

Межмолекулярное взаимодействие в полимерах и модель физической сетки

В.И.Иржак, Г.В.Королев, М.Е.Соловьев

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515–3588

Ярославский государственный технический университет

150053 Ярославль, Московский просп., 88

Изложены современные взгляды на характер межмолекулярного взаимодействия и межцепную организацию полимеров в высокоэластическом состоянии. Рассмотрена возможность представления системы межмолекулярных взаимодействий в виде бесконечной сетки физических связей (модель физической сетки). Проведено сопоставление полимерных физических сеток с ассоциатами, которые образуются в среде низкомолекулярных органических соединений, содержащих центры локализованных межмолекулярных взаимодействий. На основе модели сетки физических узлов проанализированы основные физические свойства полимеров.

Библиография — 280 ссылок.

Оглавление

I. Введение	179
II. Межмолекулярное взаимодействие в «бесструктурной» полимерной системе	180
III. Локализованные межмолекулярные взаимодействия и их роль в низкомолекулярных жидкостях и полимерах	182
IV. Термодинамическая модель деформации эластомеров при наличии физической сетки	192
V. Заключение	196

I. Введение

Наука о структуре аморфных полимеров имеет длительную историю. Фундаментальные идеи о природе упругости эластомерных сеток, заложенные в 30-е годы Марком, Гуттом, Куном¹ и основанные на модели перекрывающихся статистических клубков,^{2–4} позволили объяснить многие термодинамические и механические свойства эластомеров. В 60-х годах была сделана попытка пересмотреть сложившиеся представления о структуре аморфных полимеров на основе концепции Френкеля⁵ о существовании квазикристаллического ближнего порядка в жидкостях. Каргин, Китайгородский и Слонимский выдвинули гипотезу о «пачечном»

строении аморфных полимеров.⁶ Согласно данной модели, основным структурным элементом системы является не собственно макромолекула, а межмолекулярная пачка, состоящая из нескольких параллельно уложенных макромолекул в развернутой конформации.^{7–9} Однако пачечная модель встретила весьма серьезные возражения. Флори² теоретически показал, что с увеличением концентрации раствора объемные эффекты в полимере исчезают и в блоке макромолекула имеет форму невозмущенного статистического клубка. Такой же результат дают расчеты методом Монте-Карло:^{10–12} моделирование конформаций взаимно непересекающихся цепей показало, что постепенное заполнение ограниченного объема позволяет достичь такой плотности упаковки сегментов, которая соответствует плотности блочного полимера, при сохранении конформации гауссового клубка. Конформационный анализ макромолекул на базе поворотно-изомерной модели^{3,4,13} также привел к выводу, что макромолекула, обладающая минимумом гиббсовой энергии, должна содержать достаточно большое количество связей в *gauche*-положении. Убедительные доказательства в пользу модели аморфного полимера, состоящего из самопересекающихся случайных клубков, были получены с использованием техники малоуглового рассеяния нейтронов.¹⁴ Прямое измерение дифракции нейтронов в дейтерированных образцах стеклообразного полистирола,^{15–17} полиметилметакрилата,¹⁸ а также в расплаве полиэтилена^{18–20} показало, что среднеквадратичные размеры макромолекул в блоке и в разбавленных идеальных растворах совпадают в пределах ~10%.

Все это привело не только к полному отказу от «пачечной» модели, но и к отрицанию многими авторами самой возможности образования каких-либо структур в аморфных полимерах. Такой вывод, конечно, не может не вызывать

В.И.Иржак. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физико-химии межфазных явлений ИХФЧ РАН. Телефон (096) 517–1690.

Область научных интересов: кинетика полимеризационных процессов, структура и свойства сетчатых полимеров, релаксационные свойства полимеров и полимерных матриц, физико-химия межфазных явлений в полимерных композитах.

Г.В.Королев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией сетчатых полимеров того же института. Телефон (096) 517–1089.

Область научных интересов: кинетика и механизм процессов образования и свойства сетчатых полимеров, включая физические сетки.

М.Е.Соловьев. Доктор физико-математических наук, профессор Ярославского государственного технического университета.

Область научных интересов: статистическая физика макромолекул, физико-механические свойства эластомеров, физика диспергирования полимеров.

Дата поступления 24 июня 1996 г.

возражений. Совокупность накопленных экспериментальных данных свидетельствует о том, что идеальный полимер, имеющий вид бесструктурной жидкости, которая состоит из самопересекающихся случайных клубков, является, скорее, исключением, чем правилом. Действительно, соответствующее данной модели механическое поведение сетчатых эластомеров реализуется лишь в особых условиях: когда они находятся в набухшем состоянии или при весьма небольших удлинениях.²¹ В остальных случаях наблюдаются отклонения от предсказаний теории высокоэластичности. Очевидно, это связано не только с несовершенством самой теории,^{22–25} но и с несоответствием структуры реальных сеток модели бесструктурного полимера.^{26–28}

Необходимо помнить о структурной неоднородности полимеров на молекулярном (композиционном),²⁹ топологическом и надмолекулярном (неоднородность флуктуационного происхождения, морфологические и микрофазовые образования) уровнях. Следует также учитывать, что спектр используемых на практике полимеров чрезвычайно широк и включает такие системы, как термообратимые гели, блок-сополимеры, взаимопроницающие полимерные сетки и полиэлектролиты.

В настоящем обзоре сделана попытка описать современные представления о структуре полимерных систем, находящихся в высокоэластическом состоянии, и на основе модели сетки физических узлов проанализировать основные физические свойства таких полимеров.

II. Межмолекулярное взаимодействие в «бесструктурной» полимерной системе

В первую очередь рассмотрим бесструктурную модель строения полимерного тела, в которой единственным учитываемым фактором является наличие длинных цепей, а единственным видом межмолекулярного взаимодействия (ММВ) — отталкивание, обусловленное их взаимной непроницаемостью.

1. Модель топологических узлов (сетка зацеплений)

Простейшей и в то же время наиболее очевидной особенностью «бесструктурной» системы являются топологические ограничения, вызванные взаимной непересекаемостью цепей. Еще в 1944 г. было обнаружено, что модуль упругости вулканизированного бутылкаучука отличается от значений, полученных путем расчета на основе кинетической теории высокоэластичности.³⁰ Это связывали с наличием трех видов дефектов сетки: концов, петель и зацеплений. Последние существуют в сетке до сшивания, сшивание лишь фиксирует их, создавая им возможность проявиться в качестве дополнительных узлов.

Уже первые исследования натурального каучука обнаружили обратимый характер его деформаций, который проявляется, если время выдержки образца под нагрузкой достаточно мало.³¹ Этот эффект объясняли переплетением молекул с образованием зацеплений, которые в течение короткого времени действуют подобно химическим сшивкам. Позднее было обнаружено несколько характерных особенностей механического поведения полимеров, обусловленных межцепным взаимодействием. К ним относятся характерный перегиб на зависимостях вязкости расплавов и растворов полимеров от их молекулярной массы и концентрации, существование на термомеханических кривых плато, отвечающего квазиравновесному высокоэластическому состоянию, и наличие длинновременной области на спектрах времен релаксации. В литературе для описания этих явлений используют термины «зацепление» (entanglements, coupling), «временная сшивка», «физическая сетка».

Первые систематические исследования физической сетки в эластомерах были проведены Тобольским.^{31–33} Еще в

1946 г. была предложена модель сетчатого эластомера, согласно которой узлы могут разрушаться под действием тепловых флуктуаций и затем вновь восстанавливаться.³¹ В этом случае возможно характерное вязкоупругое поведение эластомера: упругий отклик при быстром нагружении и вязкое течение и релаксация напряжения при медленном нагружении. В монографии³³ была сделана попытка систематизировать вязкоупругие свойства, связанные с возникновением сетки зацеплений, и оценить длину цепей между зацеплениями на основе теории высокоэластичности.

Проблеме зацеплений как специфическому виду ММВ в полимерах посвящены обзоры^{34–37}.

Хотя существование зацеплений цепей кажется вполне очевидным, непосредственно наблюдать их никому не удавалось. Свидетельством топологических ограничений обычно считают отклонение реальных упругих свойств эластомера от свойств, предсказанных классической теорией высокоэластичности. Однако сам факт существования топологических ограничений еще не говорит о том, что зацепления являются именно захлестами и переплетениями цепей. В связи с этим было предпринято несколько теоретических попыток оценить вероятность образования захлеста, исходя из геометрических параметров цепи. Так, Хофман³⁸ попытался оценить молекулярную массу участка цепи между зацеплениями. Он предположил, что зацепления представляют собой такой тип межмолекулярных контактов, при которых одна цепь образует петлю вокруг другой. Расчет был проведен для полиметиленовой цепи при условии, что петли образуются четырьмя–шестью метиленовыми группами, и с учетом геометрических соотношений, существующих в тетрафункциональном узле. Согласно расчету число связей между зацеплениями должно составлять 175, что согласуется с экспериментом.

Другие попытки оценить расстояния между зацеплениями на основе геометрических соображений привели к иным результатам. Так, было найдено, что в цепи из 700 звеньев петля может быть образована последовательностью, включающей не менее 30 звеньев.³⁹ Расчет густоты сетки зацеплений в виде петель, проведенный с использованием ван-дер-ваальсовых объемов молекул и коэффициента молекулярной упаковки, привел к заключению, что эффективное расстояние между петлями должно быть таким, чтобы масса этого участка цепи превышала среднюю молекулярную массу обычного полимера в несколько раз.⁴⁰ Было также показано, что образование петель невыгодно и по термодинамическим причинам. В работах Франк-Каменецкого и Вологодского (см. обзор⁴¹) дана оценка вероятности образования петель и циклов сложной конфигурации. Эти результаты особенно важны при рассмотрении топологической структуры сетчатых полимеров.

2. Свойства полимеров, связанные с топологическими ограничениями на конформации цепей

Учет топологических ограничений на конформации означает прежде всего отказ от допущения о фантомности цепей. Непосредственно вычислить статистическую сумму сетки при взаимонепересекаемости цепей невозможно. Поэтому большое распространение получили разнообразные модели. В частности, было предложено учитывать ограничения на число конформаций цепи, рассматривая статистические свойства цепи в поле внешнего потенциала, имеющем вид «ящика» или «трубки»,^{42, 43} или вводя представление о скользящих связях.^{34, 44} Действие соседних цепей предлагалось моделировать на основе упругого потенциала притяжения к равновесному положению — каналу.⁴⁵ Другим вариантом моделирования топологических ограничений является подход, который можно назвать «цепь в решетке зацеплений».²⁵ Обычно допускают, что деформация окружения цепи, моделируемого трубкой, каналом или решеткой зацеплений,

является афинной. Параметром модели, как правило, является размер трубки, связанный тем или иным способом с концентрацией зацеплений. При учете топологических ограничений имеют в виду малые деформации, что позволяет проанализировать константы упругого потенциала сетки W в форме уравнения Муни – Ривлина:

$$W = C_{100}(I_1 - 3) + C_{010}(I_2 - 3), \quad (1)$$

где C_{ijk} — упругие константы, I_k — инварианты тензора деформации, причем $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$, $I_2 = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2$; λ_i — удлинение образца по i -й оси координат.

Была предпринята также попытка построения теории упругости химической сетки с зацеплениями в широком интервале степеней деформации.⁴⁶ Для описания топологических ограничений при малых деформациях была использована модель скользящих связей, а при больших — модель трубки. Полученное выражение для свободной энергии деформации включает два члена

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = & \frac{1}{2} N_c \left\{ \frac{(1 - \alpha^2) \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2}{1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2} - \lg \left(1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \right) \right\} + \\ & + \frac{1}{2} N_s \left\{ \sum_{i=1}^3 \left[\frac{\lambda_i^2 (1 + \eta) (1 - \alpha^2)}{(1 + \eta \lambda_i^2) (1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2)} + \lg(1 + \eta \lambda_i^2) \right] - \right. \\ & \left. - \lg \left(1 - \alpha^2 \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 \right) \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где N_c и N_s — число химических сшивок и зацеплений соответственно; α и η — параметры, характеризующие растяжимость и скольжение цепей соответственно.

Первый член уравнения (2) отвечает деформации химической сетки, второй — сетки зацеплений. Параметр N_s определяется по модулю плато высокоэластичности, параметры α и η для реальных сеток имеют значения около 0.1 и 0.2 соответственно.

Была предпринята попытка использовать метод реплик для оценки вклада неоднородности пространственного распределения плотности химических сшивок в свободную энергию сетки⁴⁷ и сделан вывод, что свободная энергия и, следовательно, механические свойства полимера мало зависят от микроскопических деталей в распределении сшивок.

Флори предложил⁴⁸ моделировать зацепления как ограничения на число флуктуаций узлов сетки. В этой модели считается, что напряжение складывается из напряжений фантомной химической сетки (σ_c) и напряжения, связанного с зацеплениями (σ_s). Отношение вклада зацеплений к вкладу фантомной сетки определяется уравнением

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_c} = \frac{\mu}{\nu} [\lambda K(\lambda_1^2) - \lambda^2 K(\lambda_2^2)] \frac{1}{\lambda - \lambda^{-2}}, \quad (3)$$

где μ и ν — концентрации зацеплений и активных цепей соответственно, $\lambda_1 = \lambda$, $\lambda_2 = \lambda^{-1/2}$,

$$K(\lambda^2) = B \left[\frac{B}{B' + 1} + \frac{(\lambda^2 B' + B)(x \lambda^{-2} + B^{-1})}{x} \right],$$

причем

$$B = \frac{(\lambda - 1)(\lambda + 1 - \xi \lambda^2)}{(1 + g')^2}, \quad g = \lambda^2 [x^{-1} + \xi(\lambda - 1)],$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial \lambda^2}, \quad g' = \frac{\partial g}{\partial \lambda^2},$$

x — отношение среднего квадрата расстояния между концами в фантомной сетке к среднему квадрату флуктуаций положения узла в сетке с ограничениями, ξ — параметр,

определяющий степень неафинности изменения доменов ограничений при деформации.

На основе модели Флори⁴⁸ были разработаны теории набухания полимерных сеток с учетом топологических ограничений⁴⁹ и двулучепреломления.⁵⁰ Экспериментальные данные о механических свойствах, набухании и двулучепреломлении полидиметилсилоксановых сеток удовлетворительно соответствовали модели Флори.^{51–54} В работе⁵⁵ эта модель была использована для определения вклада молекулярных параметров в локальную деформацию и ориентацию. В дальнейшем было обращено внимание на то, что характер топологических ограничений должен зависеть от способа формирования сетки. Предложенная решетчатая модель позволяла учесть влияние условий сшивания.^{56, 57}

Сложность учета топологических ограничений на число конформаций цепей, стимулировало интерес к построению более строгих моделей,⁵⁸ а также к исследованию сетчатых структур методом компьютерного эксперимента. В работе⁵⁹ было изучено влияние зацеплений на флуктуацию узлов сетки. Рассматривалась микросетка ранга 1 с функциональностью узла 3 и фиксированными концами длиной в 40 звеньев. Некоторые из предсказаний модели Флори подтвердились, однако параметр x линейно зависел от числа звеньев, в то время как согласно указанной модели должен выполняться квадратичный закон.

Для моделирования фантомных сеток и сеток с непересекающимися цепями с целью анализа зависимости числа эластически активных цепей, фронт-фактора и циклического ранга от структуры сетки и их связи с модулем упругости и параметрами набухания был использован метод Монте-Карло.^{60–62} Топологические ограничения были учтены путем введения в подынтегральные выражения для статистических сумм и вероятности цепи Маркова δ -образных множителей, выделяющих допустимые состояния сетки. Оказалось, что в области растяжения упругое поведение модельной сетки хорошо подчиняется уравнению Муни – Ривлина.

Кажется очевидным, что динамические свойства полимеров в большом временном интервале контролируются зацеплениями. Например, методом малоуглового нейтронного рассеяния была исследована релаксация напряжения в одноосно растянутом полистироле при температуре выше температуры стеклования.⁶³ Оказалось, что в коротком временном интервале релаксация происходит, в согласии с моделью Рауза, только в малых масштабах. Если временной интервал велик, релаксация замедляется, но зато идет в больших масштабах. Затем следует третья стадия, когда релаксация не зависит от величины рассеяния. Эту стадию связывают с расплетением зацеплений.

Представления о наличии топологических ограничений легли в основу модели «трубки» — рептакционного механизма диффузии макромолекул в концентрированных системах.^{64–66} Наличием зацеплений объясняют характерный излом на кривых зависимости спин-спиновой и спин-решеточной релаксации протонов от молекулярной массы полидиметилсилоксанов.^{34, 67} Детальное исследование кривых падения свободной индукции в линейных и слабосшитых полимерах^{68, 69} также указывает, как считают авторы, на наличие сетки зацеплений при молекулярной массе полимера порядка 10^5 . Однако механизм диффузии макромолекул при этом был интерпретирован в рамках теории Рауза: «трубка» не проявляет себя в том интервале времен, с которым оперирует метод ЯМР.

Молекулярную массу участка цепи между узлами зацеплений (M_e) обычно оценивают по величине квазиравновесного модуля на плато высокоэластичности. Эти данные приведены в ряде книг и обзоров.^{34, 70–74} Отметим наличие корреляционной связи между величиной M_e и параметрами жесткости цепи, оцениваемыми, в частности, по размерам макромолекулярного клубка в θ -растворителе.^{72, 73}

В отличие от линейных полимеров, топологические зацепления в сетчатых полимерах оказывают влияние не только на динамические, но и на равновесные механические свойства образцов. Равновесный модуль сдвига при температурах выше температуры стеклования складывается из двух компонентов: σ_x , определяемого по классической теории высокоэластичности, и σ_n , связанного с топологией сетки.^{22, 70} При этом доля «топологического» компонента для редких сеток зависит от степени поперечного сшивания.⁷⁵ Вклад захваченных зацеплений проявляется не только при деформации, но и при набухании. Так, зависимость скорости поперечной релаксации протонов δ в сшитом полидиметилсилоксане от степени набухания q делят на две характерные области.⁷⁶ В области малых степеней набухания основной вклад в зависимость $\delta(q)$ вносит процесс диспергирования цепей в растворителе. При больших q скорость поперечной релаксации протонов начинает возрастать и стремится к предельному значению. При этом проявляются эффекты, связанные с наличием захваченных топологических зацеплений.

