 20—40 Å.

Итак, на рентгенограммах от аморфных полимеров следует ожидать три вида дифракционных эффектов (надежное разделение которых возможно лишь в случае ориентированных образцов)<sup>19</sup>.

1. Максимум (или максимумы) на меридиане из-за химической периодичности цепной молекулы.

2. Максимум на экваторе вследствие межцепной интерференции примерно параллельных участков цепей.

3. Диффузный фон внутримолекулярного рассеяния, с «жидкостными» максимумами — в случае сложного строения мономерного звена.

Все эти эффекты в той или иной степени проявляются на рентгенограммах аморфных полимеров, причем особенно отчетливо — для аморфных биополимеров (см. рис. 217—218 в монографии<sup>19</sup>), и менее четко для синтетических полимеров, ввиду значительно большей неоднородности их по молекулярной массе, разветвленности, стереорегулярности и другим характеристикам. В качестве примеров аморфных текстур с меридиональными рефлексами можно привести ориентированный незакристаллизованный ПЭТФ<sup>40</sup> (см. рис. 3б); волокна некоторых полиамидокислот<sup>41</sup> и аморфных текстур с экваториальными рефлексами — уже упоминавшиеся ПС<sup>15, 23</sup>, ПВАц<sup>15</sup>, ПВХ<sup>26</sup>. Если внутри- и межмолекулярная интерференция сильно перекрываются, то на рентгенограммах наблюдается тенденция к стягиванию одного кольца (обычно внут-

ренного) к экватору, а второго — к меридиану, что имеет место, например, в случае поликарбоната<sup>42</sup>, ПММА<sup>45</sup> (рис. 3г).

Таким образом, современные возможности теории и практики классического структурного анализа позволяют представить структуру аморфных полимеров следующим образом<sup>19</sup> (рис. 4а). Полимер состоит из участков размерами 20–40 Å с примерно параллельной укладкой сегментов макромолекул. Одна молекула может проходить через несколько участков или (при сильных перегибах) может несколько раз попасть в тот же самый. В переходных зонах имеют место «косые» контакты молекул.

Модели, представляющие структуру аморфного полимера в виде пачек макромолекул, в которых хорошая или приблизительная параллельность молекул распространяется на значительную длину, или наоборот — в виде беспорядочных микроклубков, каждый из которых образован запутанной самой на себя молекулой, не способны объяснить наблюдаемый характер рентгенограмм<sup>19</sup>.

Что касается складывания цепей, то в представленной на рис. 6а модели такая возможность не исключается, хотя и не считается определяющей причиной образования областей с параллельным расположением сегментов цепей.

#### IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

При рассмотрении результатов электронно-микроскопических исследований следует помнить, что электронные лучи взаимодействуют с объектом по законам, отличным от тех, по которым рассеивается световое излучение<sup>44</sup>. Источником ошибок в интерпретации микрофотографий являются так называемые артефакты, под которыми обычно понимают особенности изображения, обусловленные не структурой исследуемого объекта, а методикой препарирования образца. Некоторые типичные примеры артефактов можно найти в монографиях по методике электронной микроскопии, например, в<sup>44</sup>, другие будут отмечены ниже при изложении результатов электронно-микроскопического изучения структуры аморфных полимеров.

Все работы, имеющие отношение к нашей теме, по своей целевой направленности можно условно разделить на три группы. Первую группу составляют работы, основная или побочная цель которых — выявление отдельных макромолекул на электронно-микроскопических снимках. Уже в 1940 г. Хуземан и Рашка сообщали<sup>45</sup> о наблюдении в препаратах иодированного гликогена сферических частиц диаметром 150–300 Å, что хорошо согласуется с расчетным диаметром молекулярного клубка 240 Å для данной молекулярной массы  $M$  и макроскопической плотности. Затем сферические домены, примерно соразмерные с одиночной макромолекулой, были обнаружены на снимках тонких пленок из растворов ПС<sup>46–48</sup>, ПММА<sup>46–48</sup>, натурального каучука<sup>49</sup>.

Круг объектов расширялся при использовании методов реплик с поверхностью «хрупкого» скола и ультратонких срезов с блочных образцов. Этими методами было обнаружено, например, два уровня размеров наблюдаемых образований: молекулярного диаметром 40–80 Å в ПММА<sup>50</sup>, 150–200 Å в меламинформальдегидных смолах<sup>51</sup>, а также в ПАН<sup>52</sup> и мицеллярного — диаметром 200–800 Å в ПММА<sup>50, 53</sup>, 700–900 Å в фенолформальдегидных<sup>42</sup> и меламинформальдегидных смолах<sup>51</sup>, 200–840 Å в ПАН<sup>53</sup>. Однако в последнее время метод реплик с поверхности «хрупких» сколов подвергся серьезной критике<sup>55–57</sup>. Было

показано, что даже при температуре жидкого азота скол происходит нехрупко: из-за локального нагрева может иметь место деформация полимера либо на режиме вынужденной эластичности, либо высокоэластичности, либо вязкого течения. Кроме того, найдены экспериментальные факты<sup>58</sup>, противоречащие исходному положению о том, что трещина скола сгибает надмолекулярные структуры. Таким образом, морфология, фиксируемая на репликах со сколов, характеризует сам процесс разрушения материала, а не структуру полимера в объеме.

Что касается сферических частиц, наблюдавшихся в тонких пленках, то здесь изменилась, главным образом, интерпретация результатов. Так, в работах Шоона с соавт.<sup>59, 60</sup>, в которых исследовались тонкие ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ) пленки ПС, ПММА и сополимеров бутадиена со стиролом, а также силиконовые реплики с этих пленок с использованием нескольких способов контрастирования как пленок, так и реплик и пластификации полимеров разными растворителями, было показано, что два уровня сферических образований наблюдаются на самом деле, но точного соответствия с размерами отдельных молекул не установлено. Используя узкие фракции полимеров и определяя по снимкам кривые распределения по размерам наблюдаемых частиц, авторы показали, что диаметр частиц первого уровня ( $47\text{--}62 \text{ \AA}$  для  $M=1\cdot10^5\div7\cdot10^5$  в ПС,  $40\text{--}60 \text{ \AA}$  для  $M=2\cdot10^5\div7\cdot10^6$  в ПММА и  $70 \text{ \AA}$  для  $M=10^6$  в сополимере) существенно меньше, чем размеры молекулярного клубка полимера такой молекулярной массы с данной макроскопической плотностью. Диаметры частиц второго уровня, являвшихся ассоциатами частиц первого уровня, в 2—9 раз больше расчетного диаметра одиночной молекулы. К современной интерпретации этих результатов мы вернемся при обсуждении третьей группы работ.

Что касается вопроса о наблюдении в электронном микроскопе отдельных молекул, то для этой цели необходимо применять более сложные и строгие приемы. В работах Ричардсона<sup>61, 62</sup>, например, использовалось распыление в вакууме очень разбавленных ( $\sim 10^{-4}\%$ ) растворов полимеров (ПС, ПАН, ПММА, ПВАц и др.) в смесях растворителя с осадителем определенного соотношения. В случае очень высоких значений молекулярной массы ( $\geq 10^6$ ), когда применение традиционных методов встречает большие затруднения, метод электронной микроскопии, при правильном подходе к вопросам препарирования, может успешно справиться с задачей измерения как величины  $M$ , так и молекулярно-массового распределения<sup>63</sup>.

Вторую и наиболее обширную группу работ по электронно-микроскопическому изучению структуры аморфных полимеров составляют работы исследователей школы Каргина; по этим работам имеется несколько подробных обзоров<sup>11, 65—68</sup>. Главная направленность этих работ состояла в экспериментальном обнаружении самопроизвольного упорядочения макромолекул даже в случае некристаллизующихся полимеров.