Изучение физических (в основном динамических) свойств полимеров и полимерных смесей с позиций рептационной модели продолжается.^{77–80} При этом накапливается все больше результатов, не вполне согласующихся с моделью рептационной диффузии и указывающих на необходимость корректировки бесструктурной модели полимерного тела. Так, еще в 1975 г. при анализе реологических свойств моно- и полидисперсных полимеров был сделан вывод, что «особенности вязкоупругих свойств смесей высокомолекулярных полимеров несовместимы с представлением о единой сетке хаотически перепутанных макромолекул различной длины».⁸¹

Очевидно, необходимо учитывать реальное строение полимера, во всяком случае в той мере, в какой ММВ проявляются в жидкостях.

III. Локализованные межмолекулярные взаимодействия и их роль в низкомолекулярных жидкостях и полимерах

1. Межмолекулярные взаимодействия и их проявление в низкомолекулярных системах

Для выяснения характера физических связей, обусловленных ММВ и способствующих формированию физических сеток в полимерных системах, в качестве простых моделей можно использовать низкомолекулярные органические соединения, в которых имеются центры сильных ММВ, а именно кислородсодержащие (гидроксильные, карбоксильные, сложноэфирные и прочие), азотсодержащие (амидные, аминные и прочие), галогенсодержащие, серосодержащие и другие атомные группы, способные к диполь-дипольным взаимодействиям и образованию водородных связей. Очевидно, что в конденсированном состоянии молекулы таких органических соединений связаны друг с другом системой ММВ в ассоциаты, топология которых может быть самой различной, в зависимости от числа (n) и функциональности (F) центров ММВ, их расположения (концевое, срединное) и конформационных особенностей соединений (особенно многоатомных), включая величины барьеров внутреннего вращения. Под функциональностью центра ММВ следует понимать число связей, которые может образовать один такой центр. Например, гидроксильная группа имеет функциональность $F = 2$, так как она образует две водородные связи — одну при атоме О и другую при атоме Н. Очевидно, что при $F > 2$ возникает вероятность образования ассоциатов типа физической сетки, в то время как при $F < 2$ могут возникать лишь дискретные структуры с ограниченными размерами.

Сам факт ассоциации органических жидкостей, а в ряде случаев и топологические особенности образующихся ассоциатов, установлены давно.^{5, 82} В свете проблемы физических сеток ассоциация низкомолекулярных органических жидкостей представляет определенный интерес: ее исследование может способствовать выявлению корреляции между параметрами, характеризующими исходную органическую молекулу как элементарное структурное звено в системе межмолекулярных связей, и параметрами самой этой системы (физической сетки). К первой группе параметров относятся природа центров ММВ, их число и функциональность, положение, внутримолекулярное окружение, подвижность (барьер внутреннего вращения атомной группы, являющейся носителем центра ММВ). Ко второй группе следует отнести среднюю концентрацию межмолекулярных связей ν , образовавшихся при данной температуре T , среднее время жизни связей τ , вид функции $\nu = f(T)$, топологический тип системы ММВ.

Для грубой оценки параметров ν , $\nu = f(T)$ и τ используют расчеты на основе модели парных объемных взаимодействий с привлечением данных о частотах атомных колебаний, частотах парных столкновений и теплотах испарения.^{82, 83}

Корреляционные зависимости, обнаруженные в определенном образцом подобранных рядах сравнения, которые включают большое число органических соединений, служат отправной точкой для дальнейшего систематического анализа физических свойств органических соединений. В результате появляется возможность установить, какие физические свойства и в какой степени зависят от системы ММВ (физической сетки). Наиболее зависимыми от ММВ оказались такие свойства, как температуры кипения и плавления и коэффициент молекулярной упаковки K_p . Последний определяют путем расчета⁸⁴ из данных об объемных радиусах и межатомных расстояниях в молекуле, ван-дер-ваальсовом объеме молекул (V_v) и вычисленном по плотности и молекулярному весу вещества молярном объеме (V_m).^{40, 74} Используя различные ряды сравнения органических соединений, по закономерностям изменения физических свойств удается выявить закономерности и особенности формирования самих физических сеток.^{85, 86}

Необходимо отметить основополагающие работы^{40, 87–89}, в которых были выполнены расчеты K_p и V_v и проведен сопоставительный анализ этих параметров применительно к полимерам и низкомолекулярным соединениям.

Ниже приведены результаты анализа представительного массива данных, включающего около 3000 органических соединений.^{85, 86} В этот ряд входят гомологические ряды моно-, ди-, три-, а в отдельных случаях даже тетрафункциональных органических соединений с гидроксильными, карбоксильными, нитрильными, амидными, сложноэфирными, галогенидными и другими функциональными группами, представленными в той или иной степени в полимерах.

а. Анализ массива данных по физическим свойствам низкомолекулярных органических соединений

Почти все физические свойства органических соединений так или иначе связаны с интенсивностью ММВ. Очевидно, что зависимость физических свойств от ММВ является многопараметрической и даже в ряду органических соединений с однотипными центрами ММВ, например в гомологических рядах, наблюдается изменение сразу нескольких параметров. Поэтому при анализе физических свойств успеха можно достичь только в том случае, если массив данных достаточно представительен, чтобы обеспечить возможность комбинирования органических соединений в многочисленные систематические ряды сравнения и проведения многопланового сопоставления.

Исходный массив должен включать по крайней мере несколько тысяч соединений.⁸⁵ Для такого количества

органических веществ полностью определены лишь температура кипения T_b (как правило, при атмосферном давлении), температура плавления T_m и плотность (в подавляющем большинстве случаев только при комнатной температуре). Другие важные физические свойства, столь же сильно зависящие от ММВ, например, вязкость η и теплота испарения ΔH_e , измерены далеко не для всех соединений. Поэтому в качестве базовых физических свойств для систематического анализа были использованы величины T_b , T_m и K_p , а параметрами η , ΔH_e и другими оперировали лишь в тех случаях, когда для этого представлялась возможность.⁸⁵

Величины T_b и T_m определяются интенсивностью ММВ на противоположных концах температурного интервала существования органических соединений в жидком состоянии. При этом корреляция T_m с параметрами ММВ во многих случаях осложняется кристаллизацией, т.е. возникновением дальнего порядка, что, естественно, может вносить ошибки в анализ закономерностей ММВ, если специально не учитывать этот фактор. В этом смысле анализ T_b более корректен.

При оперировании коэффициентом K_p следует принимать в расчет очень высокую чувствительность его величины к форме (конформационному набору) молекул. Поэтому подбирая ряды сравнения, необходимо фиксировать фактор формы и сравнивать только молекулы с однотипными конформационными характеристиками.

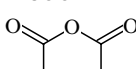
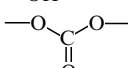
Особую роль при анализе массива данных по физическим свойствам играет выбор аргумента для функций T_b , T_m , K_p или других. В работе⁸⁵ в качестве универсального аргумента предложено использовать ван-дер-ваальсов объем молекулы V_v . Этот выбор обосновывается следующим образом. Сильные ММВ типа диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей всегда реализуются на фоне слабых дисперсионных сил, суммарная энергия которых приблизительно пропорциональна V_v . Сильные ММВ локализованы в пределах лишь определенной атомной группы. При достаточно больших V_v вклады «фоновых» и локализованных ММВ соизмеримы. Поэтому для выявления корреляций и закономерностей, связанных именно с сильными ММВ, необходимо дифференцировать последние с учетом «фона». Такую дифференциацию удается осуществить, анализируя зависимости типа «физическое свойство (T_b , T_m , K_p и др.)– V_v », если принять в грубом приближении, что величина «фона» пропорциональна V_v , а вклад сильных ММВ при фиксированном числе атомных групп-носителей в молекуле не зависит от V_v .

6. Роль энергии межмолекулярного взаимодействия

Энергии межмолекулярного взаимодействия функциональных групп (E), величину которых оценивали по теплотам испарения⁹⁰ (ΔH_e) соответствующих органических соединений, содержащих группы данного типа, приведены в табл. 1. На рис. 1–3 представлены корреляционные зависимости T_b , T_m и K_p от V_v в гомологических рядах органических соединений с соответствующими функциональными группами. Чтобы свести к минимуму различия в форме молекул, на этих рисунках представлены лишь гомологи с линейными (неразветвленными) алифатическими цепями и функциональными группами, расположенными на концах цепей. Сравнение данных рис. 1–3 и табл. 1 позволяет сделать вывод, что плотность молекулярной упаковки является тем физическим свойством, которое наиболее чувствительно к интенсивности ММВ, оцениваемой величиной E . Расположение кривых $T_b(V_v)$ на рис. 1 также соответствует характеру изменения E в табл. 1.

Корреляция между зависимостью $T_m(V_v)$ (рис. 2) и интенсивностью ММВ осложнена рядом факторов, наиболее важным из которых является форма молекул, а для молекул идентичной формы — их симметрия. Роль симметрии отчет-

Таблица 1. Энергии ММВ функциональных групп различного типа.

Группа	E , кДж·моль ⁻¹	Группа	E , кДж·моль ⁻¹
–CONH ₂	60.6	CHO—	18.0
–COOH	45.1	—Br	15.9
	35.1		15.1
–C ₆ H ₅	31.8 ^a	—NH ₂	15.1
—OH	30.5	—Cl	13.2
	27.6	—F	7.3
—CN	26.3	—O—	6.3
—I	20.1		2.1
	18.4		

^a Величина, не относящаяся к локализованным ММВ и характеризующая энергию дисперсионного взаимодействия.

ливо просматривается при сравнении зависимостей $T_m(V_v)$ для четных и нечетных членов гомологического ряда: четные

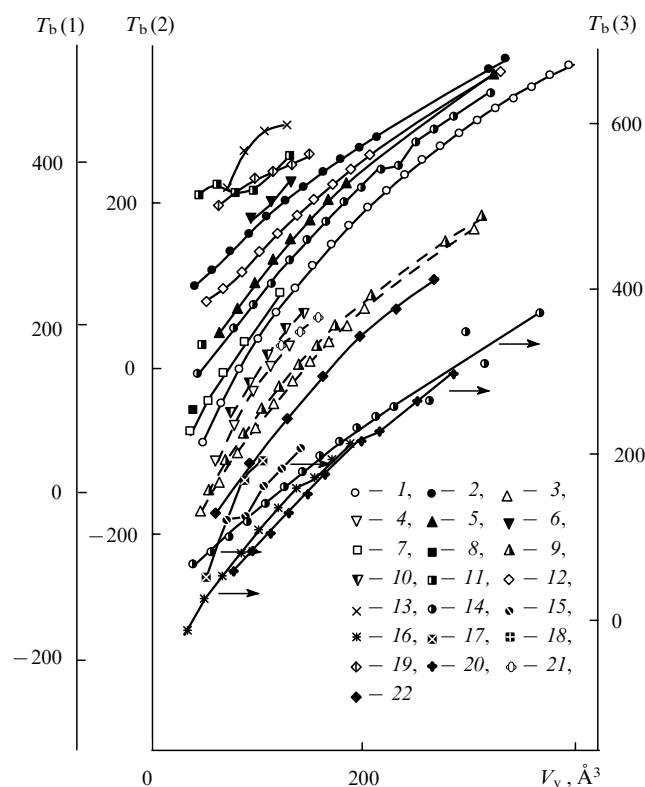


Рис. 1. Зависимость температуры кипения T_b , (в °C) от ван-дер-ваальсова объема молекул органических соединений: 1 — алифатические углеводороды, 2 — монокарбоновые кислоты, 3 — 1-хлорзамещенные, 4 — дихлорзамещенные по концам цепи, 5 — 1-иодзамещенные, 6 — диодзамещенные по концам цепи, 7 — 1-фторзамещенные, 8 — дифторзамещенные по концам цепи, 9 — 1-бромзамещенные, 10 — дибромзамещенные по концам цепи, 11 — амиды, 12 — нитрилы, 13 — динитрилы, 14 — амины, 15 — диамины, 16 — альдегиды, 17 — диальдегиды, 18 — спирты, 19 — гликоли, 20 — сложные эфиры монокарбоновых кислот, 21 — сложные эфиры дикарбоновых кислот, 22 — простые эфиры. Штриховые кривые относятся к ординате $T_b(1)$, сплошные кривые без стрелок — к ординате $T_b(2)$, сплошные кривые со стрелками — к ординате $T_b(3)$.

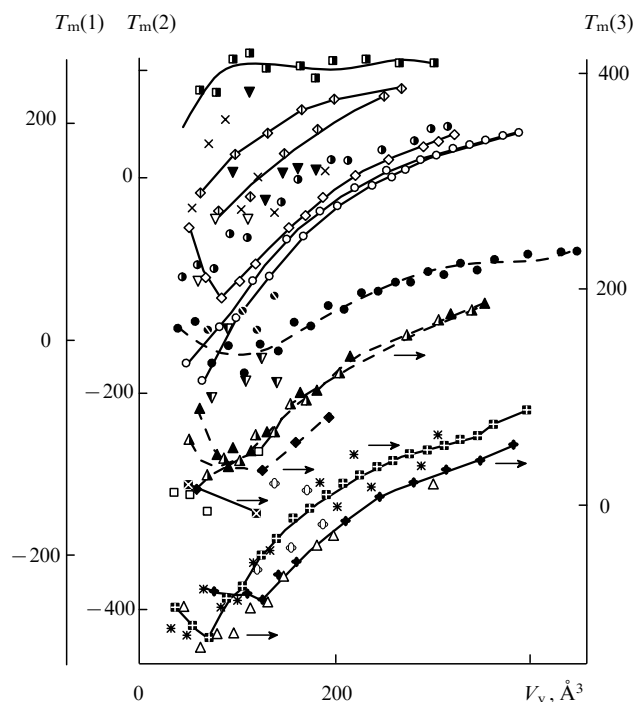


Рис. 2. Зависимость температуры плавления T_m (в °C) от ван-дер-ваальсова объема молекул (обозначения кривых см. на рис. 1). Штриховые кривые и точки 7, 10, 15 относятся к ординате $T_m(1)$, точки 4, 6, 13, 14 — к ординате $T_m(2)$, сплошные кривые со стрелками — к ординате $T_m(3)$.

всегда характеризуются более высокой T_m . Это свидетельствует о весомости вклада ассоциативных структур с регулярным расположением молекул в формирование дальнего порядка при переходе от жидкого состояния к твердому. Вклад интенсивности ММВ (табл. 1) проявляется на этом фоне лишь как тенденция: спирты, кислоты и особенно амиды, характеризующиеся наибольшими значениями E , занимают более высокое положение и на шкале T_m . Эта тенденция более отчетливо просматривается в области $V_v > 150 \text{ Å}^3$, где существенно уменьшается вклад фактора симметрии молекул, о чем можно судить по уменьшению амплитуды колебаний T_m при последовательном чередовании четных и нечетных членов гомологического ряда.

При наличии в молекулах двух концевых функциональных групп — носителей центров локализованных ММВ (см., например, данные для гликолей) — кривые $T_m(V_v)$ резко смещаются вверх относительно кривых для монофункциональных аналогов. В первую очередь это обусловлено увеличением (удвоением) средней концентрации узлов. Резкое увеличение амплитуды колебаний T_m четных и нечетных соединений указывает на формирование дальнего порядка: молекулы ориентируются параллельно и эта ориентация фиксируется за счет сильных концевых межмолекулярных связей.

в. Роль формы молекул

Сопоставление зависимых от ММВ физических свойств молекул, обладающих близкими значениями V_v и E , но имеющих разную форму (конформационный набор), позволяет оценить вклад этого фактора в формирование системы ММВ. В отношении органических соединений, содержащих одну функциональную группу в молекуле, анализ приводит к следующим выводам.

Форма молекул играет важную роль в образовании ассоциатов и как чисто геометрический фактор, способствующий (или, наоборот, препятствующий) плотнейшей

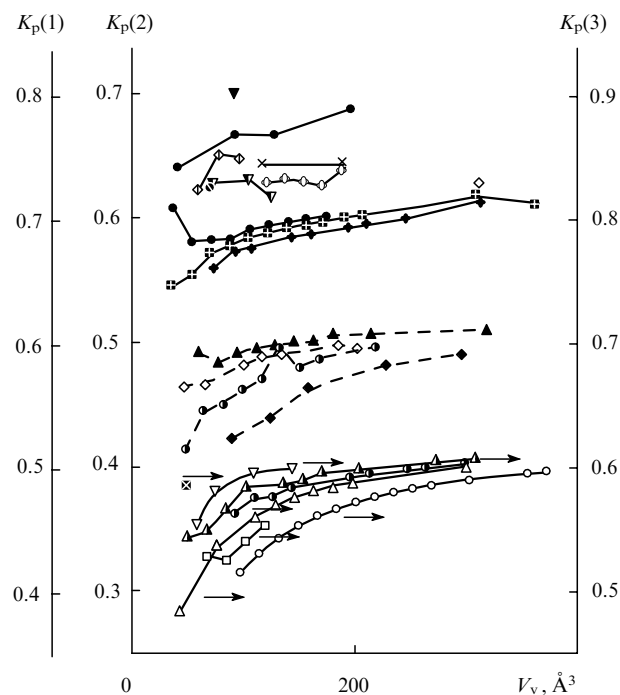


Рис. 3. Зависимость коэффициента молекулярной упаковки K_p от ван-дер-ваальсова объема молекул (обозначения кривых см. на рис. 1). Штриховые кривые относятся к ординате $K_p(1)$, сплошные кривые без стрелок — к ординате $K_p(2)$, сплошные кривые со стрелками — к ординате $K_p(3)$.

упаковке, и как внутримолекулярный фактор, определяющий степень экранирования центра ММВ «инертными» заместителями. Простейшей иллюстрацией служит сопоставление физических свойств изомеров типа $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{R}$ (I) и $(\text{CH}_3)_3\text{CR}$ (II), где $\text{R} = \text{OH}$, COOH , NaI или любая другая функциональная группа — носитель центра ММВ. Объемы V_v различных изомеров одинаковы, равенство E для сравниваемых пар соблюдается из-за идентичности функциональных групп. Линейные изомеры типа I имеют цилиндрическую форму, а разветвленные изомеры типа II — сфероподобную форму. Во всех случаях переход от I к II сопровождается в области низких температур резким повышением T_m , в области высоких температур — понижением T_b , а в промежуточной области — уменьшением K_p . На величину K_p форма молекул II может оказывать двоякое влияние. С одной стороны, она может действовать как геометрический фактор (плотнейшая упаковка сфер является более рыхлой, чем плотнейшая упаковка цилиндров). С другой стороны, она может оказаться и внутримолекулярным фактором: экранирование группы R боковыми CH_3 -группами препятствует оптимальному сближению атомных групп R соседних молекул, ассоциативные связи ослабевают, а упаковка разрыхляется из-за понижения интенсивности поля межмолекулярных стягивающих сил. Факт экранирования подтверждается заметным уменьшением теплоты испарения ΔH_e при переходе от формы I к форме II.

Роль формы молекул в области низких температур определяется способностью системы к формированию регулярных структур (дальнего порядка). Кооперирование ММВ в таких структурах приводит к резкому увеличению их среднего времени жизни τ до величин, соизмеримых с временами наблюдения, что воспринимается как переход из жидкого в твердое (нечеткое) состояние. При этом существенный вклад в τ вносят, наряду с энергетическим барьером диссоциации ассоциативных (межмолекулярных) связей (E), и внутримолекулярные энергетические барьеры, т. е. барьеры

вращения атомных групп вокруг связей (E_r). По существу, форма полиатомной молекулы органического соединения должна восприниматься как понятие динамическое, как набор присущих данной молекуле конформаций, контролируемых величинами E_r .^{91–95} Величины E_r возрастают с ростом числа разветвлений и достигают значений, соизмеримых с E . Например, связь $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ характеризуется величиной $E_r = 19.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В свете такого подхода определяющее влияние на T_m , наряду с величиной E , должны оказывать факторы, связанные с формой молекул: симметрия, регулярность чередования атомных групп в молекуле и величины E_r . Переход от формы I к форме II сопровождается ростом E_r и повышением симметрии молекул, что, очевидно, и является причиной резкого увеличения T_m .

Замена в молекуле органического соединения простых связей на кратные резко обедняет конформационный набор из-за чрезвычайно сильного увеличения E_r , фактически приводящего к запрету вращения вокруг кратной связи. Это приводит к соответствующему изменению «формы» молекул и тех физических свойств, которые чувствительны к данному фактору. Типичной иллюстрацией может служить сопоставление свойств некоторых представителей классов кислот, спиртов и альдегидов (табл. 2). Величины E для этих соединений представлены в табл. 1.

Изменение формы молекул в приведенных примерах, связанное с введением кратных связей, приводит к росту плотности молекулярной упаковки: величина K_p возрастает в масштабах, соизмеримых с эффектом замены относительно «слабой» группы $-\text{CHO}$ ($E = 18.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) на очень сильную группу $-\text{COOH}$ ($E = 45.1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Рост плотности упаковки, по-видимому, является основной причиной сдвига вверх по температурной шкале обеих точек перехода, T_m и T_b .

К обеднению конформационного набора приводит также замыкание углеводородной цепочки функциональных органических соединений в цикл. Органические соединения с линейными и циклическими углеводородными цепочками характеризуются значительно более высокой плотностью упаковки молекул, чем линейные соединения (при $V_v = \text{const}$). Введение в циклы кратных связей еще более увеличивает эффект уплотнения, очевидно, из-за развития дополнительных конформационных ограничений.

Переход к ароматическим циклическим соединениям, молекулы которых имеют дискообразную форму, чрезвычайно благоприятную для формирования наиболее плотной упаковки, действительно способствует еще большему увеличению K_p . Для примера можно сопоставить бензол и пентан. Несмотря на несколько меньший объем молекулы (V_v) бензол существенно превосходит пентан по плотности молекулярной упаковки и, как следствие, по величинам T_m и T_b . Циклопентан, молекулы которого имеют близкий объем ($V_v = 91.5 \pm 6 \text{ \AA}^3$), как и следовало ожидать, занимает по величинам K_p , T_m и T_b промежуточное положение между бензолом и пентаном. Величина ΔH_c при переходе от пентана к бензолу увеличивается на $6.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁹⁰). Поэтому,

чтобы выявить вклад именно формы молекулы, в ряд сравнения следует включить такое органическое соединение, молекула которого по форме подобна пентану, а по величине ΔH_c превосходит его на $6.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким соединением может стать, например, масляный альдегид (см. табл. 2). Как оказалось, введение альдегидной группы ($E = 18 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), приводящее к возрастанию ΔH_c на $6.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ по сравнению с пентаном при сохранении линейной формы молекулы, не дает эффекта увеличения плотности упаковки, соизмеримого по величине с влиянием перехода от линейной к дискообразной форме.

Таким образом, литературные данные о свойствах органических веществ позволяют получить важную информацию для понимания характера ММВ. Более полное изучение ММВ требует применения широкого спектра экспериментальных методов, важное место среди которых занимают традиционные подходы:^{5, 82} спектроскопия, диэлькометрия, релеевское рассеяние света, рентгенография, реология, теплофизические измерения. Некоторые новые разработки^{83, 96, 97} направлены на непосредственное экспериментальное определение параметров ММВ как физической сетки — и чисто статистической, и с элементами регулярной структуры. Основное место среди них занимает метод ЭПР в варианте спин-зонда, который позволяет по форме спектров ЭПР нитроксильных радикалов в 3-сантиметровом диапазоне (без переноса насыщения) судить о степени развитости физической сетки короткоживущих ассоциативных связей ($\tau = 5 \cdot 10^{-11} \div 10^{-7} \text{ с}$) и ее температурной эволюции. Время корреляции спин-зонда рассматривается как мера торможения физической сеткой процесса переориентации в магнитном поле спин-несущей атомной группы.

Используется также метод прецизионной термомеханики (чувствительность по деформации $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$), позволяющий регистрировать скачкообразное термическое расширение вещества при температуре на несколько градусов ниже T_m , если благодаря относительно высокой функциональности исследуемых молекул в системе появляется возможность формирования сетки физических связей.

2. Проявление межмолекулярных взаимодействий в полимерных системах

а. Коэффициент молекулярной упаковки в полимерных системах

Вопрос о роли формы молекул и барьеров внутреннего вращения приобретает особое значение, когда информацию о ММВ, полученную при изучении низкомолекулярных органических соединений, переносят на полимерные системы. Очевидно, что повторяемости формы полимерного звена как фактора, влияющего на плотность упаковки (и, соответственно, на ММВ и свойства полимера, зависящие от ММВ), препятствует ограничение подвижности, обусловленное связностью звеньев в цепи. Это ограничение является тем более значительным, чем выше соответствующие барьеры вращения. В то же время ограничение подвижности приводит к кооперированию ММВ, увеличению стабильности системы ММВ (физической сетки) и, в конечном итоге, к росту плотности молекулярной упаковки. Сопоставление комплекса свойств полимерных и низкомолекулярных объектов, моделирующих отдельные фрагменты макромолекул, дает дополнительную информацию о кооперировании ММВ в полимерах.

В полимерах звенья, несущие центры локализованных ММВ, связаны между собой ковалентными связями. Это позволяет предсказать ряд отличий физических сеток в полимерах от подобных сеток в низкомолекулярных органических веществах. Во-первых, в полимерах выше степень кооперативности соседних физических узлов, что может проявляться в виде резкого увеличения среднего времени их

Таблица 2. Сопоставление свойств некоторых типичных кислот, спиртов и альдегидов.

Формула	$V_v, \text{ \AA}^3$	$K_p^{20^\circ \text{C}}$	$T_m, ^\circ \text{C}$	$T_b, ^\circ \text{C}$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	89.5	0.585	– 5.3	163.5
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	85.5	0.613	15.5	169
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	89.5	0.581	– 46.1	154.7
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	85.4	0.600	16	163
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	87.9	0.578	– 89.5	112.4
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	83.9	0.597	< – 30	121.2
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	82.2	0.550	– 97.1	74.8
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	78.2	0.569	– 69.0	102.2

Таблица 3. Сопоставление свойств некоторых полимеров и их низкомолекулярных аналогов

Полимеры			Низкомолекулярные аналоги		
Формула	$V_v, \text{\AA}^3$	$K_p^{20^\circ\text{C}}$	Формула	$V_v, \text{\AA}^3$	$K_p^{20^\circ\text{C}}$
$-\text{[CH}_2\text{]}_n-$	17.1	0.677	$\text{H}-\text{[CH}_2\text{]}_5-\text{H}$	97.7	0.510
			$\text{H}-\text{[CH}_2\text{]}_{10}-\text{H}$	183.2	0.568
			$\text{H}-\text{[CH}_2\text{]}_{30}-\text{H}$	525.2	0.605
$-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n-$	51.3	0.669	$\text{H}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]\text{CH}(\text{CH}_3)\text{H}$	98	0.510
			$\text{H}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2]_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{H}$	149	0.553
$-\text{[CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{]}_n-$	68.5	0.673	$\text{H}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2\text{H}$	149	0.544
$-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})\text{]}_n-$	49.1	0.661	$\text{H}[\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2]\text{CH}(\text{Cl})\text{H}$	93	0.591
$-\text{[CH}_2\text{O}\text{]}_n-$	26.78	0.672			
$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}\text{]}_n-$	43.94	0.679	$\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{H}$	90.2	0.523
$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\text{]}_n-$	61	0.633	$\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{H}$	124.4	0.540
$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\text{]}_n-$	78.1	0.640	$\text{H}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{H}$	158.6	0.564
$-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\text{]}_n-$ (ПВА)	79.65	0.662			
$-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{]}_n-$ (ПМА)	79.65	0.662	$\text{H}[\text{CH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2]\text{H}$	154.2	0.630
$-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{]}_n-$	96.75	0.652		188.4	0.618
			$\text{H}(\text{CH}_2)_m\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_m\text{H}$		
$-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{]}_n-$	96.75	0.682	$n = 3, m = 1$	154.2	0.630
			$n = 1, m = 2$	154.2	0.611
$-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{]}_n-$	113.85	0.676	$n = 4, m = 1$	171.3	0.628
			$n = 1, m = 2$	171.3	0.616
			$n = 0, m = 3$	171.3	0.603
$-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_3\text{H}_7)\text{]}_n-$	130.95	0.664	$n = 5, m = 1$	188.4	0.640
			$n = 3, m = 2$	188.4	0.618
$-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_4\text{H}_9)\text{]}_n-$	148.05	0.663	$n = 6, m = 2$	239.7	0.616
			$n = 4, m = 3$	239.7	0.609
			$n = 2, m = 4$	239.7	0.612
$-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_6\text{H}_{13})\text{]}_n-$	182.25	0.650			
$-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_8\text{H}_{17})\text{]}_n-$	216.45	0.639			
$-\text{[CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})\text{]}_n-$	284.85	0.627			
$-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{]}_n-$	54.0	0.681	$\text{H}[\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2]\text{CH}(\text{CN})\text{H}$	137	0.643
$-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{]}_n-$	41.6	0.684	$\text{H}[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]\text{CH}(\text{OH})\text{H}$	78	0.652
			$\text{HCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{H}^a$	86	0.705

^a Глицерин не является точным структурным аналогом фрагмента полимерной цепочки поливинилового спирта, он лишь демонстрирует роль накопления гидроксильных групп в молекуле.

жизни τ (роста стабильности). Во-вторых, из-за связанности центров ММВ неизбежно возникают пространственные трудности при их трансляционном сближении, что приводит к уменьшению средней концентрации узлов.

Следовательно, при равных исходных концентрациях одних и тех же центров ММВ ($2\nu_0$) в низкомолекулярных органических соединениях и в полимерах в последнем случае узлы образующейся физической сетки окажутся более стабильными (величина τ выше), но их концентрация ν понизится.

Следует отметить, что величины V_v для полимеров, приведенные в табл. 3, относятся к повторяющемуся звену, так что средний объем макромолекул равен произведению $n V_v$, где n — среднее число звеньев в полимерных цепях.

Из табл. 3 следует, что на плотность молекулярной упаковки полимерных цепей влияют те же факторы, что и на плотность упаковки низкомолекулярных органических соединений (она увеличивается с ростом интенсивности ММВ и с повышением барьеров внутреннего вращения, реагирует на изменения формы макромолекул), однако в значительно меньшей степени. Действительно, высшее и низшее значения K_p (0.684 для поливинилового спирта и 0.627 для полидодеканилметакрилата) различаются всего на 5–6 единиц во втором знаке после запятой. Если же за точку отсчета выбрать не резко выделяющийся по форме макромолекулы «гребнеобразный» полидодеканилметакрилат, а полипропилен ($K_p = 0.669$), макромолекулы которого идентичны по форме поливинилового спирту, то различие величин K_p составит не более 2 единиц во втором знаке.

У низкомолекулярных аналогов различие в величинах коэффициента молекулярной упаковки достигает 0.05, если сопоставить предельное значение для углеводорода ($K_p = 0.600 \div 0.610$) с $K_p = 0.662$ для двухатомного спирта. Если двухатомный спирт заменить на трехатомный, то разность между величинами K_p почти удваивается.

Следует полагать, что для полимеров вклад фактора формы молекул в плотность молекулярной упаковки существенно больше, чем для мономеров. Поэтому монотонно построенные углеводородные цепи $-(\text{CH}_2)_n-$ имеют достаточно плотную упаковку ($K_p = 0.677$) даже в отсутствие больших стягивающих сил ($E \approx 4.2$ кДж·моль⁻¹ в расчете на одну CH_2 -группу). Нарушение монотонности из-за появления объемных боковых групп ($-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{OSOCH}_3$, $-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{H}$) или встраивания групп $-\text{O}-$ в углеродную цепочку, не компенсированное в должной мере стягивающими силами ($E \leq 16$ кДж·моль⁻¹), приводит к ухудшению упаковки. Явление компенсации можно проследить в ряду полиалкиленоксидов (рост K_p по мере накопления групп $-\text{O}-$ с $E = 6.3$ кДж·моль⁻¹) и при переходе от полимера $-(\text{CH}_2)_n-$ к макромолекулам с боковыми группами $-\text{CN}$ и $-\text{OH}$ ($K_p = 0.677$, 0.681 и 0.684 соответственно). При введении наиболее объемистых заместителей $-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ с ростом n упаковка становится более рыхлой не только под действием геометрического фактора (формы макромолекулы), но и из-за особенностей самого бокового фрагмента: на примере низкомолекулярных аналогов — сложных эфиров двухосновных кислот — отчетливо прослеживается роль смещения центра ММВ ($-\text{COO}-$) от

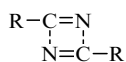
положения на конце молекулы к ее середине, что приводит к существенному уменьшению K_p .

Роль барьеров внутреннего вращения у полимеров выражена сильнее, чем у их низкомолекулярных аналогов. Так, при переходе от полиалкилакрилатов к полиалкилметакрилатам величина K_p резко возрастает (от 0.662 до 0.682 для первых членов соответствующих гомологических рядов) из-за появления боковой метильной группы, тормозящей внутреннее вращение.

6. Сетка локализованных физических связей

Если в полимере имеются функциональные группы, способные образовывать сильные межмолекулярные связи, то они и являются непосредственным источником возникновения физической сетки. Согласно классификации Флори,⁹⁸ сетки, образованные межмолекулярными физическими связями, создают особый вид полимерных гелей, хотя различие между полимерами с химической и физической сеткой в данном случае является чисто количественным. В частности, классический образец полимера с химической сеткой — каучук, вулканизированный серой при повышенных температурах, — обладает характерными свойствами полимера с физической сеткой, а именно, способностью к релаксации напряжения и ползучестью, вследствие осуществления обменных реакций с участием полисульфидных связей.^{99, 100}

Примером сильных межмолекулярных взаимодействий, приводящих к появлению физической сетки, является диполь-дипольное и индукционное взаимодействие групп —CN в полиакрилонитриле и его сополимерах — бутадиенитрильных каучуках. Большой дипольный момент нитрильных групп делает их способными образовывать димеры типа



с энергией, по разным оценкам, от 19 до 38 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁰¹). В низкомолекулярном аналоге полиакрилонитрила — ацетонитриле — от 70 до 90% вещества находится в ассоциированном состоянии. Благодаря наличию сетки диполь-дипольных связей полиакрилонитрил при температуре выше температуры стеклования обладает ярко выраженными высокоэластическими свойствами и обратимая деформация (до разрыва) может достигать 350%.¹⁰¹ В бутадиенитрильных каучуках разрушению сетки диполь-дипольных взаимодействий соответствует особый релаксационный π -переход.^{102, 103}

Другим видом сильных межмолекулярных взаимодействий в полимерах является водородная связь. Возникновение водородных связей в полимерах чаще всего обусловлено наличием следующих функциональных групп: амидной —CONH (полиамиды, полиэфирамиды, сополимеры акриламида или метакриламида), уретановой —COONH (полиуретаны, олигодиенуретанэпоксиды и др.), карбоксильной —COOH (сополимеры акриловой и метакриловой кислот) и гидроксильной —OH (поливиниловый спирт, целлюлоза). Наличие водородных связей в полимере регистрируется по сдвигу частот поглощения в колебательных спектрах,^{104–106} по изменению химических сдвигов и времен релаксации в спектрах ЯМР,¹⁰⁷ а также по изменению диэлектрических констант и другим косвенным данным,¹⁰⁸ в том числе по отклонению некоторых характеристик полимеров от аддитивных значений, рассчитанных по инкрементам атомных групп.⁷⁴

В многочисленных работах, посвященных исследованию полиамидов,^{105, 106, 109} было доказано наличие в этих полимерах сильной водородной связи. В полиамидах некоторых типов до 99% амидных групп образуют водородные связи. Водородные связи обнаружены и в полиуретанах.^{110–112} По мнению ряда авторов,^{113, 114} именно водородные связи

играют определяющую роль в формировании механических и прочностных свойств этих полимеров. Так, сравнительное изучение ИК-спектров и вязкости олигоуретанэпоксидов с различной концентрацией уретановых и эпоксидных групп показало, что водородные связи являются важнейшим фактором, ответственным за их реологические свойства, в частности, за аномально высокую вязкость.^{115, 116}

Энергия водородных связей зависит от геометрии и природы заместителей в группах, участвующих в их образовании.^{116–118} Так, было показано, что ароматические заместители препятствуют образованию водородных связей.¹¹⁶ Замена их на алифатические заместители приводит к частичному восстановлению взаимодействия. Высокая энергия водородных связей придает полимерам, способным к их образованию, все характерные черты полимеров с физической сеткой. В частности, отмечается наличие переходов на температурных зависимостях модуля упругости^{119–121} и способность к образованию физических гелей.^{122–126} Физические гели, образованные за счет водородных связей, обладают квазиравновесной упругостью,¹²⁷ которую при достаточно малых временах наблюдения можно описать теорией высокоэластичности. При этом влияние условий гелеобразования и типа растворителя сказывается на величине константы упругости геля. Приложение механической нагрузки приводит к частичному разрушению водородных связей, что находит отражение в ИК-спектрах,^{108, 121} а внешне проявляется в релаксации напряжения. В тех случаях, когда группы, образующие водородные связи, расположены в цепи близко друг к другу, как, например, в сегментированных полиуретанах, возможно появление ассоциатов, которые способны вызвать даже микрофазовое расслоение. Возникающие при этом полифункциональные узлы физической сетки являются особенно прочными, что придает полимеру свойства термоэластопласта.