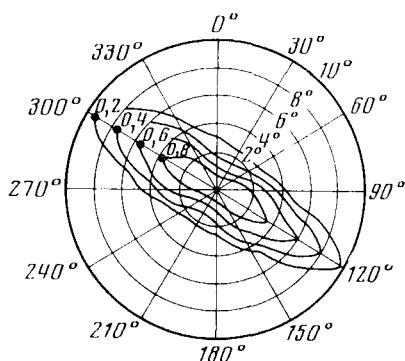
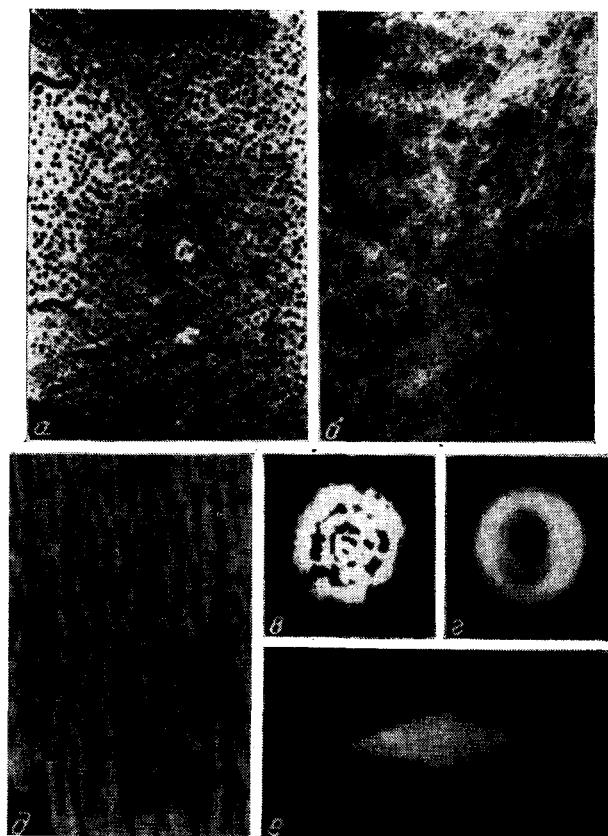
Первоначально для этой цели подыскивались модельные объекты с различной гибкостью цепи, различным типом меж- и внутримолекулярного взаимодействия (иногда экзотического характера) — полимеры мышьяка (полисальварсан)<sup>68</sup>, полиакриловая кислота<sup>69</sup>, фтористые и силиконовые каучуки<sup>70</sup>, сополимеры диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты и акриловой кислоты<sup>71</sup> и т. д. Применение к таким объектам обычных методик препарирования (чаще всего — изготовление пленок из разбавленных растворов) обнаружило два основных типа наблюдаемых образований — глобулы, содержащие более чем одну свернутую микромолекулу, и фибриллы (пачки вытянутых микромоле-

кул). Последние могли агрегироваться дальше с образованием в некоторых случаях правильных многогранников (сополимер ММА—МАК<sup>63</sup>) и хорошо развитых дендритов (сополимер диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты и акриловой кислоты<sup>71</sup>). Наиболее типичным при таких методах препарирования вторичным образованием из пачек цепей в любых аморфных полимерах были признаны так называемые «полосатые структуры».

Следующим этапом развития этого направления явилось изучение структуры растворов полимеров<sup>67</sup>. Для решения этой сложной задачи были использованы или заново разработаны специальные методики, такие как изготовление одноступенчатых реиплик со сколов застеклованных растворов<sup>73</sup>, растворение полимера в растворителях с температурой выше их критической температуры (пропан, канифоль, аммиак) и «выстреливание» раствора в вакууме на подложку<sup>74</sup>, метод теплового прикрепления<sup>75, 76</sup>. Применение указанных методов к полимерам с разной гибкостью цепей,— например, в ряду ПС, ПАН, ацетилцеллюлоза полиг- $\gamma$ -бензилглутамат (П- $\gamma$ -БГ)— показало, что гибкие молекулы (ПС) не образуют фибрилл, тогда как в случае жестких цепей (П- $\gamma$ -БГ) только специальными приемами можно разрушить самопроизвольную агрегацию макромолекул в растворе. В случае полимеров с промежуточной жесткостью цепей (ПАН и АЦ) в зависимости от соотношения растворитель— осадитель можно выявить либо глобулярные частицы (содержащие несколько десятков макромолекул), либо фибриллярные образования.

Следует признать, что структурные работы исследователей школы Каргина встретили сдержанное отношение у зарубежных исследователей<sup>5, 77</sup>, отмечавших, что для доказательства полученных результатов «безусловно необходимы более детальные микрофотографии и электроннограммы глобул и пачек»<sup>5</sup>. Тенденция к переосмысливанию электронно-микроскопических данных ряда прежних работ стала проявляться в последнее время и в работах советских исследователей<sup>60</sup>. Например, наблюдения «полосатых структур», считавшихся одной из основных структурных форм в аморфных полимерах<sup>65</sup>, предлагаются рассматривать как артефакты процессов препарирования, так как до сих пор не получено никаких дифракционных данных в пользу наличия их в объеме полимера<sup>58</sup>. Появление изображений такой морфологии на микрофотографиях связывается со сморщиванием препаратов под влиянием сил поверхностного натяжения<sup>58</sup>. Не получили еще подтверждения в других лабораториях факты наблюдения крупных ограненных структур в аморфной полиакриловой кислоте<sup>68</sup> и ее сополимерах с эфиrom винилфосфиновой кислоты<sup>71</sup>, так же как и факты обнаружения Утсую и Стейном сферолитов в промышленном ПВХ<sup>78</sup>, а Натовым<sup>79</sup>— в атактическом ПММА с 3% полиэтиленадипината. Отсутствие дифракционных данных в перечисленных работах ставит под сомнение реальность таких структур в аморфных полимерах. Известны случаи, когда подобным наблюдениям сами авторы находят более простое объяснение— так, крупные кристаллические образования в отожженных гелях ПВХ с ДОФ<sup>80</sup> оказались кристаллами ортофталевой кислоты— продукта деструкции пластификатора<sup>81</sup>.

Для того, чтобы исключить роль рельефа поверхностей пленок, сколов, срезов, который больше отражает процессы препарирования, чем структуру материала, предложено и используется несколько методов травления поверхностных слоев<sup>56, 82–88</sup>. Если применение наиболее «мягкого» из них<sup>83–86</sup> к кристаллическим объектам мало сказывается на характере получаемых изображений<sup>56</sup>, то в случае аморфных полиме-



۲۶

Рис. 5. Морфология и дифракция ориентированного ПММА: *a* — электронная микрофотография реплики со скола ориентированного на 400% ПММА после ионного травления (увеличение  $10\,000\times$ )<sup>58, 90</sup>, *b* — то же, увеличение  $100\,000\times$ ; *c* — Фраунгофера дифрактограмма со снимка *a*<sup>58</sup>; *g* — рентгенограмма блочного образца в больших углах<sup>58, 90</sup>; *d* — микрофотография реплики со скола без травления<sup>91</sup>; *e* —  $H_V$ -дифрактограмма поляризованного света для образца ПММА, вытянутого на 700%; *ж* — теоретическое распределение интенсивности рассеяния поляризованного света системой анизотропных цилиндров<sup>8, 93</sup>.

ров в некоторых случаях имеет место коренное изменение наблюданной картины. Вместо сферолитоподобных образований, часто обнаруживаемых на репликах со сколов аморфных полимеров, например, полиуретанового каучука<sup>56</sup> или ПММА<sup>59</sup> (возникающих, как сейчас понятно, из-за взаимного пересечения фронтов распространения трещин разрушения), после испарения поверхностных слоев скола в плазме газового разряда в обоих случаях наблюдается глобулярная морфология<sup>56, 90</sup>. Еще более разителен и неожиданен переход от ярко выраженной фибрillярной морфологии реплик со сколов высокоориентированных образцов ПММА<sup>91</sup> к глобулярной морфологии реплик травленых поверхностей сколов аналогичных образцов<sup>90</sup>.