Ассоциаты с аналогичными свойствами могут возникнуть также в том случае, когда полимер содержит группы, способные образовывать бифункциональные водородные связи. Так, взаимодействием полибутадиена с 4-(4'-карбоксифенил)-1,2,4-триазин-3,5-дионом удалось получить полимер, в котором часть звеньев формирует бифункциональные водородные связи за счет групп —COOH и NHCO—. ^{125, 126} Формирование ассоциатов приводит к появлению на соответствующей зависимости участка равновесной упругости с положительным температурным коэффициентом.

Особый класс межмолекулярных взаимодействий составляют полиэлектролитные комплексы, получаемые при смешении водных растворов противоположно заряженных электролитов.^{128, 129} Характерной особенностью образующихся при этом термообратимых гелей является то, что их модуль и степень набухания зависят от pH среды и концентрации низкомолекулярных противоионов. Периодически изменяя внешние условия, можно варьировать концентрацию межмолекулярных связей и вызывать то сокращение, то удлинение образца,¹³⁰ т.е. непосредственно преобразовывать химическую энергию в механическую.

3. Локальная упорядоченность и комплементарные последовательности звеньев

Вещество, находящееся в полимерном состоянии, может образовывать физический узел не только за счет сильных ММВ, но, как было отмечено выше, также в результате кооперирования слабых, дисперсионных, связей. Такое взаимодействие приводит к возникновению области ближнего порядка в полимере. Хотя исследованию проблемы упорядоченности полимеров в аморфном состоянии посвящено большое количество работ (см., например,¹³¹), вопрос этот продолжает оставаться дискуссионным, в основном из-за того, что многие экспериментальные результаты, используемые для доказательства локальной упорядоченности, допус-

кают в принципе и иное толкование. Это относится главным образом к работам по электронной микроскопии пленок полимеров.^{132–136} О наличии локальной упорядоченности, по мнению авторов работ^{137–139}, свидетельствует наличие нескольких четких «межмолекулярных» максимумов на широкоуголовых рентгеновских дифрактограммах как некристаллизующихся полимеров при температурах выше и ниже температуры стеклования (T_g), так и кристаллизующихся полимеров (полиэтилен, поли-4-метилпентен-1) в расплаве.^{140, 141} Аномальное изменение теплоемкости расплавов полиэтилена и полипропилена связывают с обратимым разрушением и восстановлением областей ближнего порядка смектического типа, характерного для жидких кристаллов.¹⁴² Убедительные данные в пользу существования ближнего сегментального порядка в расплавах различных полимеров были представлены в серии работ^{143–146}. Анализ дифференциальных кривых функций радиального распределения, полученных методами электронографии и рентгенографии, позволил выявить существование в расплавах кристаллизующихся и некристаллизующихся полимеров участков квазипараллельного расположения сегментов со структурой жидкокристаллического типа. Размеры этих участков достигают 20 Å в направлении длинной оси макромолекулы и 30 Å в перпендикулярном направлении. Этот результат подтверждается тщательным анализом кривой второго момента функции радиального распределения, построенной по результатам измерения рентгеновской дифракции расплава линейного полиэтилена.¹⁴⁷ Наблюдаются три хорошо разрешенных межмолекулярных максимума с периодичностью ~ 5 Å. Измерения осмотического давления растворов и теплот растворения полиизобутилена в различных растворителях позволило сделать вывод,^{148, 149} что в этом рентгеноаморфном полимере имеется остаточная упорядоченность, соответствующая степени кристалличности порядка $\sim 10\%$.

Анализ диэлектрических свойств полиэтилентерефталата в высокоэластическом состоянии и полиизобутилена, а также расчеты конформаций макромолекул этих полимеров показали, что количественное совпадение теоретических значений дипольного момента и других диэлектрических характеристик достигается лишь в предположении о наличии упорядоченных участков в ориентации сегментов цепей с квазикристаллической структурой.^{150, 151} Особенностью зависимости наиболее вероятного времени релаксации τ дипольно-сегментальной поляризации от температуры является то, что изменение наклона кривой $\lg \tau = f(1/T)$ происходит в сравнительно узком интервале температур $T \gg T_g$. Этот переход типа «жидкость – жидкость», наблюдающийся у многих полимеров,¹⁵² видимо, свидетельствует о кооперативном характере движения сегментов при $T > T_g$ и о его утрате при температурах выше температуры перехода.

Наличие упорядоченных структур было обнаружено методом светорассеяния в стеклообразном полиметилметакрилате¹⁵³ и методом малоугловой дифракции рентгеновских лучей в стеклообразных растянутых полиметилметакрилате, полистироле и поливинилацетате.¹⁵⁴ Плотность упорядоченных участков оказывается близкой к плотности кристалла.¹⁵³ Упорядоченность цепей в аморфных областях линейного полиэтилена удается наблюдать методом импульсного ЯМР ^2H .¹⁵⁵

Представление о наличии высокоплотных флуктуаций (кластеров) в аморфных полимерах легло в основу кластерной модели строения стеклообразных тел и процесса стеклования.^{155–157}

Обобщение экспериментальных данных о структуре гибкоцепных полимеров в аморфном состоянии позволило сделать вывод, что возникновение локальной упорядоченности является характерной особенностью структуры аморфных полимеров в расплаве.^{158, 159} Приблизительное совпадение экспериментальной кривой рассеяния нейтронов

дейтерированными полимерными цепями с теоретической кривой, рассчитанной на основе гауссовой модели,^{16–18} не противоречит представлению о наличии небольших участков упорядоченного расположения сегментов при условии, что распределение таких участков внутри макромолекулярного клубка является гауссовским. Это утверждение представляется вполне разумным, тем более, что, как показывает эксперимент, даже такие сильные локальные взаимодействия, как химические сшивки, не вызывают заметного нарушения конформационного состояния всей молекулы.¹⁴ Однако данная точка зрения не является общепринятой, и вопрос о структуре аморфных полимеров остается дискуссионным.^{160–164}

Вместе с тем локальная упорядоченность целого ряда полимеров является бесспорной. Например, комплементарные синдиотактические последовательности одной цепи полиметилметакрилата образуют настолько стабильные стереокомплексы с изотактическими последовательностями другой, что это приводит к возникновению прочных узлов физической сетки,¹⁶⁵ хотя энергия связи, приходящаяся на каждую взаимодействующую атомную группу, составляет всего несколько кДж·моль⁻¹.

Отметим, что вероятность P_n образования комплекса из n связанных между собой групп (n -блока) существенно больше вероятности его образования из изолированных групп.¹⁶⁶ Действительно, элементарный расчет показывает, что в первом случае $P_n = 1 - (1 - \alpha)^n$, где α — вероятность образования одной связи (комплекс существует, пока остается не разорванной хотя бы одна связь), а во втором $P_n = \alpha^n$ (комплекс существует, если реализованы все n связей). Поскольку $\alpha < 1$, то разница очевидна.

Подобные стереокомплексы возникают между макромолекулами атактического полистирола.¹⁶⁷ В их образовании могут принимать участие молекулы растворителя, что приводит к формированию термообратимых гелей в «хороших» растворителях. Структура этих комплексов напоминает жидкокристаллическую структуру, а их плавление проявляется как температурный переход на кривых дифференциального термического анализа. По-видимому, аналогичную природу имеют температурные переходы в эмульсионном поливинилхлориде выше температуры стеклования.¹⁶⁸ В образовании областей локальной упорядоченности принимают участие последовательности стереорегулярных звеньев, что находит отражение в появлении на рентгенограммах рефлексов, соответствующих степени кристалличности порядка нескольких процентов.¹⁶⁹

Образование областей локальной упорядоченности в атактических полимерах является частным случаем кристаллизации сополимеров. Как отмечено в монографии¹⁷⁰, химически идентичные, но изомерные звенья придают кристаллизационному поведению макромолекулы выраженный сополимерный характер. Поэтому, если температуры кристаллизации компонентов сополимера или изомеров гомополимера различаются достаточно сильно, то в интервале между температурами плавления отдельных составляющих звеньев более высокоплавкого компонента будут проявлять тенденцию к упорядочению и, следовательно, к формированию физической сетки. Степень совершенства кристаллической структуры зависит от способности звеньев сополимеров располагаться в виде блоков.¹⁷¹ В этом случае появляется возможность в широком диапазоне регулировать механические свойства полимера. В частности, показано,¹⁷² что термовязкоупругие свойства этилен-пропиленовых полимеров можно целенаправленно варьировать, изменяя параметры узлов физической сетки, образованной микрокристаллитами этиленовых блоков.

Стабильность физических узлов и механическое поведение системы зависят от степени локальной упорядоченности и совершенства локальной структуры, которая может представлять собой широкий спектр образований — от флуктуа-

ционных областей жидкокристаллического типа до вполне регулярных микрокристаллитов. В свою очередь, температурно-временные условия приготовления образцов влияют на совершенство локальной структуры, а значит, способны изменять релаксационные характеристики физической сетки.¹⁷³

4. Флуктуационная неоднородность и микрофазовое разделение

Неоднородность надмолекулярной структуры полимеров, понимаемой в широком смысле, является очевидным следствием молекулярной неоднородности самих полимеров и сополимеров, возникающей на стадии их синтеза, модификации и сшивания. В первую очередь, неоднородность проявляется как флуктуации плотности и молекулярной подвижности, что регистрируется различными структурно-чувствительными методами.^{132, 174–179} Микрон неоднородность может возникать также на стадии выделения полимеров как следствие молекулярно-массового распределения и самопроизвольного фракционирования макромолекул при коагуляции латекса.¹⁸⁰

При сшивании эластомеров из-за флуктуаций концентрации вулканизирующего агента появляются области, отличающиеся по степени сшивания, а следовательно, и по подвижности входящих в них цепей. Это можно зарегистрировать, например, методом ЯМР¹³ С высокого разрешения.^{181, 182} Полагают,¹⁸³ что кооперативная релаксация таких густошитых микрообластей сетчатого полимера относится к числу наиболее медленных процессов. Возможно, подобные процессы были обнаружены при исследовании полимер-олигомерных смесей:¹⁷⁹ истинное равновесие, по данным импульсного ЯМР, устанавливается в таких системах в течение десятиков, а то и сотен часов.

В тех случаях, когда неоднородности носят флуктуационный характер и не сопровождаются микрофазовым расслоением, различие в подвижности участков цепей, принадлежащих разным областям, невелико и образующиеся физические узлы обладают сравнительно низкой энергией. Такие неоднородности проявляются, главным образом, в виде небольших релаксационных переходов на температурных зависимостях модуля и коэффициента механических потерь.¹⁸⁴ Иначе обстоит дело, когда речь идет о блок- и привитых сополимерах.^{113, 114, 185} Образующиеся в результате микрофазового разделения стеклообразные или кристаллические домены жестких блоков представляют собой своеобразные полифункциональные физические узлы. Их энергия достаточно велика, так что при температурах ниже температур плавления жестких блоков эти системы ведут себя подобно сшитым каучукам. Несмотря на то, что блок-сополимеры, как правило, представляют собой двухфазные системы, к ним, по-видимому, применима концепция физической сетки. Во всяком случае, это утверждение справедливо при небольшом содержании жестких блоков, когда они еще не образуют непрерывной фазы. Об этом говорит, в частности, тот факт, что ниже температуры плавления жестких блоков такие системы обладают характерными свойствами эластомера и к ним применим принцип температурно-временной суперпозиции,¹⁸⁵ распространяющийся и на температуры выше температуры плавления жестких блоков. Однако при этом для характеристики жестких блоков следует использовать свою температуру приведения. Поскольку размеры домена невелики, его с определенными допущениями можно рассматривать как полифункциональный физический узел.

Концепцию физической сетки используют и при анализе механического поведения более сложных систем блок-сополимерных иономеров.¹⁸⁶ Эти термоэластопласты обладают двумя физическими сетками. В слабосульфированных триблочных сополимерах типа «стирол–сополимер этилена с бутиленом–стирол» одна сетка образована жесткими доме-

нами полистирола, а другая — ионными кластерами, распределенными внутри полистирольных блоков. Для каждой из сеток характерен свой температурный переход. Следует заметить, что иономеры в силу своей способности к ассоциации проявляют ярковыраженную тенденцию к формированию физической сетки. Так, в результате взаимодействия бутадиен-2-метил-5-винилпиридиновых сополимеров с моногалогенидами уже при содержании винилпиридиновых групп 6% образуется продукт, обладающий свойствами термоэластопласта, а именно высокой прочностью и эластичностью,²⁷ что связывают с ассоциацией ионизированных винилпиридиновых групп в ионные кластеры.

При высоких концентрациях жестких блоков в блок-сополимерах домены образуют непрерывную фазу стеклообразного полимера, и тогда понятие физической сетки теряет смысл. Это относится и к таким системам, как взаимопроницающие полимерные сетки (ВПС),^{187, 188} хотя теория высокоэластичности может быть использована для анализа структуры сетки на стадии формирования ВПС.

5. Физические гели. Модели образования физических гелей

Важнейшей особенностью эластомеров с физической сеткой, качественно отличающей их от локально однородных эластомерных систем, является способность образовывать термообратимые физические гели. Круг вопросов, связанных с формированием, структурой и свойствами физических гелей, чрезвычайно широк. Различным аспектам данной проблемы посвящен ряд подробных обзоров и монографий.^{189–191} В связи с этим в настоящем разделе мы ограничимся вопросами, которые касаются в основном гелей, возникающих в результате локального ММВ, и имеют непосредственное отношение к теме данного обзора.

Существуют различные точки зрения на причины перехода полимера в студнеобразное состояние. Так, в основе концепции гелеобразования Папкова¹⁹¹ лежит представление об образовании геля только в области фазового расслоения, полной реализации которого препятствует высокая вязкость концентрированной полимерной фазы. Поэтому гель должен рассматриваться как неравновесная двухфазная система с незавершенным расслоением. С этой точкой зрения, однако, трудно согласиться. Термообратимые гели могут образовываться и в равновесных условиях. Кроме того, имеется достаточно примеров существования гомогенных физических гелей.¹⁹² Хорошо известно, что фазовое расслоение может происходить в процессе химического сшивания эластомера и в термодинамически хорошем растворителе (*v*-синерезис).^{22, 70}

Таким образом, причиной гелеобразования является локальное взаимодействие между макромолекулами, и фазовое расслоение следует рассматривать как его следствие, а не наоборот. Процесс гелеобразования может быть разделен на две стадии.¹⁹² На первой стадии возникновение слабых связей приводит к появлению устойчивых агрегатов или «роев» молекул.^{192, 194} Вторая стадия заключается в связывании агрегатов друг с другом в процессе их роста и в образовании пространственной структуры. Появление водородных связей между молекулами желатины может быть основной причиной формирования агрегатов, но при гелеобразовании узлами сетки являются не локальные связи, а упорядоченные участки цепей, объединенные водородными связями.¹⁹³ Этот механизм относится, по-видимому, и к другим биополимерам.¹⁹⁵

Вместе с тем существует область, где концепция гелеобразования Папкова вполне применима. В частности, это касается гелей неравновесной структуры, образующихся по механизму спиноподобного распада. В работе¹⁹⁶ было показано, что существует определенная концентрация раствора, выше которой возможно возникновение непрерывной фазы, типичной для механизма спиноподобного распада.

Спинодальный распад, не доведенный до стадии полного разделения системы на две сосуществующие фазы, может быть причиной застудневания полимерного раствора. Примеры приложения теории спинодального распада к гелеобразованию имеются в работах^{197–200}. Так, в водных растворах поливинилового спирта,¹⁹⁹ а также в системе поливинилхлорид– γ -бутиролактон²⁰⁰ образование гелей на ранних стадиях протекает по механизму спинодального распада.

Особым случаем образования термообратимых гелей является фазовое расслоение типа «жидкость–кристалл», которое осуществляется по механизму нуклеации и роста зародышей. Образующиеся микрокристаллиты могут становиться узлами физической сетки геля. Например, имеются экспериментальные данные об образовании геля поливинилхлорида с узлами в виде микрокристаллитов.²⁰¹ Вместе с тем необходимо отметить, что кристаллизация сама по себе не является необходимым условием образования геля. В частности, поливиниловый спирт в водно-глицериновой смеси дает кристаллические гели, а в ϵ -метилпирролидоне — аморфные.

Однофазные гели образуются в результате возникновения узлов пространственной сетки при локальных взаимодействиях макромолекул друг с другом. Так, отмечено образование гелей в системах триацетат целлюлозы–нитрометан и диацетат целлюлозы–тетрахлорэтан при комнатной температуре.¹²⁶ В первом случае пространственная сетка возникает в результате диполь-дипольных взаимодействий между ацетатными группами, а во втором — вследствие образования водородных связей между гидроксильными группами.

Интерес к проблеме образования гелей за счет локальных межмолекулярных физических связей возрос после того, как были обнаружены гели атактического полистирола в сероуглероде при температурах ниже комнатной.^{167, 202–204} Оказалось, что теплота гелеобразования в таких системах составляет от 6 до 26 кДж·моль^{–1}, что значительно меньше теплоты образования гелей изотактического полистирола (113 кДж·моль^{–1}), которые, как известно, являются кристаллическими. Природа связей, обеспечивающих образование гелей в этих системах, до конца не выяснена. Особенностью таких гелей является то, что они формируются и в «хороших» (в термодинамическом смысле) растворителях. Существует мнение, что причиной гелеобразования является возникновение стабильных стереокомплексов с участием молекул растворителя.^{167, 204}

Другая точка зрения на механизм гелеобразования в растворах полистирола²⁰⁵ состоит в том, что данный переход является общим для всех атактических полимеров и происходит в результате локального «плавления» сегмент-сегментальных контактов по механизму Френкеля.⁵ Образование гелей как следствие локального ММВ продемонстрировано на примере полибутилметакрилата.^{206, 207} Узлы сетки в таких гелях представляют собой локально упорядоченные области, в которых участвуют боковые «подвески» бутилового эфира. Сравнение энтальпии физической сшивки (37 кДж·моль^{–1}) с энтальпией межсегментного контакта (6 кДж·моль^{–1}) показывает, что в образовании одной сшивки участвуют одновременно шесть сегментов. Данный переход зарегистрирован также методом диэлектрической спектроскопии и в отсутствие растворителя.²⁰⁶

Интересными особенностями отличается образование гелей олигокарбамидов в органических растворителях.²⁰⁸ Если для других термообратимых гелей характерно ускорение процесса их образования при понижении температуры, то в данном случае ускорение происходит при повышении температуры. Это объясняют тем, что определяющей стадией процесса является параллельная укладка молекул, рассматриваемых в качестве жестких стержней, необходимая повышенная подвижность которых достигается при температурах, близких к T_m . В этом случае процесс гелеобразования характеризуется конкуренцией между уменьше-

нием числа физических сшивок с ростом температуры и возникновением новых связей вследствие более совершенной упаковки молекул.

Анализ показывает, что в большинстве случаев в основе процесса гелеобразования, независимо от фазового состояния, лежит ММВ, способствующее возникновению пространственной сетчатой структуры. Рассмотрению полимерных гелей как сеток с узлами физической природы посвящено много работ.^{209–215} Особое внимание при этом обращают на природу узла (микрокристалл, иное микрофазовое образование, кластер из участков цепей и т. п.),^{209, 210} его функциональность,^{211, 212} термодинамические и кинетические закономерности формирования узлов физической сетки.^{213–215}

Одним из первых, кто попытался теоретически описать процесс образования физического геля, был Ферри.²¹⁶ Он исходил из аналогии между образованием пространственной сетки физической и химической природы. К термообратимым гелям была приложена теория Флори–Штокмайера.² Считая, что для формирования бесконечной пространственной сетки необходимо образование одной-двух связей на каждую макромолекулу, Ферри показал (в хорошем согласии с экспериментом¹⁹³) что критическая концентрация образования геля желатины составляет 1%. Была найдена зависимость между температурой плавления геля и его концентрацией c :²¹⁷

$$\ln c = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}, \quad (4)$$

где ΔH — энтальпия образования связи в сетке геля, T_m — температура плавления.

Эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными для гелей желатины, однако в случае хорошо кристаллизующихся гелей связь между температурой плавления и концентрацией лучше описывается уравнением²

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_{m0}} + \frac{R}{\Delta H} (V_1 - k_1 v_1^2) \frac{V_0}{V_1}, \quad (5)$$

где T_m и T_{m0} — температуры плавления полимера в присутствии и в отсутствие растворителя соответственно, k_1 — параметр взаимодействия, V_1 и v_1 — молярный объем и объемная доля растворителя соответственно, V_0 — объем повторяющегося мономерного звена.

Для описания перехода золь–гель была предложена теория,²¹⁸ суть которой заключается в следующем. Свободную энергию системы полимер–растворитель представляют в виде суммы двух членов: $F = F_h + F_b$, где F_h и F_b — свободные энергии смешения и образования узлов соответственно. Критическую концентрацию гелеобразования рассчитывают с использованием критерия Флори–Штокмайера:

$$\varphi = \frac{1 + \exp(-kT\Delta F_b)}{lf^2}, \quad (6)$$

где l — количество свободно-сочлененных сегментов в полимерной цепи; f — доля сегментов, способных к образованию физического узла.

Теоретическая кривая перехода золь–гель, рассчитанная по приведенному уравнению, а также фазовая диаграмма, построенная на основе уравнения состояния, хорошо совпадают с экспериментальными данными для гелей желатины.

В основе большинства современных теорий образования термообратимых гелей лежит теория набухания полимерных сеток Флори–Ренера,² в соответствии с которой свободная энергия набухшей сетки представляет собой сумму свободной энергии смешения полимера с растворителем и упругой энергии сетки. Согласно этой теории, давление набухания геля можно описать уравнением

$$P = -\frac{RT}{V_1} [\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2] - \sigma_v(v_2), \quad (7)$$

где V_1 — молярный объем растворителя, v_2 — объемная доля полимера в набухшем геле, χ — параметр взаимодействия полимер–растворитель, $\sigma_v(v_2)$ — объемный модуль упругости.

Уравнение (7) само по себе не описывает процесса образования физического геля. Анализ экспериментальных данных по набуханию гелеобразующих полимеров привел к выводу,²¹⁹ что фазовый переход и коллапс физического геля могут быть описаны, если считать параметр взаимодействия χ в уравнении (7) зависящим от v_2 :

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 v_2 + \chi_3 v_2^2 + \dots,$$

где χ_i — экспериментально определяемые коэффициенты. В частности, для раствора полистирола в циклогексане $\chi = 0.505 + 0.37 v_2 + 0.29 v_2^2$. Предложение представлять параметр взаимодействия χ в виде функции от v_2 высказывалось и ранее.²²⁰ В целом же данную теорию, несмотря на ее качественное согласие с экспериментальными данными по набуханию и фазовому разделению в физических гелях, следует считать полуэмпирической.

Логически более завершенной выглядит теория Танаки.^{221, 222} В ней рассматривается раствор полимера, каждое звено которого способно образовывать физическую связь со звеном другой молекулы. Возникающий в результате взаимодействия полидисперсный молекулярный агрегат называют кластером. Свободная энергия системы складывается из свободной энергии смешения Флори–Хаггинса ΔF_{mix} и свободной энергии образования кластеров F_{cl}

$$F = F_{\text{cl}} + \Delta F_{\text{mix}}, \quad (8)$$

$$F_{\text{cl}} = \sum_{m=1}^{\infty} N_m \mu_m^0, \quad (9)$$

где N_m — число кластеров, в которых связано m молекул, а μ_m^0 — химический потенциал кластера.

Используя стандартную процедуру Флори–Хаггинса для решетчатой модели, Танака вычислил распределение по числу кластеров и нашел выражение для химического потенциала растворителя. Фазовая диаграмма системы качественно соответствует экспериментальным данным для гелей атактического полистирола.

В развитие данного подхода был рассмотрен случай, когда гель образуется в результате не только парных взаимодействий, но и одновременного взаимодействия сегментов нескольких молекул.²²³ Это позволило лучше описать слабо выраженную зависимость критической концентрации гелеобразования от молекулярной массы.

Следующим шагом стала предложенная Хохловым²²⁴ теория набухания полимерных сеток в большом количестве растворителя, учитывающая взаимодействия дальнего порядка. Свободную энергию бездефектной сетки было предложено описывать следующим выражением:

$$F = \frac{NT}{m} \left[\frac{dx^2 + dy^2 + dz^2 - 3}{2} - \frac{2}{f} \ln(dx dy dz) \right] + NT \left[\frac{Bn_0}{dx dy dz} + \frac{Cn_0}{dx^2 dy^2 dz^2} \right], \quad (10)$$

где N — полное число звеньев в сетке; m — среднее число звеньев в цепи между двумя соседними точками ветвления; n_0 — средняя концентрация полимера в начальных (θ -состояние) условиях; B и C — второй и третий вириальные коэффициенты взаимодействия мономерных звеньев; f — функциональность точек ветвления; dx, dy, dz — относительная деформация сетки вдоль осей x, y и z по сравнению с состоянием на момент начала отсчета.

Первое слагаемое описывает свободную энергию деформации сетки, а второе — свободную энергию взаимодействия мономерных звеньев. По сути, эта формула отличается от соответствующей формулы в классической теории Флори только выбором начала отсчета: здесь за начальное выбрано θ -состояние, в то время как в теории Флори начальным считается состояние сетки в отсутствие растворителя.

В рамках теории Хохлова получило объяснение явление коллапса полимерных сеток, впервые экспериментально обнаруженное в 1978 г. на примере полиакриламидных гелей, набухающих в смеси ацетон–вода.²²⁵ Это явление состоит в резком, часто скачкообразном сокращении размеров образца при понижении температуры или при ухудшении качества растворителя. Анализ коллапса незаряженных сеток²²⁵ показывает, что он является следствием перехода клубок–глобула в составляющих сетку субцепях. Подобный переход может быть как дискретным скачком (если цепи достаточно жестки или если образец подвергается одноосному растяжению), так и непрерывным, хотя и весьма резким.

Экспериментальное и теоретическое исследование явления коллапса получило дальнейшее развитие в работах^{226–233}. Рассмотрение упругих свойств набухших полимерных сеток привело к выводу, что растяжение подвергшихся коллапсу сеток способно индуцировать их переход в набухшее состояние.²³⁴ Было получено выражение для напряжения набухшей деформированной сетки:

$$\tau = \frac{n_0 T}{m} \left(\sigma - \frac{\alpha^2}{\sigma} \right), \quad (11)$$

где σ — относительная деформация вдоль оси z , а α — относительная деформация вдоль осей x и y .

При медленном растяжении на зависимость $\tau(\sigma)$ наблюдается скачок. Экспериментальная проверка показала,²³⁵ что при определенном составе растворителя и определенной температуре гель в процессе растяжения самопроизвольно всасывает в себя огромное количество растворителя, причем в незаряженном геле зависимость степени набухания от величины приложенного напряжения носит непрерывный характер, а в заряженном переход в набухшее состояние осуществляется скачком.

6. Свойства полимеров при наличии эффективного межмолекулярного взаимодействия

Как уже указывалось выше, деформирование полимерных систем не приводит к изменению внутренней энергии, если единственным типом ММВ является отталкивание, обусловленное взаимной непроницаемостью цепей. Другие типы ММВ могут вызывать изменение внутренней энергии при деформации.

В простейшем случае потенциал межмолекулярного взаимодействия можно представить в виде суммы потенциалов центрального и ориентационного взаимодействий. При этом потенциал ориентационного взаимодействия описывается выражением²³⁶

$$P(v) = \frac{B}{2} (3 \cos^2 v - 1), \quad (12)$$

где v — угол между направлениями взаимодействующих сегментов, а B — константа.

Учет вклада этого вида взаимодействия сегментов проще всего можно осуществить методом среднего поля.²³⁷ Получаемое выражение для соответствующего упругого потенциала имеет вид ряда по степеням N^{-1} . Расчеты показали,²³⁸ что отклонения от предсказаний теории энтропийной упругости для не слишком редких сеток можно объяснить именно ориентационными эффектами. Количественный способ определения параметров ориентации эластомеров с использова-

нием широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей предложен в работе²³⁹. Там же развит подход, позволяющий оценить уровень вклада межмолекулярного взаимодействия в зависимость между ориентацией и деформацией. Для оценки степени ориентационной упорядоченности помимо традиционного метода двойного лучепреломления применяются также методы импульсного ЯМР (см.²⁴⁰) и ПМР (спектроскопия молекулярных зондов).^{241, 242} Важной особенностью ориентационного упорядочения при растяжении является ориентационный фазовый переход жидкокристаллического типа, индуцированный растяжением.^{243–249}

В отличие от ориентационного взаимодействия, локальные ММВ типа физической сетки разрушаются в процессе деформации. В работах^{102, 250, 251} процессом разрушения и последующей перестройки физической сетки объясняли релаксацию напряжения в деформированных эластомерах. При этом полагали, что зависимость времени жизни физического узла от напряжения описывается известным законом разрушения Журкова.

Предложена простая математическая модель, основанная на концепции физической сетки, которая позволяет качественно описать широкий класс явлений, включая равновесные и неравновесные свойства.^{247, 248} Считается, что в деформированном состоянии происходит экспоненциальный спад концентрации физических узлов

$$v = v_e + (v_0 - v_e) \exp(-kt), \quad (13)$$

где v_0 — начальная, v_e — равновесная концентрация физических узлов. Константу k выражают по Эйрингу с учетом силового действия, обусловленного деформацией цепей. В этом смысле данный подход близок к идее Бартенева, поскольку уравнение Эйринга может служить формальным обоснованием уравнения Журкова.

Несмотря на полуэмпирический характер описанной модели полученные с ее помощью результаты качественно хорошо согласуются с целым рядом экспериментальных фактов.

Более строгая модель²⁴⁹ описывает влияние перестройки физической сетки в химически сшитом эластомере на ее равновесную упругость и механические потери. Эта модель предполагает, что в цепях имеются особые точки, между которыми действуют силы притяжения малого радиуса действия. Вычисление статистических сумм с учетом дополнительных приближений, связанных с малой концентрацией взаимодействующих точек, дает следующее выражение для тензора напряжения:

$$\sigma_{kn} = \sigma_{kn}^{(0)} + \frac{3kT}{V} \sum_{i,j} W_{ij} \frac{r_{ijk}^0 r_{ijn}^0}{b_{ij}^2}, \quad (14)$$

где $\sigma_{kn}^{(0)}$ — тензор напряжения гауссовой сетки при отсутствии физических связей, r_{ijk}^0 — компоненты радиус-вектора между i -й и j -й точками в гауссовой сетке в отсутствие взаимодействия, b_{ij}^2 — средний по сетке квадрат отклонения взаимных радиус-векторов взаимодействующих точек от их положения в сетке без взаимодействия, W_{ij} — вероятность зацепления между i -й и j -й точками.

$$W_{ij} = q \frac{P_{ij}}{1 + qP_{ij}}, \quad (15)$$

где P_{ij} — гауссовское распределение радиус-векторов, q — характеристика интенсивности взаимодействия.

Анализ выражения (14) для случая одноосной деформации показал, что рассмотренная модель качественно описывает известные отклонения экспериментальных зависимостей от предсказаний классической теории высокоэластичности.

IV. Термодинамическая модель деформации эластомеров при наличии физической сетки

Как показано выше, для качественного объяснения процессов, связанных с изменением надмолекулярной организации полимеров, обусловленной ММВ, широко используют представления о физической сетке. При этом ММВ моделируют физическими узлами — образованиями, подобными химическим сшивкам, но обладающими столь низкой энергией разрушения, что они могут разрушаться и вновь образовываться в результате теплового движения. Средняя концентрация таких узлов, в отличие от химических, может изменяться в процессе деформирования образца.

В высокоэластическом состоянии такие системы обладают специфическими свойствами, обусловленными, с одной стороны, наличием энтропийной упругости, а с другой, возможностью изменения параметров уравнения высокоэластической упругости при деформации. Существование квазиравновесной высокоэластической упругости в системах с физической сеткой представляет собой важнейший экспериментальный факт, свидетельствующий о протекании в них по крайней мере двух видов флуктуаций термодинамических параметров с разным масштабом времени.

Первый, коротковременной, отвечает установлению равновесия в цепях, составляющих физическую сетку; второй, длинновременной, связан с перестройкой самой физической сетки. Резкое различие временных масштабов тепловых флуктуаций позволяет использовать для качественного анализа поведения такой системы двухуровневую термодинамическую модель.

Зная термодинамические особенности двухуровневой системы, можно, при постоянных значениях параметров второго уровня и при наличии дополнительной информации о втором уровне, определить термодинамические свойства этой системы. Можно также учесть процесс перестройки надмолекулярной организации, если известны термодинамические свойства системы при постоянной надмолекулярной структуре.

Такой подход лежит в основе термодинамической модели деформирования полимеров, развитой авторами настоящего обзора.^{252–261}

1. Двухуровневая модель физической сетки

При формулировании задачи о деформировании полимерной системы возникает логическое затруднение, связанное с тем, что при деформации физической сетки может происходить не только изменение концентрации физических узлов, но и перестройка сетки в условиях постоянства концентрации. Если химические узлы отсутствуют, то наблюдается изменение размера недеформированного образца, т. е. пластическая деформация. Поэтому компоненты тензора деформации образца не могут в этом случае играть роль внешних параметров.

При рассмотрении состояния физической сетки средствами равновесной статистической термодинамики предполагают, что деформация цепей физической сетки остается постоянной, независимо от того, как при этом изменяется деформация образца.

Естественно, однако, предположить, что если растяжение из недеформированного состояния происходит в течение времени, достаточно малого по сравнению с характерными временами перестройки сетки, то параметры деформации цепей будут практически совпадать с параметрами деформации образца. Обоснованность такого предположения вытекает из следующих простых рассуждений. Результатом перестройки физической сетки является неафинное по сравнению с деформацией всего образца перемещение центров тяжести макромолекул. Последнее в силу плотной упаковки и взаимной непроницаемости цепей происходит в результате

рептационного движения, характерное время которого, как известно, значительно превышает время установления конформационного равновесия.⁶⁵ Таким образом, если время жизни физического узла мало, а скорость растяжения достаточно высока, то равновесная концентрация узлов будет устанавливаться при заданной деформации цепей, которая мало отличается от деформации образца.

В том случае, когда эластомеры содержат как химические, так и физические узлы, процессы перестройки «замораживаются» химической сеткой, и вследствие этого параметры деформации цепей и параметры деформации образца следует считать совпадающими.

Эти предположения позволили получить выражение для свободной энергии деформированной сетки при постоянном числе узлов, а также выражения для среднего числа узлов i -го типа (обладающих энергией E_i) и условного напряжения.