В поисках объективных критериев правильности интерпретации электронных микрофотографий кристаллизующихся полимеров было предложено производить сравнение картин оптической дифракции от полученных снимков с малоугловыми рентгенограммами<sup>92</sup> или с дифрактограммами поляризованного света блочных образцов<sup>60</sup>. Диффузный характер малоугловых рентгенограмм и световых дифрактограмм аморфных полимеров затрудняет широкое применение этого теста к аморфным препаратам, хотя в некоторых случаях он может оказаться полезным. На рис. 5 приведены электронно-микроскопические и оптико-дифракционные данные разных авторов для одноосно ориентированных образцов атактического ПММА. На репликах ориентированных пленок после травления в газовом разряде видны глобулярные образования и их агрегаты размерами 200—2000 Å (рис. 5а, б) с несколько искаженной формой при растяжении образцов в области температур, больших  $T_g$ <sup>90</sup>. Соотношение осей таких частиц всегда было заметно меньше, чем макроскопическая степень вытяжки, если препарирование проводить после снятия растягивающего усилия, и соответствовало ей при поддержании нагрузки. Попытка авторов сравнить фраунгоферову дифракцию от микрофотографии с рентгенограммой ориентированного ПММА в больших углах рассеяния<sup>58</sup> (рис. 5в) противоречит самой идее метода контроля анализа микрофотографий и смысла не имеет. С другой стороны, «ромбовидный» характер картины рассеяния поляризованного света<sup>93</sup> (рис. 5е) образцом, аналогичный картины рассеяния для системы анизотропных цилиндров<sup>93</sup> (рис. 5д), более отвечает фибрillярной морфологии, обнаруживаемой на репликах сколов без травления (рис. 5г). В контрасте с данными, полученными с применением метода травления к ориентированному ПММА, находятся результаты работы<sup>94</sup>, в которой кислородному травлению подвергались изотропные и ориентированные аморфные пленки ПЭТФ. Для неориентированного препарата на снимках обнаруживаются только глобулярные образования диаметром 300—400 Å, а для ориентированных (аморфная текстура<sup>40</sup>)—вытянутые структурные элементы шириной 100—200 Å и длиной до микрона.

Следовательно, применение метода ионного травления при препарировании электронно-микроскопических объектов, с одной стороны, дало возможность избавиться от артефактов метода «хрупкого» скола и процесса формирования пленок из разбавленных растворов, но в то же время внесло новые артефакты, связанные, по-видимому, с неконтролируемым нагревом поверхностного слоя<sup>95</sup> и с недостаточно изученным механизмом разложения полимера под действием ионной бомбардировки<sup>96</sup>. Большие перспективы этот метод в настоящее время имеет при исследовании фазовой морфологии многокомпонентных полимерных систем: полимер — наполнитель<sup>97, 98</sup>, смеси полимеров<sup>99, 100</sup>, сшитые системы<sup>101</sup> и т. п.

Таким образом, мы подошли к третьей группе работ, характеризующейся наиболее полным использованием современного арсенала средств метода электронной микроскопии и широкой вариацией теплофизической предыстории препаратов. Хронологически первой из работ этой серии считается работа Франка, Годдара, Стюарта<sup>102</sup>, в которой методом ионного травления была выявлена зернистая структура пленок ПК. В пленках, закаленных из высокоэластического состояния ( $160^\circ$ ) в ледяную воду, наблюдались зерна диаметром менее  $100 \text{ \AA}$ , которые могли быть обратимо увеличены в размерах до нескольких сотен ангстрем путем отжига при  $110^\circ$  ( $T_g = 150^\circ$ ), и вновь приведены к прежним размерам при повторной закалке. Обратимый характер изменений в циклах отжиг — закалка и наличие скачка механических потерь на кривой  $\text{tg } \delta_{\text{max}} = f(T)$  в области  $100^\circ$  для неотожженного образца, указывали на структурную природу этого явления.

Вскоре усилиями исследователей школы Джейла зернистые (узелковые, нодулярные, доменные) структуры были обнаружены в аморфных образцах ПЭТФ<sup>103–104</sup> (рис. 6а), ПК<sup>105</sup>, ПС<sup>106</sup>, НК<sup>107, 108</sup>. Обычно зернистая структура (зерна размерами  $60$ — $100 \text{ \AA}$ ) выявлялась уже при простом оттенении пленок, поэтому для проверки на артефакты использовались такие известные приемы, как иодирование<sup>104</sup>, контрастирование  $\text{OsO}_4$ <sup>108</sup>, различные виды термообработок<sup>103–111</sup>, одно- и двухосная ориентация<sup>105, 103, 108</sup>, анализ кристаллической морфологии, развивающейся из целенаправленно меняющейся нодулярной структуры<sup>103–105, 108</sup>, а также химическое травление<sup>109, 110</sup>.

Новым словом в электронной микроскопии аморфных полимеров явилось применение к таким объектам метода темнопольной микроскопии<sup>103, 106, 107</sup> — стандартного метода в применении к кристаллическим веществам<sup>44</sup>, в том числе и к кристаллическим полимерам (см., например,<sup>87, 104, 108</sup>). Наклоняя осветительную систему микроскопа на угол, соответствующий брэгговскому углу внутреннего аморфного гало полимера, можно получить изображение объекта за счет тех электронов, которые обусловливают появление на электрограмме участка диффузного кольца, прошедшего через апертурную диафрагму. А как известно, внутренние гало на дифракционных картинах аморфных полимеров обусловлены главным образом межмолекулярной интерференцией параллельно расположенных сегментов цепей. Вследствие этого можно было ожидать появления на темном фоне микрофотографий светлых пятен, являющихся изображением тех областей упорядочения, направление осей макромолекул в которых перпендикулярно радиусу выбранного сегмента дифракционного максимума<sup>109</sup>. На темнопольных снимках тонких пленок (меньше  $500 \text{ \AA}$ ) ПЭТФ<sup>103</sup>, ПС, НК<sup>108</sup> (рис. 6б) обнаружили дискретные светлые точки с размерами соответственно  $75, 27 \pm 13$  и  $20 \text{ \AA}$  ( $30 \text{ \AA}$ , см.<sup>109</sup>). Светлопольные (неоттененные) снимки пленок ПЭТФ обнаружили нодулярную структуру таких же размеров<sup>103, 109</sup>, в случае ПС снимки были неконтрастны, а для пленок НК после оттенения платиной наблюдались, по-видимому, агрегаты зерен диаметром  $100$ — $150 \text{ \AA}$ <sup>108</sup>. Более четко тенденция к агрегированию зерен в супер-домены была прослежена в ПЭТФ при одно- и двухосной ориентации с помощью другой методической новинки — декорирования золотом<sup>104</sup> — первичные зерна (размера  $60$ — $100 \text{ \AA}$ ) агрегированы в более крупные супер-домены с минимальными размерами  $300$ — $500 \text{ \AA}$ , которые в процессах ориентации ведут себя как индивидуальные образования. Теперь можно вспомнить уже обсуждавшиеся работы Шоона<sup>59, 60</sup>, в которых применением различных способов контрастирования в пленках ПС, ПММА и сополимера бутадиена со стиролом также были вы-

явлена зерна размера 40—70 Å и их агрегаты размерами несколько сотен ангстрем (рис. 6в).

Следует заметить, что зернистую морфологию аморфных пленок неоднократно наблюдали на светлопольных снимках и без каких-либо приемов контрастирования: в качестве подложки плен-

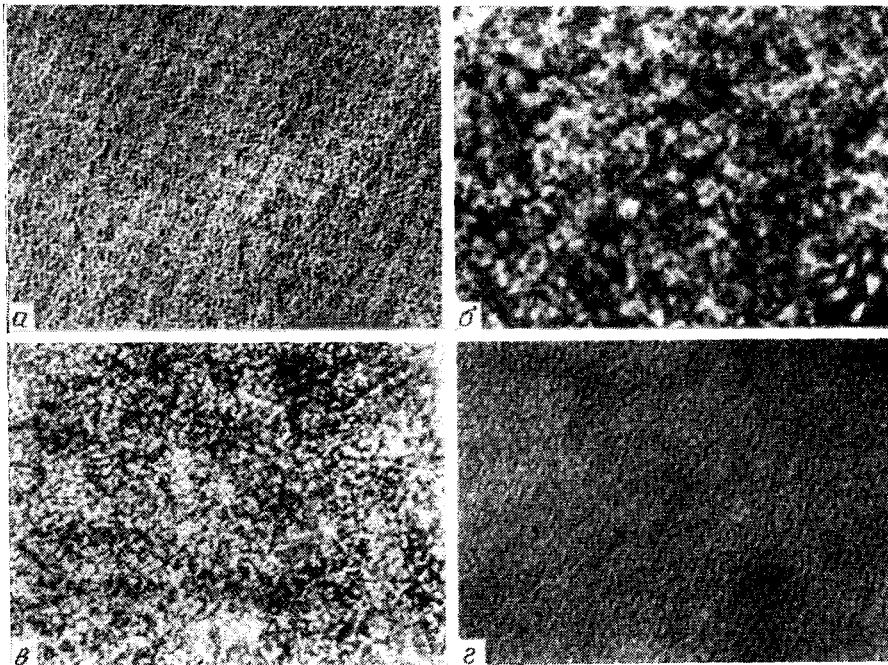


Рис. 6. Зернистая (нодулярная, доменная) морфология пленок линейных аморфных полимеров: *a* — светлопольная электронная микрофотография двусино ориентированной ( $2\times 2\times$ ) аморфной пленки ПЭТФ (оттенение Pt+C)<sup>104</sup>; *б* — темнопольная микрофотография пленки натурального каучука<sup>108</sup>; *в* — светлопольная микрофотография пленки ПММА (контрастирование UO<sub>2</sub>)<sup>60</sup>; *г* — то же (фазовый контраст)<sup>115</sup>

ках коллоидия<sup>44, 109</sup>, формвара<sup>109</sup>, в тонких пленках ПЭТФ<sup>103</sup>, ПММА<sup>111</sup>, а также в тонких аморфных неорганических препаратах SiO<sub>2</sub><sup>112, 113</sup> и GeO<sub>2</sub><sup>114</sup>. В общем было ясно, что не последнюю роль в формировании такой морфологии на микрофотографиях играет фазовый контраст, и обычно подобные эффекты рассматривались скорее как нежелательные явления<sup>44, 109</sup>.

В недавней публикации<sup>115</sup> более подробно прослежено влияние фазового контраста на формирование электронно-микроскопического изображения при работе с аморфными объектами в области предельных увеличений. Авторы<sup>115</sup> считают, что фазовый контраст из мешающего фактора можно и нужно превратить в новый эффективный методический прием метода электронной микроскопии в применении к полимерным объектам, каким он проявляет себя<sup>116</sup> при исследовании структуры неорганических материалов на предельных разрешениях. Основным выводом экспериментальной части работы<sup>115</sup> явилось утверждение, что методом фазового контраста в аморфных пленках ПММА (толщиной 100—150 Å) можно выявить зерноподобные образования диаметром 15—30 Å

и их линейную агрегацию с периодичностью 15—40 Å протяженностью 100—200 Å (рис. 6г).

Такое обилие хорошо обоснованных электронно-микроскопических данных по наблюдению узелковых структур в аморфных полимерах дало возможность выдвинуть соответствующую модель структуры аморфных полимеров, детально описанную Иехом в работе<sup>107</sup>. На рис. 4б приведено схематическое изображение этой модели с обозначениями автора<sup>107</sup>. Размер самих зерен (*G*), которые наблюдаются на светлопольных микрофотографиях, обычно составляет 40—100 Å. Центральная часть зерна (*OD*), размером 20—40 Å, состоит из более или менее параллельных и почти одинаково удаленных друг от друга сегментов цепей, и выявляется в опытах по темнопольной электронной микроскопии. Пограничные области зерен, толщиной 10—20 Å, включает в себя складки, концы цепей, отдельные изогнутые цепи. Межзерновые области состоят из участков проходных цепей отдельных (по-видимому, олигомерных) молекул и свободного объема, и имеют размеры 10—50 Å. Уточнение Клемента и Джейла<sup>104</sup> к этой модели касается лишь введения надзернистой структуры (суперузлы, супердомены), внутри которых предполагается большая плотность межзерновых связей, чем между зернами разных супердоменов; авторы не указывают, однако, причину такой дифференциации межзерновых связей.

Авторы полагают<sup>107</sup>, что зерна должны иметь направленные свойства; полимерные цепи могут входить и выходить с торцов зерен, вследствие чего зерна должны быть связаны как нитка бус. В то же время не отрицается возможность связывания зерен в пространственную сетку.

При сопоставлении «электронно-микроскопической» (рис. 4б) и «дифракционной» (рис. 4а) моделей структуры аморфного состояния полимеров (созданных хотя и не одновременно, но независимо друг от друга) отчетливо видно их очевидное сходство. Понятно, что основой для такого сходства явилось использование при построении обеих моделей в принципе одних и тех же дифракционных экспериментальных свидетельств наличия упорядоченности в расположении сегментов цепей в аморфном состоянии. Вкладом метода электронной микроскопии в дальнейшее развитие модели явилось обнаружение границ между областями нематического порядка и беспорядка, и независимое от дифракционных оценок и более детальное установление размерных характеристик. Что касается предположения о преимущественно складчатой конформации макромолекул в упорядоченных областях, заложенного в электронно-микроскопическую модель, то экспериментальными доказательствами этого факта авторы модели не располагали. В пользу гипотезы о складывании цепей в зернах, по их мнению, свидетельствуют такие факты, как переход зерен ПЭТФ размером 75 Å при кристаллизации в изометрические кристаллиты размером 140 Å, по-видимому, со складчатой конформацией цепей в них<sup>104</sup>; коалесценция зерен ПК размером 60—110 Å во время длительного отжига при  $T = T_g$  с образованием пластинчатых кристаллов, складывание цепей в которых доказывается электронографически<sup>105</sup>, или переход узелковой морфологии пленок НК размером 100—150 Å при охлаждении в пластинчатую, с толщиной пластин вдоль цепи 55 Å<sup>108</sup>.

## V. ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Низкая степень упорядоченности в расположении сегментов макромолекул в аморфных полимерах и небольшие размеры упорядоченных областей вызывают необходимость использования как можно более ши-

рого круга физических методов для изучения деталей структуры аморфного состояния. Определенный прогресс в этом направлении уже достигнут, и получен ряд интересных фактов, касающихся надмолекулярной организации аморфных полимеров.

Простые измерения плотности аморфного полимера, например ПММА<sup>117, 118</sup>, обнаружающие ее уменьшение при закалке из высокоэластического состояния и непрерывный рост при отжиге при температуре ниже  $T_g$  уже указывают на существование и обратимость процессов упорядочения в аморфном состоянии, а пропорциональность плотности ориентированных образцов этого же полимера величине двойного лучепреломления<sup>118</sup> достаточно ясно указывает и на характер упорядочения.

Однако не всегда этот метод оказывается в достаточной мере чувствителен; например, в случае ПС плотность остается постоянной вплоть до 50-кратных вытяжек<sup>119</sup>, хотя двойное лучепреломление и ИК-дихроизм четко фиксируют определенную степень молекулярной ориентации<sup>120</sup>. Следует заметить, что пока редко в качестве объектов структурных исследований выбираются ориентированные аморфные препараты. В дополнение к приведенным примерам можно упомянуть о наблюдении большого периода (150—250 Å) на экваторе малоугловой рентгенограммы слабо ориентированного ПВА<sup>121</sup>, а также о результатах рентгенографического и физико-механического изучения модуля упругости ориентированных аморфных волокон полиамидокислот<sup>11</sup>. В работе<sup>11</sup> было обнаружено, что модуль упругости, вычисленный исходя из изменения периода идентичности вдоль цепи под действием растягивающегося усилия, в несколько раз больше, чем макроскопическое значение для образца в целом. По аналогии с хорошо изученным соответствующим явлением в кристаллических полимерах, этот результат может указывать на чередование вдоль оси текстуры областей различной степени упорядочения.