Концентрация узлов g определяется следующим уравнением:^{252, 259, 261}

$$g = nY(D) = n \frac{D \exp D - \exp D + 1}{(\exp D - 1)^2}, \quad (16)$$

где n — максимально возможная концентрация физических узлов, а

$$D = \frac{\Delta E}{kT} \quad (17)$$

(ΔE — свободная энергия образования узла, включающая также и свободную энергию $\psi(\lambda)$ деформирования цепей, присоединенных к данному узлу).

Вид зависимости $Y(D)$ показан на рис. 4. Как видно, наиболее быстрое падение концентрации узлов происходит в узкой области вблизи $D = 0$, т. е. при приблизительно равенстве свободной энергии деформированных цепей и энергии, необходимой для разрушения узла. Этим условием определяется характерная температура разрушения узлов при данной деформации и характерная деформация разрушения при данной температуре.

Условное напряжение описывается уравнением

$$\sigma(\lambda) = 2nY(D) \frac{d\psi(\lambda)}{d\lambda}. \quad (18)$$

Качественный вид этой зависимости для сетки, не содержащей химических узлов, показан на рис. 5 (кривая 1). Точка λ_0 , в которой происходит быстрый спад напряжения, соответствует условию $D = 0$ на рис. 4.

Отвечающая условиям равновесия кривая $\sigma(\lambda)$ носит экстремальный характер и ограничивает область допустимых неравновесных состояний системы, для которых

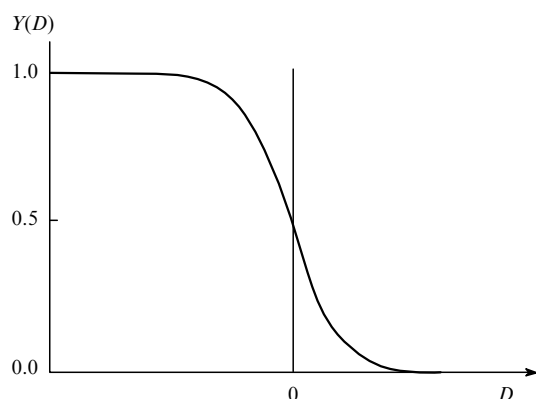


Рис. 4. Вид функции $Y(D)$ (уравнение (16)).

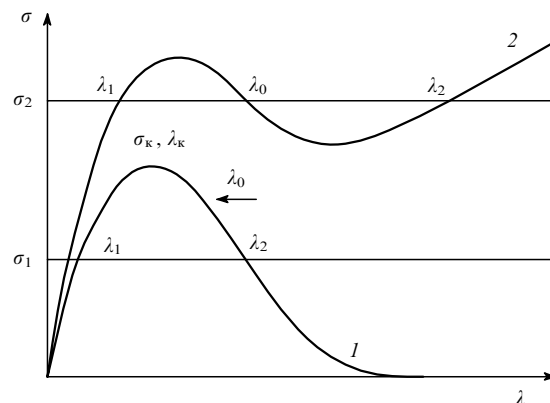


Рис. 5. Зависимости σ от λ для несшитого (1) и сетчатого (2) полимеров (пояснения см. в тексте).

$$\sigma > \frac{d\psi}{d\lambda}.$$

Другими словами, образец может существовать только в состояниях, которые соответствуют точкам, расположенным не ниже кривой 1 на рис. 5. При этом точки границы на восходящем участке кривой относятся к равновесным состояниям, а точки на участке кривой с $\lambda > \lambda_k$ — к псевдоравновесным.

Как видно из рисунка, область допустимых состояний при заданном напряжении состоит из двух участков: $[1, \lambda_1]$ и $[\lambda_2, \infty]$. При отсутствии термодинамических флуктуаций процесс деформации закончился бы переходом в равновесное состояние λ_1 , так как для перехода в неравновесную область $[\lambda_2, \infty]$ необходимо преодолеть энергетический барьер. Однако благодаря флуктуациям небольшие фрагменты среды могут получать количество теплоты, достаточное для перехода в состояние λ_2 , что приведет к необратимой деформации. Если при этом время релаксации материала к равновесному состоянию λ_1 мало по сравнению с характерным временем жизни флуктуаций, то в течение некоторого времени образец будет находиться в состоянии, близком к равновесию с деформацией λ_1 , и обладать практически обратимой упругостью. Если же внешнее напряжение превышает значение, отвечающее максимуму на кривой ($\sigma > \sigma_k$), то пластическая деформация будет возникать сразу же после приложения нагрузки.

Таким образом, равновесная теория позволяет разграничить два качественно различающихся уровня нагрузок для эластомера, в котором имеется физическая сетка. На первом уровне, при $\sigma < \sigma_k$, оказывается возможной квазиравновесная упругость, а на втором, при $\sigma > \sigma_k$, разрушение физической сетки начинается сразу же в процессе деформации. Это обстоятельство стало основой методики определения термодинамических параметров узлов физической сетки по температурной зависимости их концентрации. Концентрацию узлов вычисляют из величины квазиравновесного напряжения при $\sigma < \sigma_k$, найденной в экспериментах по растяжению с постоянной скоростью или в опытах по измерению ползучести.

Данная методика была использована при изучении деформации эластомеров двух классов, различающихся механизмом формирования физических узлов. Эластомеры первого класса представляли собой сополимеры с функциональными группами, способными образовывать достаточно сильные межмолекулярные водородные связи.^{259, 261, 262} Объектами исследования были полинонилакрилат и его сополимеры с акриламидом.²⁶³ Возможность формирования узлов физической сетки в данных полимерах достигается за счет образования сильных водородных связей между звеньями акрамида или акриловой кислоты.

Представителем эластомеров второго класса является стереорегулярный полибутадиен, в котором узлы физической сетки могут образовываться в результате взаимодействия комплементарных последовательностей стереорегулярных звеньев. Для исследования были выбраны нешитый промышленный стереорегулярный полибутадиен СКД и каучук, подвергнутый сшиванию тетраметилтиурамдисульфидом.^{257, 261, 264} Сополимеры акриламида испытывали в режиме ползучести, сополимеры акриловой кислоты — в режиме релаксации напряжения и растяжения с постоянной скоростью, а полимеры полибутадиена — в режиме «растяжение с постоянной скоростью–релаксация при температурах –40...160°C».

Было установлено, что с ростом концентрации функциональных групп происходит некоторое увеличение энергии физического узла, обусловленное изменением характера распределения функциональных групп в цепи. Как показали исследования методом ЯМР ^{13}C , с увеличением концентрации растет вероятность образования блоков. Энергия физических узлов возрастает также при дополнительном химическом сшивании эластомера. Методом релаксометрии ЯМР ^{13}C было найдено, что это вызвано падением подвижности фрагментов полимерных цепей.

Для эластомеров с физической сеткой характерно аномальное деформационное поведение: при их растяжении с постоянной скоростью после достижения определенной деформации рост напряжения резко замедляется вплоть до его полного прекращения. В некоторых случаях напряжение может даже падать. В этой области происходит разрушение исходной структуры, которое сопровождается рядом эффектов, таких как помутнение, уменьшение коэффициента Пуассона и образование «шейки», возникновение «тяжей». При дальнейшем растяжении, если в эластомере сохраняется достаточное количество цепей, связанных в сетку, напряжение начинает возрастать, пока не происходит разрушение образца.

При наличии химических узлов уравнение условного напряжения физической сетки имеет вид

$$\sigma = 2 [nY(D) + n_{\text{chem}}] \frac{d\psi}{d\lambda}, \quad (19)$$

где n_{chem} — концентрация узлов химической сетки.

Как видно из рис. 5 (кривая 2), деформационная кривая имеет две экстремальные точки — максимум и минимум. Это означает, что в некоторой области могут реализоваться два устойчивых состояния с деформациями λ_1 и λ_2 и одно псевдоравновесное состояние с деформацией λ_0 при одинаковых значениях условного напряжения. Следовательно, в данных условиях может происходить расслоение системы на области с разной концентрацией физических узлов и с разной степенью деформирования, что характерно для фазового перехода 1-го рода.

Фазовым расслоением, возникающим при деформации эластомера с физической сеткой, можно объяснить характерный вид зависимости $\sigma(\lambda)$ для таких систем в условиях растяжения с постоянной скоростью. Участок замедленного роста напряжения на экспериментальных кривых можно сопоставить с участком теоретической зависимости $\sigma(\lambda)$, расположенным между точками λ_1 и λ_2 , на котором вследствие фазового расслоения при равновесной деформации должно сохраняться постоянное напряжение.

В реальных условиях при конечной скорости деформации фазовое расслоение в полной мере не достигается. Поэтому на экспериментальных кривых в большинстве случаев отмечается лишь замедление роста напряжения, а не выход на плато. Тем не менее тот факт, что в области, соответствующей участку $\lambda_1 < \lambda_0 < \lambda_2$ на рис. 5, во многих реальных полимерах наблюдается деформационное расслоение с образованием «тяжей» или «шейки», свидетельствует в пользу

справедливости обсуждаемого подхода. Более того, по-видимому, можно провести аналогию между деформационным расслоением и хорошо известным явлением вынужденной эластичности стеклообразных полимеров. Стеклообразный полимер в определенном смысле можно рассматривать как густосетчатый полимер с узлами физической природы, поскольку ниже температуры стеклования сохраняется подвижность элементов цепи, не превышающих по размеру кинетический сегмент. Эти короткие цепи длиной в несколько звеньев обладают не энтропийной, а главным образом энергетической упругостью. Вместе с тем для них вполне можно подобрать выражение, описывающее потенциал $\psi(\lambda)$. Поскольку, как было показано, конкретный вид потенциала значения не имеет, качественно зависимость, изображенная на рис. 5, при этом сохранится. Роль химической сетки в данном случае может играть сетка зацеплений, время жизни которой во много раз превышает время жизни низкоэнергетических физических узлов, составляющих квазисетку стеклообразного полимера. При этом условие $n > n_{\text{chem}}$ будет заведомо выполняться.

Явление вынужденной эластичности как нельзя лучше иллюстрирует эффект деформационного расслоения. Прежде всего сама деформационная кривая, отвечающая случаю вынужденной эластичности, имеет хорошо выраженный горизонтальный участок, а иногда даже прогиб,^{265, 266} что полностью соответствует рис. 5. Обратимость вынужденной эластичности также хорошо укладывается в рамки теории. Наконец, появление на участке $\lambda_1 < \lambda_0 < \lambda_2$ трещин «серебра», которые не являются трещинами в обычном понимании, а представляют собой микрообласти расслоения полимера, также согласуется с концепцией деформационного расслоения. В трещинах «серебра» имеется разрыхленный материал с вытянутыми цепями и деформацией λ_2 , фактически представляющий собой новую фазу. Цепи остального материала принадлежат к другой фазе с деформацией λ_1 . В процессе холодной вытяжки практически происходит перераспределение объемов фаз: уменьшается доля материала с деформацией λ_1 и увеличивается доля материала с деформацией λ_2 . Этот процесс продолжается до тех пор, пока «шейка» не прорастает на полную длину образца; тогда фаза с деформацией λ_1 исчезает. Далее протекает процесс увеличения деформации цепей в ориентированной фазе. При этом деформация остается полностью обратимой, и после нагревания образец вновь приобретает свою первоначальную форму.

Конечно, строго говоря, вынужденная эластичность представляет собой неравновесный процесс, и все приведенные выше рассуждения следует рассматривать не как строгое теоретическое обоснование, а лишь как аналогию. Вместе с тем возможность достаточно хорошего описания наблюдаемых явлений с помощью подобного обобщения равновесной теории свидетельствует, что оно является вполне разумным.

2. О форме термомеханической кривой в области плато высокоэластичности

Предложенная равновесная теория деформации эластомеров легла в основу описания термомеханических кривых линейных полимеров в температурной области $T > T_g$.²⁶⁷

Традиционно термомеханические кривые полимеров анализируют на основе представления о спектре времен релаксации и их температурной зависимости.^{251, 268} Именно на этом базируется такое важное соотношение как формула Вильямса–Лэндела–Ферри (ВЛФ). Соотношение между протяженностью плато высокоэластичности (интервал температур между температурой стеклования T_g и температурой течения T_f) и молекулярной массой, впервые полученное Каргиным и Слонимским²⁶⁹ еще в 1948 г., также удается объяснить на основе достаточно простой модели релаксации цепей полимера. Однако такой подход до сих пор не позволил

даже качественно интерпретировать влияние молекулярно-массового распределения (ММР) на вид термомеханической кривой.^{270, 271} При использовании уравнения ВЛФ температурные зависимости скорости деформации полимеров с любым ММР имеют одинаковый характер, а термомеханические кривые различаются только величиной производной деформации, зависящей от средней молекулярной массы.²⁶⁷ Действительно, принято считать,²⁶⁸ что вязкость полимерных растворов и расплавов зависит от средневесовой (или даже усредненной по более высоким моментам ММР) молекулярной массы. В то же время эксперимент показывает, что различие кривых деформации полимеров с разным ММР носит качественный характер.²⁶⁷

В работе²⁶⁷ для адекватного описания температурной зависимости деформации полимера в области перехода от стеклования к течению использовано представление о сетке физических узлов.

В основу теории связи между молекулярной массой полимера и величиной T_f была положена зависимость вязкости от молекулярной массы.²⁷² Признаком перехода от высокоэластического к вязкотекучему состоянию считают начало роста производной деформации по температуре $d\varepsilon/dT$. Приложение этого признака к сетке физических связей приводит к выводу, что рост $d\varepsilon/dT$ обусловлен резким падением модуля сетки, вызванным разрушением ее узлов вследствие подъема температуры. Течение полимерной системы (при определенной скорости нагружения) начинается, когда индекс сшивания становится равным 1.

Согласно уравнению (16) концентрация узлов физической сетки в полимерной системе зависит от температуры и силового воздействия. Если отнести число узлов к числу цепей N , а также учесть, что распад сетки осуществляется при достаточно больших по абсолютному значению величинах D , то получим для критического индекса сшивания по физическим узлам, т. е. для критерия перехода к течению, выражение

$$\ln M = D. \quad (20)$$

Принимая во внимание, что температура течения T_f совпадает с температурой стеклования T_g , если молекулярная масса цепи равна массе сегмента M_0 , из уравнений (17) и (20) получим

$$\ln M = \ln M_0 + \frac{\Delta E}{RT_g} \frac{X}{1+X}, \quad (21)$$

где

$$X = \frac{T_f - T_g}{T_g}.$$

Напомним, что энергетический член в уравнении (21) учитывает также интенсивность и время силового воздействия на систему. Таким образом, полученное соотношение позволяет анализировать связь между температурой перехода системы в вязкотекучее состояние, характером ее нагружения и молекулярной массой полимера.

Зависимость между температурой течения и молекулярной массой ряда полимеров в координатах уравнения (21) представлена на рис. 6. Как видно, уравнение хорошо описывает экспериментальные данные. При этом отсекаемый на оси ординат отрезок практически не зависит от природы полимера (полибутадиен, полиуретаны, полиакрилонитрил) и близок к 3. Это означает, что молекулярная масса участка цепи между узлами физической сетки вблизи температуры стеклования любого полимера приблизительно одинакова и равна величине куновского сегмента.^{74, 273} Такой вывод вполне соответствует физическому смыслу α -перехода: сегментальное движение полимерных цепей перестает тормозиться, когда длина участка цепи между узлами сетки физи-

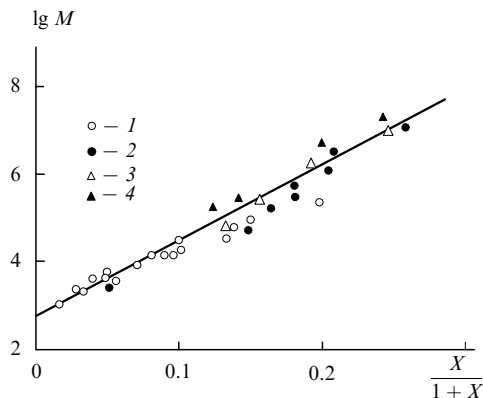


Рис. 6. Связь между температурой течения и молекулярной массой линейных полимеров в координатах уравнения (21): 1 — полибутадиен, 2 и 3 — полиуретаны различного строения, 4 — полистирол.

ческих связей становится больше величины куновского сегмента. Вместе с тем множитель

$$A \approx \frac{\Delta E}{RT_g}$$

в уравнении (21) оказывается величиной постоянной,^{272, 273} практически не зависящей от типа полимера (температуры стеклования): $A \cong 17$. Таким образом, уравнение (21) носит универсальный характер.

На рис. 7 приведены термомеханические кривые для полибутадиенов с различным значением параметра полидисперсности.²⁶⁷ Как видно, температурная зависимость деформации весьма чувствительна к характеру ММР. В соответствии с приведенными выше рассуждениями, рост температуры вызывает снижение индекса сшивания полимерных цепей, увеличение доли эластически неактивных цепей физической сетки и золь-фракции. Если система состоит из цепей только одной длины, то переход гель — золь произойдет при температуре течения T_f . В этом случае зависимость доли золь-фракции (точнее, доли эластически неактивных цепей) ϕ от температуры удобно описывать, используя δ -функцию Дирака, интеграл которой равен нулю при отрицательных значениях аргумента и единице при $T - T_f > 0$. С учетом этого обстоятельства в случае поли-

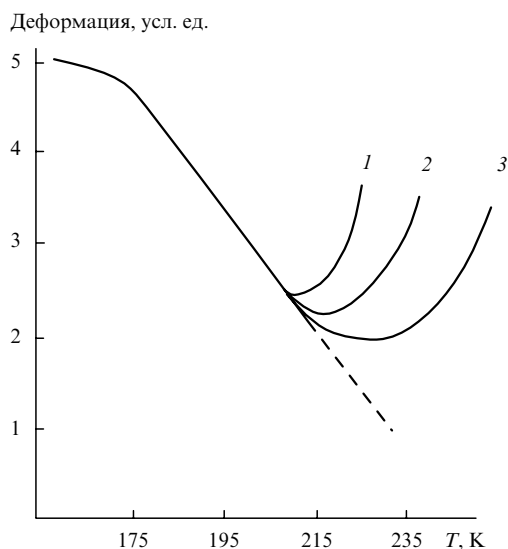


Рис. 7. Термомеханические (дилатометрические) кривые полибутадиенов с различной полидисперсностью, характеризуемой $M_w/M_n = 1.24$ (1), 3.50 (2) и 9.50 (3). $M_n = 1.45 \cdot 10^5$.