Более обширный материал получен для изотропных образцов. Термографически обнаружено, что в аморфной фазе ПЭТФ<sup>117</sup>, ПВХ и его сополимеров<sup>122—124</sup> при отжиге проходят процессы упорядочения, не связанные с кристаллизацией, эффекты которой проявляются отдельно<sup>125—127</sup>. Интересны попытки применения метода ЯМР к концентрированному раствору и расплаву ПЭ<sup>128</sup>. Наблюданное искажение формы резонансной линии в спектрах этих препаратов авторы интерпретировали как наложение двух компонент, узкой и широкой, которые они относят к разупорядоченным и упорядоченным областям соответственно. Так же на две составляющие была разделена аморфная фаза ПЭ при анализе спектра ЯМР, полученного с использованием методики вращения под «магическим» углом<sup>129</sup>, хотя найденные в<sup>129</sup> количественные соотношения обеих компонент отличаются от данных работ<sup>128</sup>. На проявление упорядочения в аморфных полимерах в ИК-спектрах указывают авторы работы<sup>130</sup>. Они обратили внимание на сходный характер расщепления полосы колебаний связи C=O при высаждении из раствора или из полимеризата аморфного ПММА и при кристаллизации поли-ε-капролактона из расплава. Такой характер расщепления указывает на существование в ПММА каких-то взаимоориентированных молекулярных структур.

В последнее время появилось несколько работ, в которых для анализа структуры аморфных полимеров привлекается метод светорассеяния. Для ПММА<sup>39</sup>, ПС<sup>131</sup>, ПК<sup>39</sup> обнаружено превышение наблюдаемой интенсивности рассеяния с вертикальной поляризацией над расчетной, что можно связать с наличием центров рассеяния размера 1000—2000 Å<sup>39</sup>.

С повышением температуры интенсивность этого рассеяния растет, однако при переходе через  $T_g$  монотонный характер зависимости не изменяется<sup>131</sup>, как этого можно было ожидать, исходя из электронно-микроскопических наблюдений<sup>102, 109</sup>. Компонента рассеяния с горизонтальной поляризацией оказалась независимой как от температуры, так и от угла рассеяния<sup>39, 131</sup>. Это, по мнению авторов<sup>39, 131</sup>, должно означать, что внутреннее строение рассеивающих центров является изотропным, т. е. метод светорассеяния не обнаруживает в молекулярной упаковке анизотропии на масштабном уровне более 1000 Å.

Другой подход использован в работе<sup>132</sup>, в которой авторы решали задачу светорассеяния на ПММА путем замены его моделью, состоящей из сфер с различными показателями преломления. Полученные в конечном итоге гистограммы (показывающие относительное содержание гипотетических сфер с различными коэффициентами преломления) оказались уже чувствительными к эффектам отжига и закалки образца. В то же время вряд ли достаточно обоснованы попытки придать реальный физический смысл абсолютным значениям плотности, вычисленным по полученным коэффициентам преломления. В самом деле, найденные в<sup>132</sup> значения — содержание  $\sim 40\%$  сфер с плотностью  $\rho_{выч} = 1,29 \text{ г}/\text{см}^3$  по сравнению с  $\rho_{ам} = 1,19$  и  $\rho_{кр} = 1,22 \div 1,23 \text{ г}/\text{см}^3$ <sup>5</sup> выглядят очень высокими, особенно после ознакомления с результатами применения метода малоуглового рентгеновского рассеяния к аморфным объектам.

Теория указывает<sup>133</sup>, что интенсивность рассеяния рентгеновских лучей под очень малыми углами материалом с флюктуациями плотности протяженностью от десятков до тысяч ангстрем прямо пропорциональна квадрату разности плотностей «частицы» и среды, числу неоднородностей и экспоненциально связана с их радиусом инерции. Поэтому давно ожидали появления работ по применению метода малоуглового рентгеновского рассеяния для изучения аморфных полимеров, чтобы получить экспериментальные оценки разности плотностей между доменами и междоменным пространством. Уже в первых работах<sup>117, 134</sup> авторы подчеркивали очень низкую интенсивность малоуглового рассеяния аморфными полимерами; в пределах невысокой разрешающей способности использованной аппаратуры ( $2\theta \geqslant 8,5'$ ) опытные кривые для ПЭТФ хорошо описывались приближением Гинье<sup>133</sup> с радиусом инерции областей неоднородности  $15 \div 20 \text{ \AA}$ <sup>134, 135</sup>. Это оказалось вдвое меньше, чем радиус доменов из электронно-микроскопических измерений<sup>56, 109</sup>. Было отмечено, что отжиг при температуре ниже  $T_g$  приводит к увеличению величины произведения числа центров рассеяния на квадрат разности плотностей. В работе<sup>136</sup> при изучении методом малоуглового рентгеновского рассеяния процесса кристаллизации этого же полимера было обнаружено уменьшение плотности некристаллизующихся областей от  $1,337$  до  $1,31 \text{ г}/\text{см}^3$  (т. е. на  $1,5\%$ ) при увеличении степени кристалличности до максимального уровня.

По-видимому, первыми, кто на основании абсолютных измерений интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния попытался оценить непосредственно разницу плотностей между доменами и междоменным пространством, были Лин и Крамер<sup>137</sup>; для ПК они нашли радиус инерции неоднородностей  $130 \text{ \AA}$ , а искомая разница плотностей составила  $1,6 \div 1,8\%$  ( $\rho_{кр}$  больше  $\rho_{ам}$  на  $21\%$ ). Вскоре ПК был исследован при использовании малоугловой аппаратуры сверхвысокого разрешения<sup>138</sup> ( $2\theta_{min} = 10''$ ). Интенсивность рассеяния в области умеренно малых углов ( $2\theta > 20'$ ) оказалась практически постоянной и хорошо соответствовала теоретическому рассеянию на флюктуациях плотности гомогенной жидкости. В области углов, приближающихся к предельно низким

для данной аппаратуры, интенсивность рассеяния резко возрастила и не могла быть описана в координатах Гинье одним значением радиуса инерции. Поэтому из обработки опытных данных не удается одновременно вычислить интересующую нас разность плотностей и концентрацию центров рассеяния. Если принять за плотность доменов  $\rho_{kp}$ , то их размеры будут лежать в пределах от 50 до 3000 Å, а объемная фракция составит  $\sim 0,04\%$ . Скорее всего, это частицы пыли, остатки катализаторов и т. п. Если же объемную долю и размеры взять из данных элек-

Полимер	$M_w \cdot 10^{-3}$	$R_w$ (бл), Å	$R_w(0)$ <sup>135</sup> расч. Å	$\frac{R_w(\text{бл}) - R_w(0)}{R_w(0)}$ , %	$\frac{R_w(\text{бл})}{M_w^{1/2}}$
ПС	7,1	30 <sup>142</sup>	23,1	24,2	0,33
ПС	21	40 <sup>143</sup>	39,7	0,8	0,28
ПС	57	80 <sup>143</sup>	65,3	22,5	0,34
ПС	90	100 <sup>143</sup>	82,1	24,8	0,30
ПС	97	90 <sup>145</sup>	85,1	5,4	0,29
ПС	112	115 <sup>143</sup>	91,5	25,7	0,35
ПС	325	200 <sup>143</sup>	156	28,2	0,35
ПС	390	280 <sup>145</sup>	258	8,5	0,30
ПММА	250	116—130 <sup>146—148</sup>	109 <sup>146</sup>	16—19	—
ПЭ	81	126 <sup>39</sup>	123 <sup>39</sup>	24,4	—

тронной микроскопии ( $\sim 50\%$  и 50—100 Å соответственно), то плотность доменов должна быть очень близка к плотности матрицы. Аналогичный результат получен в работе <sup>39</sup> для ПММА и в <sup>101</sup> для ПГЭ.

Таким образом, данные малоуглового рентгеновского рассеяния указывают на очень незначительную разницу (1,5% или менее) в плотности неоднородностей в структуре аморфных полимеров.

Новая страница в исследованиях структуры аморфных полимеров открылась работой Крикбаума и Гудвина <sup>139</sup>, в которой метод малоуглового рассеяния специально подготовленными препаратами был использован для определения размеров одиночных макромолекул в блочном состоянии. В этой работе изучалось рассеяние рентгеновских лучей 5%-ным твердым раствором молекул ПС, утяжеленных на концах атомами Ag, в среде обычного ПС. Вычисленное средне-квадратичное расстояние между атомами Ag, т. е. между концами цепи, составило 269 Å, что на 24% превышало невозмущенные размеры макромолекул данной молекулярной массы (217 Å для  $M=8,7 \cdot 10^4$  по Флори <sup>140</sup>).

Большее распространение в последующие годы получил метод малоуглового рассеяния нейtronов твердыми растворами с низкой концентрацией дейтерированных молекул в среде обычных или наоборот. Большинство исследований было проведено на ПС <sup>141—145</sup>, а также на ПММА <sup>146—148</sup> и расплаве ПЭ <sup>39</sup>. Во всех случаях радиус инерции макромолекул в блоке  $R_w(\text{бл})$  оказался сопоставимым с данными для растворов в  $\theta$ -растворителе  $R_w(\theta)$ , но обычно все же превышал его в среднем на 20%, что можно видеть из приведенной таблицы. Там же для ПС хорошо прослеживается пропорциональность размера макромолекул в блоке молекулярной массы в степени 1/2: ( $R_w(\text{бл}) = 1/3 \cdot M_w^{1/2}$ ); аналогичная зависимость найдена и для ПММА <sup>148</sup>.

Продемонстрированная в этих работах возможность получения количественной информации о размерах макромолекул в блоке несомненно является одним из крупнейших достижений полимерной науки последних лет. Все же выводы, сделанные авторами этих работ и поддержанные такими авторитетами, как Фишер <sup>39</sup> и Флори <sup>162</sup>, о соответствии кон-

формации макромолекул в блоке и растворе на основании лишь соответствия их внешних размеров, по нашему мнению, излишне категоричны.

В поисках путей разрешения кажущегося противоречия между многочисленными фактами проявления эффектов упорядочения в упаковке макромолекул и их клубообразной формой авторы ряда работ пошли на дальнейшее углубление аналогии аморфной и кристаллической структур — была высказана гипотеза о складывании макромолекулы в стеклообразных полимерах. По-видимому, впервые это было сделано Робертсоном<sup>149</sup>. Непосредственным поводом для этого послужили результаты проведенного им сравнения опытных величин отношения плотностей ряда полимеров в кристаллическом и аморфном состоянии с расчетными для различных взаимных углов наклона соседних сегментов цепей. Наилучшее соответствие наблюдалось, если нарушения параллельности сегментов не превышали 5—15° для разных полимеров. Однако недавно расчеты Робертсона по плотности упаковки молекул при косых контактах были подвергнуты серьезной критике. По данным Фишера с соавт.<sup>39</sup>, расчетная плотность упаковки ПЭ в предположении хаотического распределения углов контакта соседних сегментов составила 0,687, тогда как опытные значения для расплава и стеклообразного состояния равны 0,625 и 0,645 соответственно.

Несмотря на спорность исходной предпосылки, гипотеза складывания цепей в аморфном состоянии завоевала широкую популярность. Детализация ее была осуществлена в работе Привалко с соавт.<sup>150</sup>, предложившими выражение для вычисления длины складки по опытным значениям молекулярной массы, стерического фактора заторможенности внутреннего вращения и поперечного сечения молекул. Активно ведутся поиски экспериментальных доказательств складывания цепей в аморфном состоянии. Так, сообщалось о наблюдении малоугловых меридиональных рефлексов в некоторых кристаллизующихся полимерах и в том случае, когда кристаллизация в них, по данным рентгенографии в больших углах, еще не прошла<sup>151</sup>. Петерман и Гляйттер<sup>152</sup> наблюдали, что если монокристалл ПЭ, оси сложенных цепей в котором параллельны электронному пучку, расплавить прямо в электронном микроскопе, то на полученной электроннограмме отсутствует диффузное кольцо с периодом 2,55 Å. Это значит, что и после плавления оси макромолекул сохраняют прежнюю ориентацию перпендикулярно плоскости препарата и, следовательно, по-прежнему имеют складчатую конформацию. Также при изучении ПЭ было обнаружено<sup>153</sup>, что с увеличением молекулярной массы диамагнитная восприимчивость резко возрастает в области перехода от парафиновых кристаллов с выпрямленными цепями к кристаллам ПЭ со складчатой конформацией, достигая и даже несколько превышая уровень, соответствующий жидким парафинам. Далее оказалось, что в этой же области имеет место возрастание и диамагнитной восприимчивости расплава ПЭ до уровня, характерно для газообразных парафинов. Сравнение опытных данных по оптической анизотропии макромолекул, средне-квадратичных расстояний между концами цепи и ряда других подобных характеристик ПЭ с расчетными для моделей цепей, содержащих выпрямленные участки разной длины, показало<sup>154</sup>, что при длине таких участков в 10—20 звеньев имеет место наиболее удовлетворительное их соответствие. При исследовании зависимости плотности и поверхностного натяжения узких фракций ПОЭ от молекулярной массы был обнаружен минимум в интервале значений  $M(\sim 3000)$ , где при кристаллизации начиналось складывание цепей. Аналогичный характер эти зависимости имели и в случае некристаллизующихся олигомеров диэтиленгликольдипината<sup>155, 156</sup>.

Заканчивая обзор экспериментальных результатов изучения структуры аморфных полимеров структурными методами, следует также заметить, что отмечавшаяся неоднократно неоднозначность, а иногда и противоречивость прямой структурной информации, очень широкий набор высокоспециализированных методов исследования, а вследствие этого большая разбросанность литературных источников по страницам нескольких десятков наименований журналов, и ряд других подобных причин способствовали появлению целого ряда моделей аморфного состояния, вызванных необходимостью логичного объяснения аномалий в макроскопических свойствах полимеров: молекулярно-доменная модель — для описания реологических явлений, механического разрушения<sup>157</sup>, складчато-фибрillярная модель — для объяснения аномалий восстановления вынуждено-эластической деформации<sup>158</sup>, ее кластерная модификация<sup>159</sup>, дислокационная модель — для вязкого течения<sup>160</sup>, ассоциативная модель — для описания динамо-механических данных<sup>161</sup> и т. п. Отличительной чертой таких моделей является излишняя детализация, структурных доказательств для которой в настоящем времени в полной мере не имеется.

\* \* \*

Широкое применение традиционных и новейших средств физического эксперимента к анализу структуры аморфных полимеров позволило надежно выявить ряд важных характеристик этой структуры.

В первую очередь следует назвать определение размеров отдельных макромолекул в изотропных блочных образцах (среднеквадратичное расстояние между концами цепи, средневесовой радиус инерции) по данным малоуглового рассеяния, главным образом, нейтронов. Основной результат этих исследований — размеры макромолекул пропорциональны корню квадратному из молекулярной массы и ~ на 20% больше размера гауссова клубка.

Следующим важным выводом, вытекающим из анализа дифракции рентгеновских лучей и электронов при больших углах рассеяния, является утверждение о наличии примерно параллельной укладки сегментов цепей в микрообластях размерами 20—50 Å. Данные рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами добавляют к этому, что плотность таких микрообластей очень мало отличается от плотности участков с косыми контактами сегментов цепей (1,5% или менее).

Несмотря на малые различия в плотности, путем правильного использования различных примеров метода электронной микроскопии (контрастирование, травление, темнопольная техника, эффекты фазового контраста), удалось визуализировать эти неоднородности в упаковке макромолекул.

Большую популярность завоевала гипотеза складывания цепей при образовании упорядоченных микрообластей в аморфных полимерах, основанием для которой послужили некоторые теоретические разработки и ряд экспериментальных аналогий с явлениями складывания цепей в полимерных монокристаллах. Следует учесть все же, что все опытные данные по вопросу складывания цепей получены для аморфного состояния кристаллизующихся полимеров.

Из большого числа схематических моделей структуры аморфных полимеров в неориентированном состоянии (на масштабном уровне до ~ 100—200 Å) наиболее полно соответствуют перечисленным выше характеристикам модели Вайнштейна и Иеха — Джейла, отличающиеся

лишь отсутствием или наличием требования обязательной складчатости макромолекул.