мера, состоящего из набора полимерных цепей, характеризуемого функцией распределения $\omega(M)$, зависимость доли эластически активных цепей φ от температуры можно описать уравнением

$$\varphi(T) = \int_0^{\infty} \omega(M) dM \int_{-\infty}^{\Delta M} \delta(t) dt, \quad (22)$$

где $\Delta M = T - T_f(M)$.

Функция $\varphi(T)$ меняется от 0 при $T < T_f$ самой низкомолекулярной фракции в данной полимерной системе до 1 при T_f самой высокомолекулярной фракции. Таким образом, $\varphi(T)$ будет представлять собой интегральную функцию ММР, если строить ее в зависимости не от температуры, а от соответствующих молекулярных масс. Напомним, что связь между температурой и молекулярной массой определяется условием (21). Производная $d\varphi(T)/dT$ соответственно становится дифференциальной функцией ММР.

Уравнение (22) позволяет связать функцию ММР с термомеханической кривой полимера, если в основу модели положить представление о сетке физических связей. Эту зависимость в простейшем случае можно записать в виде уравнения

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma - [1 - \varphi(T)]E\varepsilon}{\eta} \quad (23)$$

или, с учетом линейного роста температуры во времени,

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma - [1 - \varphi(T)]E\varepsilon}{q\eta} = \frac{\sigma/E - [1 - \varphi(T)]\varepsilon}{\tau q}, \quad (24)$$

где ε — деформация, σ — напряжение, E — модуль гипотетического полимера с бесконечно большой молекулярной массой, η — вязкость, $\tau = \eta/E$ — время релаксации, q — скорость сканирования по температуре.

Пока $\varphi(T) < 1$, деформация при достаточно малой ее скорости будет протекать в стационарном режиме. Если же скорость деформации велика, то возникает, как отмечалось выше, деформационная неоднородность системы, что требует более сложного анализа.

Таким образом, стационарная деформация ε_{st} является мерой изменения величины $\varphi(T)$, которая с ростом температуры будет расти:

$$\varepsilon_{st} = \frac{\sigma}{E[1 - \varphi(T)]}. \quad (25)$$

Как только $\varphi(T)$ достигнет значения 1, рост деформации начнет определяться дифференциальным уравнением (24), в котором часть второго слагаемого, заключенная в скобки, равна 0. Определяющим фактором в этот момент становится температурная зависимость времени релаксации (вязкости) системы. Таким образом, уравнение (25) устанавливает прямую связь между деформацией полимерной системы и интегральной функцией ММР $\varphi(T)$.

Этот вывод иллюстрируют экспериментальные данные, приведенные в работах^{267, 275}. Описанный подход позволил предложить метод определения ММР, основанный на анализе температурной зависимости деформации полимеров в области плато высокоэластичности.²⁷⁵

В. Заключение

Как показывают многочисленные исследования структуры и свойств полимерных систем, в них может проявляться широкий спектр ММВ — от слабого дисперсионного до сильного диполь-дипольного. Для полимеров особенно характерно, что в это взаимодействие может вовлекаться достаточно большое число связей (звеньев цепи). Наличие длинных цепей предопределяет возможность образования

сетки физических связей, что находит самое разнообразное отражение в свойствах полимеров.

Модель физической сетки применима для описания свойств не только систем, в которых узлы образуются за счет водородных связей или диполь-дипольного взаимодействия, но и свойств кристаллизующихся полимеров в высокоэластическом состоянии, а также полимеров со сложной фазовой структурой, причем роль микрофазы могут играть высокоплотные флуктуации (кластеры). Все эти образования могут выступать в качестве физических узлов. Таким образом, модель физической сетки применима, по существу, к любым полимерам и полимерным системам.

Как и при любом модельном подходе, определенные свойства системы здесь абсолютизируются, их роль преувеличивается, а другие свойства не принимаются в расчет. Критерием справедливости такого подхода может быть его успешное применение для решения соответствующих задач. Некоторые примеры использования модели физической сетки в равновесном варианте приведены в работах^{255, 258, 259, 276–278}. Очевидно, что теория должна ответить на вопрос о том, как изменяются во времени структура и свойства самой физической сетки и как на этой основе можно описать временные зависимости свойств полимерных систем. Весьма плодотворной в этом плане является репационная модель диффузии полимерных цепей. Однако она не учитывает всего многообразия типов ММВ в полимерах. Некоторые попытки теоретически учесть этот фактор при рассмотрении динамических характеристик полимерных систем были предприняты в работах^{261, 279, 280}. Однако в целом поставленная задача все еще ждет своего решения.

Литература

1. Л.Трелоар. *Физика упругости каучука*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1953
2. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, New York, 1953
3. П.Флори. *Статистическая механика цепных молекул*. Мир, Москва, 1971
4. М.В.Волькенштейн. *Конфигурационная статистика полимерных цепей*. Изд-во АН СССР, Москва, 1959
5. Я.И.Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Наука, Ленинград, 1975
6. В.А.Каргин, А.И.Китайгородский, Г.Л.Слонимский. *Коллоид. журн.*, **19**, 131 (1957)
7. В.А.Каргин. *Современные проблемы химии полимеров*. Изд-во МГУ, Москва, 1962
8. В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский. *Краткие очерки по физико-химии полимеров*. Химия, Москва, 1967
9. А.И.Китайгородский. *Порядок и беспорядок в мире атомов*. Наука, Москва, 1966
10. J.G.Curro. *J. Chem. Phys.*, **61**, 1203 (1974)
11. E.De Vos, A.Bellemans. *Macromolecules*, **8**, 651 (1975)
12. А.А.Сарибан, Т.М.Бирштейн, А.М.Скворцов. *Докл. АН СССР*, **229**, 1400 (1976)
13. В.Г.Дашевский. *Конформационный анализ макромолекул*. Наука, Москва, 1987
14. Дж.Аллен. В кн. *Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами*. (Под ред. А.Л.Бучаченко). Химия, Москва, 1980. С.304
15. H.Hayashi, F.Hamada, A.Nakajima. *Macromolecules*, **9**, 543 (1976)
16. G.D.Wignall, D.G.H.Ballard, J.Schelten. *Eur. Polym. J.*, **10**, 861 (1974)
17. J.Schelten, G.D.Wignall, D.G.H.Ballard, W.Schmatz. *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 749 (1974)
18. R.G.Kirste, W.A.Kruse, K.Ibel. *Polymer*, **16**, 120 (1975)
19. G.Leieser, E.W.Fischer, K.Ibel. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **13**, 39 (1975)
20. J.Schelten, D.G.H.Ballard, G.D.Wignall. *Polymer*, **17**, 751 (1976)
21. *Polymer Networks*. (Ed. K. Dusek). Springer-Verlag, Berlin, 1982
22. K.Dusek, W.Prins. *Adv. Polym. Sci.*, **6**, 1 (1969)

23. Л.С.Присс. В кн. *Исследования в области строения и свойств каучуков и резин*. НИИШП, Москва, 1977. С.9
24. A.J.Staverman. In *Polymer Networks* (Ed. K.Dusek). Springer-Verlag, Berlin, 1982. P.74
25. А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов. *О нерешенных проблемах статистической физики макромолекул*. НИВЦ АН СССР, Пушкино, 1985
26. А.А.Донцов. *Процессы структурирования эластомеров*. Химия, Москва, 1978
27. Б.А.Догадкин, А.А.Донцов, В.А.Шершнева. *Химия эластомеров*. Химия, Москва, 1981
28. М.Ф.Бухина. *Техническая физика эластомеров*. Химия, Москва, 1984
29. В.А.Мягченков, С.Я.Френкель. *Композиционная неоднородность сополимеров*. Химия, Ленинград, 1988
30. P.J.Flory. *Chem. Rev.*, **35**, 51 (1944)
31. А.В.Тобольский. *Свойства и структура полимеров*. Химия, Москва, 1964
32. M.S.Green, A.V.Tobolsky. *J. Chem. Phys.*, **14**, 80 (1946)
33. H.Mark, A.Tobolsky. *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*. Interscience, New York, 1950
34. R.S.Porter, J.F.Jonson. *Chem. Rev.*, **66**, 1 (1966)
35. W.W.Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, **16**, 1 (1974)
36. W.W.Graessley. *Adv. Polym. Sci.*, **47**, 67 (1982)
37. J.E.Mark, A.Eisenberg, W.W.Graessley, L.Mandelkern. *Physical Properties of Polymers*. American Chemical Society, Washington, 1984
38. M.Hoffmann. *Rheol. Acta*, **6**, 377 (1967)
39. A.E.Tonelli. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **8**, 656 (1970)
40. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев. *Химическое строение и физические свойства полимеров*. Химия, Москва, 1983
41. М.Д.Франк-Каменецкий, А.В.Вологодский. *Успехи физ. наук*, **139**, 641 (1981)
42. S.F.Edwards, K.F.Freed. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **2**, 145 (1969)
43. R.Collins, A.Wragg. *J. Phys. A, Math. Gen.*, **2**, 151 (1969)
44. В.Ф.Попов, В.И.Мудрук. В кн. *Математические методы для исследования полимеров*. Материалы II Всесоюз. совещ.). НИИВЦ АН СССР, Пушкино, 1982. С.22
45. Л.С.Присс. *Теория высокоэластичности. Состояние и тенденции ее развития*. Наука, Пушкино, 1981
46. S.F.Edwards, T.Vilgis. *Polymer*, **27**, 483 (1986)
47. T.A.Vilgis. *Macromolecules*, **25**, 399 (1992)
48. P.J.Flory. *Br. Polym. J.*, **17**, 96 (1985)
49. J.P.Queslel, J.E.Mark. *Polym. Bull.*, **10**, 119 (1983)
50. B.Erman, P.J.Flory. *Macromolecules*, **16**, 1601 (1983)
51. B.Erman. *Br. Polym. J.*, **17**, 140 (1985)
52. B.Erman, P.J.Flory. *Macromolecules*, **16**, 1607 (1983)
53. R.W.Brotzman, J.E.Mark. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **27**, 292 (1986)
54. R.W.Brotzman, J.E.Mark. *Macromolecules*, **19**, 667 (1986)
55. B.Erman. In *Proceedings of the Symposium of National American Chemical Society Meeting, Chicago*, 1985. New York, 1986. P.279
56. R.Ulman. In *Proceedings of the Symposium of National American Chemical Society Meeting, Chicago*, 1985. New York, 1986. P.291
57. R.Ulman. *Macromolecules*, **19**, 1748 (1986)
58. T.Tanaka. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **53**, 2205 (1984)
59. D.B.Adolf, J.G.Curro. *Macromolecules*, **20**, 1646 (1987)
60. А.М.Ельяшевич, И.Я.Лодыженский. *Высокомолекулярные соединения*, **27Б**, 137 (1985)
61. И.С.Ремеев, А.М.Ельяшевич. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 629 (1985)
62. А.М.Ельяшевич, И.Я.Лодыженский. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 2372 (1987)
63. F.Boue, M.Nierlich, K.Osaki. In *Symposium on Molecular Basis of the Viscoelasticity*, 1983. Faraday Symp. Chem. Soc., 1983. P.83
64. П.Де Жен. *Идеи скейлинга в физике полимеров*. Мир, Москва, 1982
65. А.Ю.Гроссберг, А.Р.Хохлов. *Статистическая физика макромолекул*. Наука, Москва, 1989
66. M.Do, S.F.Edwards. *Theory of Polymer Dynamics*. Academic Press, New York, 1986
67. R.Kimmich, G.Schnur, M.Kopf. *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **20**, 385 (1988)
68. Т.П.Кулагина, В.В.Марченко, Б.Н.Провоторов. *Статистическая теория ЯМР спектров в аморфных гибкоцепных полимерах*. ИХФЧ АН СССР, Черногловка, 1985
69. Т.П.Кулагина. In *The 11th European Symposium on Polymer Spectroscopy*. Valladoid, Spain, 1994. P.107
70. В.И.Иржак, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Сетчатые полимеры*. Наука, Москва, 1979
71. Ю.С.Липатов, А.Е.Нестеров, Т.М.Грищенко, Р.А.Веселовский. *Справочник по химии полимеров*. Наукова думка, Киев, 1971
72. K.K.Chee. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1067 (1987)
73. А.В.Сидорович. *Высокомолекулярные соединения*, **38А**, 2020 (1995)
74. Д.В.Ван Кревелен. *Свойства и химическое строение полимеров*. Химия, Москва, 1976
75. M.Kluppel. In *Physics of Polymer Networks. The 29th Europhysics Conference*. Eur. Phys. Soc., Alexisbad (FRG), 1991. P.85
76. J.P.Cohen-Addad, M.Domard, G.Lorentz, J.Herz. *J. Physique (France)*, **45**, 575 (1984)
77. С.М.Йлито, J.A.Kornfeld, G.G.Fuller. *Macromolecules*, **24**, 1991 (1991)
78. K.L.Ngai, D.J.Plazek, C.A.Bero. *Macromolecules*, **26**, 1065 (1993)
79. D.K.Potter, A.Rudin. *Macromolecules*, **24**, 213 (1991)
80. U.Seidel, R.Stadler, G.G.Fuller. *Macromolecules*, **27**, 2066 (1994)
81. Г.В.Виноградов. *Механика полимеров*, 160 (1975)
82. М.И.Шахпаронов. *Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей*. Изд-во МГУ, Москва, 1963
83. Г.В.Королев, М.П.Березин. *Механизм ассоциативных процессов и методика их исследования с помощью спин-зонда*. ИХФЧ РАН, Черногловка, 1994
84. А.И.Китайгородский. *Органическая кристаллохимия*. Изд-во АН СССР, Москва, 1955
85. Г.В.Королев, А.А.Ильин. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* (в печати) (1997)
86. Г.В.Королев, А.А.Ильин. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* (в печати) (1997)
87. Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, А.И.Китайгородский. *Высокомолекулярные соединения*, **12А**, 494 (1970)
88. А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский, А.И.Китайгородский. *Высокомолекулярные соединения*, **16А**, 424 (1974)
89. А.А.Тагер, А.А.Аскадский, М.В.Цилипоткина. *Высокомолекулярные соединения*, **17А**, 1346 (1974)
90. А.А.Абрамсон. *Поверхностно-активные вещества*. Химия, Ленинград, 1981
91. E.V.Wilson. In *Advances in Chemical Physics. Vol II*. (Ed. I.Prigogine). Interscience, New York, 1959. P.367
92. E.V.Wilson. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **43**, 816 (1957)
93. L.Pierce. *J. Chem. Phys.*, **34**, 498 (1961)
94. I.M.O'Reilly, L.Pierce. *J. Chem. Phys.*, **34**, 1176 (1961)
95. J.P.Lowe. *Prog. Phys. Org. Chem.*, **6**, 1 (1968)
96. Г.В.Королев, М.П.Березин. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, (в печати) (1997)
97. Г.В.Королев, М.М.Могилович, М.М.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты: микрогетерогенные структуры, физические свойства, деформационно-прочностные свойства*. Химия, Москва, 1995
98. P.J.Flory. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **57**, 7(1974)
99. С.М.Кавун. В кн. *Химическая релаксация и технология высокомолекулярных соединений, Т.6. Структура и свойства каучуков и вулканизатов*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1975. С.149
100. О.К.Корнилова, В.В.Дубровская, М.И.Шепелев. *Структура серных вулканизатов каучуков и методы ее исследования*. ЦНИИТЭНефтехим, Москва, 1973
101. G.Henrici-Olive, S.Olive. *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 123 (1979)
102. Г.М.Бартенев. *Структура и релаксационные свойства эластомеров*. Химия, Москва, 1979
103. Л.А.Акопян, Н.А.Овруцкая, Э.В.Гронская, Г.М.Бартенев. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 436 (1984)
104. Т.И.Новикова, Л.А.Бакало, Т.Э.Липатова. В кн. *Физико-химические свойства и структура полимеров*. Наукова думка, Киев, 1977. С.71
105. М.В.Шаблыгин, П.М.Пахомов. *Высокомолекулярные соединения*, **21Б**, 612 (1979)
106. М.А.Кузнецов, А.Л.Смолянский. *Журн. прикл. спектроскопии*, **20**, 672 (1974)