Имеющиеся в настоящее время данные о структуре на следующем масштабном уровне (сотни и тысячи ангстрем) немногочисленны и противоречивы. Практически отсутствуют надежные данные по структуре ориентированного состояния аморфных полимеров, и именно здесь следует ожидать в самом ближайшем будущем новых крупных достижений в познании тонкой структуры аморфных полимеров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Storks, J. Am. Chem. Soc., 60, 1753 (1938); цит. по: Новые исследования по кристаллографии и кристаллохимии, ИЛ, М., 1951.
2. P. H. Till, J. Polym. Sci., 17, 447 (1957).
3. A. Keller, Phil. Mag., 22, 1171 (1957).
4. E. W. Fischer, Z. Naturforsch., 12a, 753 (1957).
5. Ф. Х. Джайл, Полимерные монокристаллы, «Химия», Л., 1968.
6. Л. Мандельберн, Кристаллизация полимеров, «Химия», М.—Л., 1966.
7. Х. Кейт, Кристаллизация линейных полимеров, в сб. Физика и химия твердого состояния органических соединений, «Мир», М., 1967.
8. С. Я. Френкель, Дополнения к монографии<sup>5</sup>, стр. 478—541.
9. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Коллоидн. ж., 19, 141 (1957).
10. Г. Л. Слонимский, II Междунар. симпозиум по морфологии полимеров, Киев, 1974.
11. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967.
12. А. И. Китайгородский, Порядок и беспорядок в мире атомов, «Наука», М., 1966.
13. G. W. Gray, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, L., 1962.
14. И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, «Наука», М., 1966.
15. J. R. Katz, Trans. Faraday Soc., 32, 77 (1936).
16. R. Hosemann, S. N. Bagchi, Direct Analysis of Diffraction by Matter, North-Holland, Amsterdam, 1962.
17. K. Hosemann, Polymer, 3, 349 (1962).
18. А. И. Китайгородский, ДАН СССР, 124, 861 (1959).
19. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, М., 1963.
20. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, М., 1955.
21. A. Coumoulos, J. Proc. Soc., 182, 166 (19431) цит. по: З. Г. Пинскер. Дифракция электронов. Изд-во АН СССР, М.—Л., 1949.
22. H. A. Stuart, The Physik der Hochpolymeren, B. III, Springer-Verlag, Berlin, 1955.
23. S. Krimm, A. Tobolsky, Textile Research, 21, 806 (1951).
24. M. Mammi, V. Nardi, Nature, 199, 247 (1963).
25. В. И. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Высокомолек. соед., 9A, 495 (1967).
26. G. Natta, SPE Journ., 15, 368 (1959).
27. G. Farrow, J. Appl. Polym. Sci., 9, 1227 (1965).
28. C. Ruscher, J. Faserforsch, Textiltechnik, 15, 15 (1964).
29. А. Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей, Изд-во «Высшая школа», М., 1971.
30. H. G. Killian, K. Boneke, J. Polym. Sci., 58, 311 (1962).
31. K. Katada, Acta Cryst., 16, 290 (1963).
32. F. A. Bovey, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 10, 9 (1969).
33. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, ДАН СССР, 170, 1368 (1966).
34. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 11A, 329 (1969).
35. Э. Б. Боян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Там же, 13A, 1803 (1971).
36. Э. Б. Боян, Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, Н. Ф. Бакеев, Там же, A16, 376 (1974).
37. Ю. К. Овчинников, Е. М. Антипов, Г. С. Маркова, Там же, A17, 1806 (1975).
38. G. D. Wignall, G. W. Longman, J. Mater. Sci., 8, 1439 (1973).
39. E. W. Fischer, J. H. Wendorff, M. Dettenmaier, G. Leiser, I. Voigt-Martin, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 15, № 2, 8 (1974).
40. Л. Казарян, Д. Я. Иванкин, Высокомолек. соед., 7, 80 (1965).
41. Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С. Я. Френкель, Там же, A17, 609 (1975).
42. T. E. Brady, G. S. J. Jeh, J. Polym. Sci., B10, 731 (1972).
43. T. E. Brady, G. S. J. Jeh, J. Macromol. Sci., 137, 243 (1973).

44. Г. Шимель, Методика электронной микроскопии, «Мир», М., 1972.
45. E. Huseman, H. Ruska, J. Pract. Chem., 156, 1 (1940).
46. R. F. Boyer, R. D. Heidenreich, J. Appl. Phys., 16, 625 (1945).
47. B. H. Siegel, D. H. Johnson, H. Mark, J. Polym. Sci., 5, 111 (1949).
48. A. G. Nasini, G. Ostacoli, G. Sacini, G. Mildifassi, Symp. Intern. Chim. Macromol., Milan, 1954, S. 342; цит. по <sup>52</sup>.
49. T. G. Schoon, Kautschuk und Gummi, 1, 17 (1956).
50. T. G. Rochov, J. Appl. Polym. Sci., 9, 569 (1965).
51. H. P. Wohnsider, J. Polym. Sci., C3, 77 (1963).
52. T. G. Rochov, Analyt. Chem., 33, 810 (1961).
53. T. G. Rochov, F. G. Rowe, Там же, 21, 461 (1949).
54. E. H. Erath, M. Robinson, J. Polym. Sci., C3, 65 (1963).
55. R. J. Bird, J. Mann, G. Pogany, Polymer, 7, 319 (1965).
56. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 13А, 1905 (1971).
57. О. Ф. Кириенко, Автограферат канд. дисс. ЛГПТИ, Л., 1974.
58. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, вып. 13, 1974, стр. 95.
59. T. G. F. Schoon, O. Teichmann, Kolloid-Z., 197, 35 (1964).
60. T. G. F. Schoon, R. Kreishmer, Там же, 197, 45 (1964).
61. M. J. Richardson, J. Polym. Sci., C3, 21 (1963).
62. M. J. Richardson, Proc. Roy. Soc., A279, 50 (1964).
63. G. Koszterszitz, G. V. Schulz, Preprints XXIII Internat. Symp. on Macromol., JUPAC, Madrid, v. 2, 1974, p. 730.
64. В. А. Каргин, Процессы полимерной химии, «Наука», М., 1969, стр. 7.
65. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1965, 5; 1966, 643.
66. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630 (1964).
67. Н. Ф. Бакеев, Докт. дисс., М., МГУ, 1967.
68. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Веригин, ДАН СССР, 122, 97 (1958).
69. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Колл. ж., 19, 133 (1957).
70. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. М. Китайгородский, А. А. Жданов, Е. М. Белавцева, В. Ю. Левин, ДАН СССР, 166, 593 (1966).
71. В. А. Каргин, А. А. Эфендиев, З. Я. Берестнева, ДАН СССР, 155, 140 (1964); 157, 125 (1964).
72. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Там же, 144, 1089 (1962).
73. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Там же, 159, 885 (1964).
74. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Там же, 162, 851 (1965).
75. А. Л. Волынский, Т. М. Орлова, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 12Б, 202 (1970).
76. А. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, Там же, 13А, 44 (1971).
77. Дж. В. С. Херл, в сб. Структура волокон, «Химия», 1969, стр. 152.
78. A. Utsuo, R. S. Stein, J. Polym. Sci., B3, 49 (1965).
79. М. А. Нагов, Л. Б. Пеева, Высокомолек. соед., 8, 1846 (1966).
80. И. Н. Вишневская, Д. Н. Борт, Ю. В. Овчинников, Б. Ф. Теплов, К. С. Минскер, Там же, 8, 2035 (1966).
81. Ю. В. Овчинников, Б. Ф. Теплов, И. Н. Вишневская, Д. Н. Борт, Там же, B10, 905 (1968).
82. Н. В. Плещиццев, Катодное распыление. Атомиздат, М., 1968.
83. E. Jakopic, Electron. Microscopy, v. 1, Delft, 1960, p. 559.
84. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Завод. лаб., 1966, № 2, 201.
85. Э. И. Евко, Ж. физ. химии, 42, 3140 (1968).
86. Л. Н. Безрук, Физ.-хим. механика материалов, 4, 105 (1968).
87. E. W. Fischer, H. Goddar, J. Polym. Sci., C16, 4405 (1969).
88. Е. В. Лебедев, Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, в сб. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 2.
89. Д. Н. Борт, Н. А. Окладнов, В. Л. Гуляев, Высокомолек. соед., 9Б, 500 (1967).
90. Л. И. Безрук, В. И. Грабошникова, Ю. С. Липатов, Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», Киев, вып. 10, 1972.
91. С. Н. Журков, В. А. Марухин, Л. П. Романкова, А. И. Слуцкер, Высокомолек. соед., 4, 282 (1962).
92. E. W. Fischer, H. Goddar, G. F. Schmidt, Kolloid-Z., 226, 30 (1968).
93. Т. И. Волков, Б. Г. Баранов, в сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», М., 1968, стр. 5.
94. К. З. Гумаргалиева, Е. М. Белавцева, М. Р. Киселев, Э. К. Евко, В. М. Лукьянович, Высокомолек. соед., 8, 1742 (1968).
95. И. И. Петрова, А. Е. Чалых, А. Авгонов, В. М. Лукьянович, Там же, A15, 1421 (1973).
96. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, Ж. Г. Василенко, В. И. Герасимов, Там же, A16, 1289 (1974).

97. В. Г. Тищенко, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Там же, 14Б, 911 (1972).
98. А. Е. Чалых, Ю. А. Хрусталев, В. М. Лукьянович, Коллонд. ж., 35, 397 (1973).
99. А. Е. Чалых, И. И. Петрова, Б. Н. Динзбург, В. М. Лукьянович, Н. В. Смирнова, Высокомолек. соед., А15, 2598 (1973).
100. А. Е. Чалых, Н. В. Майорова, М. И. Калякина, И. И. Петрова, Там же, Б16, 584 (1974).
101. А. Е. Чалых, Ф. М. Смехов, А. Т. Санжаровский, С. В. Якубович, Там же, А16, 1748 (1974). Там же, А17, 836 (1975).
102. W. Frank, H. Gododar, H. A. Stuart, J. Polym. Sci., B5, 711 (1967).
103. G. S. J. Jeh, P. H. Geil, J. Macromol. Sci., B1, 235 (1967).
104. J. Klement, P. H. Geil, Там же, B5, 505 (1971).
105. A. Siegman, P. H. Geil, Там же, B4, 239 (1970).
106. G. S. J. Jeh, Там же, B6, 451 (1972).
107. G. S. J. Jeh, Там же, B6, 465 (1972).
108. D. Luch, G. S. J. Jeh, J. Appl. Phys., 43, 4326 (1972).
109. P. H. Geil, Report at International Symp. on Macromol., JUPAC, Aberdin, 1974.
110. K. Neki, P. H. Geil, J. Macromol. Sci. (Phys.), B8, 1974; цит. по <sup>138</sup>.
111. Д. Н. Борт, В. Д. Романов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., Б16, 323 (1974).
112. A. F. Prebus, J. W. Michner, Ind. Eng. Chem., 46, 147 (1954); цит. по <sup>138</sup>.
113. T. P. Sevarol, D. R. Uhlmann, in Amorphous Materials, N.-Y., 1972; цит. по <sup>138</sup>.
114. J. Zarzisni, R. Mezard, Phys. Chem. Glasses, 3, 163 (1962); цит. по <sup>138</sup>.
115. В. П. Лебедев, В. Д. Романов, Д. Н. Борт, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., А18, 85 (1976).
116. Р. Хайденрайх, Основы просвечивающей электронной микроскопии, «Мир», М., 1966.
117. M. S. Ali, R. P. Sheldon, J. Polym. Sci., C38, 97 (1972).
118. М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкун, Высокомол. соед., А14, 357 (1972).
119. Г. А. Отрадина, А. Д. Габараева, М. Ф. Милагин, Н. И. Шишкун, Механика полим., 1967, 777.
120. М. Ф. Милагин, А. Д. Габараева, Н. И. Шишкун, Высокомолек. соед., 12А, 513 (1970).
121. Ю. С. Надежин, А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Там же, 15Б, 724 (1973).
122. P. V. McKinney, C. R. Foltz, J. Appl. Polym. Sci., 11, 1189 (1967).
123. Н. А. Окладнов, Тезисы докладов II Симпозиума по термодинамике и термохимии элементоорганических соединений, Горький, 1970, стр. 15.
124. Н. А. Окладнов, Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, Тезисы докладов Всесоюз. конф. по термодинамике органических соединений, Горький, 1973, стр. 62.
125. И. Ватанабе, И. Кондо, Э. Иида, Когэ кагаку дзасси, 69, 1781 (1966), РЖХим., 1967, 7C46.
126. J. E. Clark, Polym. Eng. Sci., 7, 137 (1967).
127. В. П. Лебедев, Н. А. Окладнов, М. Н. Шлыкова, Пластич. массы, 1968, 8.
128. W. Z. Golz, H. G. Zachmann, Kolloid-Z., 247, 814 (1971).
129. B. Schneider, H. Piccova, D. Dockočilova, Macromolecules, 5, № 2, 120 (1972).
130. В. П. Роцунин, Т. К. Гончаров, З. А. Карапетян, Э. А. Джавадян, Э. А. Розенберг, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., 14Б, 484 (1972).
131. G. D. Patterson, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 15, № 2, 15 (1974).
132. Ю. С. Середа, Б. П. Штаркман, С. А. Аржаков, ДАН СССР, 214, 1538 (1974).
133. А. Гинье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, М., 1961.
134. P. J. Harget, A. Siegman, J. Appl. Phys., 43, 4357 (1972).
135. P. J. Harget, S. M. Aharoni, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 15, № 2, 39 (1974).
136. E. H. Müller, Coll. Polym. Sci., 262, 696 (1974).
137. W. Lin, E. J. Kramer, J. Appl. Phys., 44, 4288 (1973); цит. по <sup>138</sup>.
138. D. R. Uhlmann, A. L. Renninger, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 15, № 2, 28 (1974).
139. U. H. Krigbaum, R. W. Goodwin, J. Chem. Phys., 43, 4523 (1965).
140. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.-Y., 1953.
141. J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, Preprints JUPAC, v. III, Helsinki, 1972, p. 83.
142. J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, J. Mous, C. Picot Compt. rend., 275, 175 (1972).
143. H. Benoit, D. Decker, J. S. Higgins, C. Picot, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, R. Ober, Nature Phys. Sci., 245, 13 (1973); цит. по РЖФиз., 1975, С1565.
144. J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. Cloizenux, Macromolecules, 7, 863 (1974); цит. по РЖХим., 1975, С1565.
145. G. D. Wignall, J. Schelten, D. J. H. Ballard, Europ. Polym. J., 9, 965 (1973).
146. R. G. Kirste, W. A. Kruse, J. Schelten, Macromol. Chem., 162, 299 (1973).
147. R. G. Kirste, W. A. Kruse, J. Schelten, JUPAC Internat. Symp. on Macromol., Aberdeen, E-21, 1973, p. 305.
148. R. G. Kirste, W. A. Kruse, J. Schelten, J. Appl. Cryst., 7, 188 (1974).
149. R. E. Robertson, J. Phys. Chem., 69, 1575 (1965).

- 
150. В. П. Привалко, Ю. В. Пасечник, Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 15Б, 381 (1973).
  151. K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, Kolloid-Z., 226, 126 (1968).
  152. J. Petermann, H. Gleiter, Phil. Mg., 28, 271 (1973).
  153. F. J. Baltá-Calleja, J. Polym. Sci., C16, 4311 (1969).
  154. A. E. Tonnelly, J. Chem. Phys., 53, 4339 (1970).
  155. Ю. С. Липатов, А. П. Лободина, В. К. Майструк, В. П. Привалко, А. Е. Файнерман, Высокомолек. соед., 15Б, 725 (1973).
  156. А. П. Лободина, Автореферат канд. дисс., ИХВС АН УССР, Киев, 1974.
  157. А. М. Aharoni, J. Appl. Polym. Sci., 16, 3275 (1972); 17, 1507 (1973).
  158. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., 15А, 1155 (1973).
  159. В. И. Бекичев, Там же, 17А, 204 (1975).
  160. P. B. Bowden, S. Raha, Phil. Mag., 29, 149 (1974).
  161. А. Д. Служин, Высокомолек. соед., 16Б, 403 (1974).
  162. P. J. Flory, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 15, № 2, 2 (1974).
-