107. J.Homer. In *Nuclear Magnetic Resonance. Vol. 7*. Alden Press, Oxford, 1978. P. 318
108. F.Cangelosi, M.T.Shaw. *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **21**, 13 (1983)
109. В.М.Поздняков, А.Н.Савицкая, Н.В.Клименко. *Высокомолекулярные соединения*, **11Б**, 649 (1969)
110. В.Н.Ватулев, Н.И.Лицев, Л.А.Юрок. *Журн. прикл. спектроскопии*, **14**, 667 (1971)
111. О.М.Куценко, В.А.Храновский, Т.М.Гриценко. *Высокомолекулярные соединения*, **20Б**, 579 (1978)
112. Г.К.Романовский, В.А.Цитохцев, Л.Я.Раппопорт. *Высокомолекулярные соединения*, **17А**, 2512 (1975)
113. Ю.С.Липатов, Ю.Ю.Керча, Л.М.Сергеева. *Структура и свойства полиуретанов*. Наукова думка, Киев, 1970
114. *Композиционные материалы на основе полиуретанов*. (Под ред. Дж.М.Бюиста). Химия, Москва, 1982
115. Г.К.Романовский, Л.Я.Раппопорт, Н.Г.Павлов. *Высокомолекулярные соединения*, **14А**, 2241 (1972)
116. О.М.Федоренко, Д.П.Кочетов, А.В.Баранцева. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 606 (1988)
117. А.А.Тагер, А.И.Суворова, Ю.С.Бессонов. *Высокомолекулярные соединения*, **13А**, 2454 (1971)
118. Е.Г.Атовмян. *Высокомолекулярные соединения*, **26Б**, 691 (1984)
119. H.Ohno, E.Tshuchida. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **20**, 1055 (1979)
120. В.А.Берштейн, Л.Г.Разгуляева, В.М.Гальперин. *Высокомолекулярные соединения*, **20А**, 1885 (1978)
121. В.А.Берштейн, М.З.Пяткевич, Л.Г.Разгуляева. *Высокомолекулярные соединения*, **20А**, 2682 (1978)
122. Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимский, Л.С.Гембицкий. *Высокомолекулярные соединения*, **15А**, 1256 (1973)
123. M.A.Mateescu, N.D.Schell, M.Dimonic. *Polym. Bull.*, **12**, 421 (1984)
124. C.Hilger, R.Stadler, L.de Lucca Freitas. *Polymer*, **31**, 818 (1990)
125. R.Stadler, L.de Lucca Freitas. *Polym. Bull.*, **15**, 173 (1986)
126. Г.И.Тимофеева, А.С.Бунтяков, В.М.Аверьянова. *Высокомолекулярные соединения*, **17Б**, 685 (1975)
127. J.Gyorgyi-Edelenyi, M.Nagy. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **102**, 341 (1979)
128. А.Б.Зезин, В.Б.Рогачева. В кн. *Успехи химии и физики полимеров*. Химия, Москва, 1973. С.3
129. В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **36А**, 183 (1994)
130. *Полимеры специального назначения*. (Под ред. Н.Исэ, И.Табуси). Мир, Москва, 1983
131. R.F.Boyer. In *Order in the Amorphous State of Polymers*. Plenum, New York, 1987
132. J.H.Wendorff, E.W.Fischer. *Kolloid. Z., Z. Polym.*, **251**, 876 (1973)
133. A.L.Renninger, G.G.Wicks, D.R.Uhlmann. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1247 (1975)
134. A.L.Renninger, D.R.Uhlmann. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1481 (1975)
135. D.R.Uhlmann, A.L.Renninger, G.Kritschewsky, J.Van der Sande. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **12**, 153 (1976)
136. R.M.Gleaser. In *Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis*. (Eds B.M.Siegel, D.R.Beaman). Wiley, New York, 1975. P.474
137. H.G.Kilian, K.Boucke. *J. Polym. Sci.*, **58**, 311 (1962)
138. R.Hosemann, J.Loboda-Cackovic, H.Cackovic. *Z. Naturforsch., A, Phys. Sci.*, **27**, 478 (1972)
139. S.M.Wecher, T.Davidson, J.B.Cohen. *J. Mater. Sci.*, **7**, 1249 (1972)
140. S.Krishnamurtky, D.Mcintyre. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **8**, 647 (1972)
141. G.E.Wilkes, M.H.Lehr. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **7**, 225 (1973)
142. P.P.A.Smit. *Kolloid Z., Z. Polym.*, **250**, 27 (1972)
143. Ю.К.Овчинников, Г.С.Маркова. *Высокомолекулярные соединения*, **9А**, 449 (1967)
144. Ю.К.Овчинников, Г.С.Маркова, В.А.Каргин. *Высокомолекулярные соединения*, **11А**, 329 (1969)
145. G.S.Markova, Yu.K.Ovchinnikov, E.B.Bokhgan. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **42**, 671 (1973)
146. Ю.К.Овчинников, Е.М.Антипов, Г.С.Маркова. *Высокомолекулярные соединения*, **17А**, 1806 (1975)
147. G.W.Longman, G.D.Wignall, R.P.Sheldon. *Polymer*, **17**, 475 (1976)
148. S.H.Maron, C.A.Daniels. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **2**, 463 (1968)
149. S.H.Maron, C.A.Daniels. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **2**, 591 (1968)
150. A.Tanaka, K.Sawada, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2157 (1974)
151. A.Tanaka, Y.Ishida. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1283 (1974)
152. Б.И.Сажин, А.М.Лобанов, О.С.Романовская. *Электронные свойства полимеров*. Химия, Ленинград, 1986
153. Ю.С.Серета, Б.П.Штаркман, С.А.Аржаков. *Докл. АН СССР*, **214**, 1358 (1974)
154. А.В.Сидирович, Ю.С.Надежин. *Докл. АН СССР*, **227**, 400 (1976)
155. В.Н.Белоусов, Г.В.Козлов, А.Л.Микитаев, Ю.С.Липатов. *Докл. АН СССР*, **313**, 630 (1990)
156. D.S.Sanditov, G.V.Kozlov, V.M.Belousov, Yu.S.Lipatov. *Ukr. Polym. J.*, **1**, 241 (1992)
157. Г.В.Козлов, Д.С.Сандитов. *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров*. Наука, Новосибирск, 1994
158. В.П.Привалко. В кн. *Структурные особенности полимеров*. Наукова думка, Киев, 1978. С.3
159. В.П.Привалко. *Молекулярное строение и свойства полимеров*. Химия, Ленинград, 1986
160. В.А.Марихин, Л.П.Мясникова. *Надмолекулярная структура полимеров*. Химия, Ленинград, 1977
161. С.А.Аржаков, Н.Ф.Бакеев, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **15А**, 1154 (1973)
162. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 1365 (1986)
163. R.W.Miller, R.F.Boyer. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 2043 (1984)
164. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 617 (1989)
165. J.Gons, E.J.Vorenkamp, G.Challa. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 3031 (1977)
166. Т.Ф.Иржак, Н.И.Перебудов, М.Л.Тай, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 1921 (1996)
167. J.M.Guenet, M.Klein. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **39**, 85 (1990)
168. N.Motosuke, O.Akira. *Polymer*, **25**, 75 (1984)
169. Б.П.Штаркман. *Пластификация поливинилхлорида*. Химия, Москва, 1975
170. Л.Манделькern. *Кристаллизация полимеров*. Химия, Москва, 1966
171. А.Г.Сирота. *Модификация структуры и свойств полиолефинов*. Химия, Ленинград, 1984
172. В.Л.Р.Шолтens. *Br. Polym. J.*, **17**, 134 (1985)
173. Н.П.Золотеев, Г.М.Бартенев, О.И.Затеева. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 681 (1984)
174. Г.Бем, К.Лукас. В кн. *Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров*. (Под ред. Дж.Кенига). Мир, Москва, 1982
175. Е.Г.Мойся. В кн. *Новые методы исследования полимеров*. Наукова думка, Киев, 1975
176. А.Т.Булloch. *Electr. Spin Reson.*, **7**, 280 (1982)
177. А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. *Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров*. Наука, Москва, 1986
178. Г.-К.Рот, Ф.Келлер, Х.Шнайдер. *Радиоспектроскопия полимеров*. Мир, Москва, 1987
179. С.М.Межиковский. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 1571 (1987)
180. В.К.Антчак, Г.Ю.Щекатуров, Г.Л.Инихов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **28**, 114 (1983)
181. D.J.Patterson, C.M.Shields, A.Cholli, J.L.Koenig. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **25**, 358 (1984)
182. А.М.Зарер, J.L.Koenig. *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 179 (1986)
183. G.M.Bartenev, B.I.Revjakin, N.M.Ljalina. *Acta Polym.*, **36**, 331 (1985)
184. Г.М.Бартенев, В.П.Душенко, Н.И.Шут. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 405 (1985)
185. Дж.Мэнсон, Л.Сперлинг. *Полимерные смеси и композиты*. (Под ред. Ю.К.Годовского). Химия, Москва, 1979
186. R.A.Weis, A.Sent, L.A.Pottic, C.L.Willis. *Polym. Commun.*, **31**, 220 (1990)
187. Ю.С.Липатов, Л.М.Сергеева. *Взаимопроникающие сетки*. Наукова думка, Киев, 1979

188. Л.Сперлинг. *Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы*. Мир, Москва, 1984
189. H.C.Naas, R.D.Moreau, N.W.Shuler. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **2**, 915 (1967)
190. Л.З.Роговина, Г.Л.Слонимский. *Успехи химии*, **43**, 1102 (1974)
191. С.П.Папков. *Студнеобразное состояние полимеров*. Химия, Москва, 1974
192. Ю.С.Липатов. *Коллоидная химия полимеров*. Наукова думка, Киев, 1984
193. H.Boedtker, P.Doty. *J. Phys. Chem.*, **58**, 968 (1954)
194. G.Beyer. *J. Phys. Chem.*, **58**, 1050 (1954)
195. M.A.V.Axelos, M.Kolb. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **45**, 23 (1991)
196. J.J.Aarsten. *Eur. Polym. J.*, **7**, 919 (1970)
197. В.И.Андреева, А.А.Тарер, И.С.Такова, Л.Ф.Голенкова. *Высокомолекулярные соединения*, **19A**, 2604 (1977)
198. S.Wellinghoff, I.Shaw, E.Baer. *Macromolecules*, **12**, 932 (1979)
199. M.Komatsu, T.Inoue, K.Miyasaka. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **24**, 303 (1986)
200. K.Kawanishi, Y.Takeda, T.Inoue. *Polym. J.*, **18**, 414 (1986)
201. S.J.Guerrero, A.Keller, P.L.Sony. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **20**, 161 (1981)
202. A.Hiltner, E.Baer. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **27**, 207 (1986)
203. B.Koltisko, A.Keller, M.Litt. *Macromolecules*, **19**, 1207 (1986)
204. J.Francois, J.Y.S.Gan, J.M.Guenet. *Macromolecules*, **19**, 2755 (1986)
205. F.R.Boyer, E.Baer, A.Hiltner. *Macromolecules*, **18**, 427 (1985)
206. L.M.Jelich, S.P.Nunes, E.Paul, B.A.Wolf. *Macromolecules*, **20**, 1943 (1987)
207. S.P.Nunes, B.A.Wolf, H.E.Jeberien. *Macromolecules*, **20**, 1948 (1987)
208. Л.З.Роговина, А.И.Феофанова, В.Г.Васильев, Г.Л.Слонимский. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 528 (1988)
209. A.Keller. In *The 35th International Symposium on Macromolecules*. American Chemical Society, Akron, USA, 1994. P.2
210. A.Keller. In *Europhysics Conference on Gels*. Balatonzeplak, Hungary, 1995. L.13
211. K.Te Nijenhuis, H.U.Winter. *Macromolecules*, **22**, 411 (1989)
212. K.Te Nijenhuis. In *Europhysics Conference on Gels*. Balatonzeplak Hungary, 1995. L.15
213. H.Bergmans, F.Deberdt. *Trans. R. Soc. Can.*, **L348**, 117 (1993)
214. F.Deberdt, H.Bergmans. *Polymer*, **10**, 2192 (1993)
215. J.Arnaults, H.Bergmans, R.Koningsveld. *Makromol. Chem.*, **94**, 77 (1993)
216. J.Ferry. *Adv. Polym. Chem.*, **1**, 1 (1948)
217. J.E.Eldridge, J.D.Ferry. *J. Phys. Chem.*, **58**, 992 (1954)
218. T.Tanaka, G.Swislowsky, I.Ohmine. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1556 (1979)
219. B.Erman, P.J.Flory. *Macromolecules*, **19**, 2342 (1986)
220. B.E.Eichinger, P.J.Flory. *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2053 (1968)
221. F.Tanaka. *Macromolecules*, **22**, 1988 (1989)
222. F.Tanaka, A.Matsugama. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 6367 (1989)
223. W.H.Stockmayer. *Macromolecules*, **24**, 6367 (1991)
224. A.R.Khohlov. *Polymer*, **21**, 376 (1980)
225. F.Tanaka. *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978)
226. F.Tanaka. *Polymer*, **20**, 1404 (1979)
227. J.Steyskal, M.Gordon, J.A.Tornigton. *Polym. Bull.*, **3**, 621 (1980)
228. S.Katayama, J.Hirokawa, T.Tanaka. *Macromolecules*, **17**, 2641 (1984)
229. С.Г.Стародубцев, Н.Р.Павлова, В.В.Василевская, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения*, **27B**, 485 (1985)
230. M.Ilavsky. *Polymer*, **3**, 1687 (1981)
231. M.Ilavsky, J.Hrouz, K.Ulbrich. *Polym. Bull.*, **7**, 107 (1982)
232. M.Ilavsky, J.Hrouz. *Polym. Bull.*, **8**, 387 (1982)
233. В.В.Василевская, В.А.Рябина, С.Г.Стародубцев, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 713 (1989)
234. А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения*, **22A**, 736 (1980)
235. А.Р.Хохлов, В.В.Василевская, С.Г.Стародубцев. *Процессы студнеобразования в полимерных системах*. СГУ, Саратов, 1985
236. B.J.R.Scholten. *Br. Polym. J.*, **17**, 134 (1985)
237. A.Ziabicki, J.Walasek. *Br. Polym. J.*, **17**, 116 (1985)
238. С.С.Абрамчук, А.Р.Хохлов. *Докл. АН СССР*, **297**, 385 (1987)
239. G.R.Michell. *Br. Polym. J.*, **17**, 111 (1985)
240. T.Nishi, T.Chikaraishi. *J. Macromol. Sci. Phys., Part B*, **19**, 445 (1980)
241. D.Andre, D.Bertrand, H.Jean. *Polymer*, **25**, 1405 (1984)
242. M.M.Jacobi, R.Stadler, W.Gronski. *Macromolecules*, **19**, 2884 (1986)
243. M.R.Kuzma. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **101**, 351 (1983)
244. В.В.Русakov. В кн. *Структурно-механические исследования композиционных материалов и конструкций*. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1984. С.37
245. Ю.Я.Готлиб, В.Г.Баранов, А.В.Максимов. *Высокомолекулярные соединения*, **27B**, 312 (1975)
246. С.С.Абрамчук, И.А.Ныrkova, А.Р.Хохлов. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 1759 (1979)
247. J.Furukawa. *Polym. Bull.*, **10**, 336 (1983)
248. J.Furukawa. *Polym. Bull.*, **12**, 547 (1984)
249. И.Б.Бородин, Т.Н.Хазанович. В кн. *Математические методы для исследования полимеров*. (Тр. II Всесоюз. совещания). НИИ ВЦ АН СССР, Пушкино, 1982. С.38
250. Г.М.Бартенев, Ю.В.Зеленев. *Физика и механика полимеров*. Высшая школа, Москва, 1983
251. Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
252. М.Е.Соловьев, А.Б.Раухваргер, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **28B**, 106 (1986)
253. М.Е.Соловьев, А.Б.Раухваргер, В.И.Иржак, Н.С.Ениколопан. *Докл. АН СССР*, **290**, 661 (1986)
254. М.Е.Соловьев, А.Б.Раухваргер, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **29B**, 293 (1987)
255. М.Е.Соловьев, Т.К.Ивашковская, А.Б.Раухваргер, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **29B**, 731 (1987)
256. M.E.Solovyov, A.B.Raukhvarger, V.I.Irzhak. In *The 31st IUPAC Macromolecular Symposium, Macro'87 (Abstracts of Reports)*. (GDR, Microsymposium IV). 1987. P.172
257. А.Р.Басаев, Н.А.Буданов, М.Е.Соловьев, Ю.Е.Шапиро. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 570 (1988)
258. М.Е.Соловьев, Т.К.Ивашковская, А.Б.Раухваргер, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 144 (1988)
259. М.Е.Соловьев, А.Б.Раухваргер, Л.И.Махонина, Г.В.Королев, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **31B**, 485 (1989)
260. A.B.Raukhvarger, M.E.Solovyov, V.I.Irzhak. *Chem. Phys. Lett.*, **155**, 455 (1989)
261. М.Е.Соловьев. *Дис. д-ра физ.-мат. наук*. ИХФ им. Семенова, Москва, 1994
262. М.Е.Соловьев, А.Р.Басаев, А.Н.Привалов. *Высокомолекулярные соединения*, **31B**, 938 (1990)
263. Л.И.Махонина, А.А.Батурина, В.П.Грачев, Г.В.Королев. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **36**, 70 (1993)
264. Н.А.Буданов, А.Р.Басаев, М.Е.Соловьев, Ю.Е.Шапиро. *Высокомолекулярные соединения*, **30B**, 510 (1989)
265. В.Е.Гуль, В.В.Коврига, Е.Г.Еремина. *Высокомолекулярные соединения*, **3A**, 1616 (1960)
266. Е.М.Соловьев, Ю.Б.Китаев, В.Е.Гуль, Н.Д.Захаров. *Высокомолекулярные соединения*, **22A**, 297 (1980)
267. Ю.А.Ольхов, С.М.Батурич, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **38A**, 849 (1996)
268. Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. *Реология полимеров*. Химия, Москва, 1977
269. В.А.Каргин, Г.Л.Слонимский. *Докл. АН СССР*, **62**, 239 (1948)
270. А.Я.Малкин, А.Е.Тейшев. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 2230 (1987)
271. А.Я.Малкин, А.Е.Тейшев. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 175 (1988)
272. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1251 (1991)
273. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
274. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **35A**, 63 (1993)
275. Пат. 2023255 РФ (1984); *Бюл. изобр.*, (21) 142 (1984)
276. М.Е.Соловьев, Т.К.Ивашковская, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **31B**, 510 (1990)
277. М.Е.Соловьев, Т.К.Ивашковская, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **34B**, 36 (1992)

278. Г.В.Королев, М.Л.Бубнова. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 2000 (1994)
279. М.Е.Соловьев, А.Б.Раухваргер, А.Р.Басаев, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **34A**, 127 (1992)
280. V.I.Irzhak, S.E.Varyukhin, T.F.Irzhak. In *Europhysics Conference on Gels*. Eur. Phys. Soc., Balatonzeplak, Hungary, 1995, P.69

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN POLYMER SYSTEMS AND A MODEL OF PHYSICAL NETWORK

V.I.Irzhak, G.V.Korolev, M.E.Solov'ev

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515-3588
Yaroslavl' State Technical University
88, Moskovskii prosp., 150053 Yaroslavl', Russian Federation*

The modern views on the character and role of intermolecular interactions and of the elastomer interchain organization are presented. The possibility of presenting the system of intermolecular interactions as an infinite network of physical junctions is considered (physical network model). Polymer physical networks are compared with associates formed in low-molecular-weight organic substances containing the centres of localised intermolecular interactions. The main physical properties of polymers are analysed based on the physical network model. The particular attention is paid on author's works in the field of physical networks.

Bibliography — 280 references.

Received 24th June 1996