

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Кластерная модель аморфного состояния полимеров

Г.В. Козлов, В.У. Новиков

Рассмотрены особенности существования локального порядка в аморфном состоянии стеклообразных полимеров. Представлены физические основы кластерной модели, в рамках которой введено новое представление о структурном дефекте. Выполнен сравнительный анализ трех основных подходов к описанию аморфного состояния полимеров. В рамках кластерной модели показано, что большое количество полученных ранее качественных результатов о структуре полимеров и происходящих в них процессах находят новые объяснения и отписываются количественно, что делает эту модель унифицированной для полимеров. Обозначены возможные направления в исследовании структуры полимеров.

PACS numbers: 61.41.+e, 61.43.-j, 61.43.Bn, 61.43.Hv, 61.46.+w

Содержание

1. Введение (717).
2. Модель аморфного состояния стеклообразных полимеров (719).
3. Концепция структурного дефекта (727).
4. Анализ экспериментальных данных (трактовка в рамках кластерной модели) (732).
5. Локальный порядок и процессы, протекающие в стеклообразных полимерах (742).
6. Заключение (760).

Список литературы (761).

1. Введение

Структура аморфного состояния стеклообразных полимеров представляет собой одну из наиболее важных и наиболее дискуссионных проблем физики полимеров. До 1957 г. преобладало представление о том, что в аморфной фазе полимеров цепные макромолекулы имеют случайное распределение и что модель "спагетти" (статистического клубка) является корректным описанием структуры (или, точнее, отсутствия таковой) этой фазы. В работе [1] впервые было выдвинуто предположение о существовании в полимерах ближнего (или локального) порядка, в основу которого были положены сравнение сегментального объема и плотности аморфной фазы, эффект твердофазной кристаллизации и т.д.

Это предположение в последующие годы широко обсуждалось, при этом сталкивались взгляды сторонни-

ков двух указанных концепций. Существует, по крайней мере, две причины такого повышенного внимания к проблеме локального порядка в аморфных полимерах. Первая из них имеет принципиальный характер, поскольку очевидно, что при наличии локального порядка он должен оказывать влияние на свойства полимеров в такой же степени, как и кристалличность на свойства аморфно-кристаллических полимеров. Вторая причина — методологическая, поскольку прямых экспериментальных методик, способных однозначно разрешить этот вопрос, не существует.

Наиболее веским доводом в пользу концепции статистического клубка считаются результаты малоуглового рассеяния нейтронов, согласно которым радиус инерции $\langle R_g^2 \rangle$ макромолекулы в θ -растворителе и в объеме полимера примерно одинаков [2]. Однако существуют и другие мнения. Бойер [3] привел умозрительную схему (рис. 1а), согласно которой наличие локального порядка не обязательно изменяет величину радиуса инерции макромолекулы. Кроме того, как показали эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов, для образующего мезофазу полиэтилсилоксана наблюдается значительное расхождение конформаций цепей в растворе и в конденсированном состоянии [4]. Для кристаллизующего высокомолекулярного полиэтилентерефталата это различие менее выражено и составляет $\sim 15\%$ [5]. Нетрудно предположить, что при формировании локального порядка конформационное изменение цепей будет еще слабее, чем образование мезофазы или кристаллических областей. Поэтому изменение $\langle R_g^2 \rangle$ в первом случае составит несколько процентов, что совпадает с погрешностью эксперимента ($\sim 8\%$) [6], и его определить непосредственно довольно трудно. Ниже мы покажем, что неизменность величины $\langle R_g^2 \rangle$ при переходе от раствора к конденсированному состоянию не препятствует формированию областей локального порядка.

Существуют две основные модели областей локального порядка в аморфном состоянии стеклообразных

Г.В. Козлов. Кабардино-Балкарский государственный университет, 360004 Нальчик, ул. Чернышевского 173, Российская Федерация
Тел. (866) 225-44-75

В.У. Новиков. Московский государственный открытый университет, 129805 Москва, ул. П. Корчагина 22, Российская Федерация
Тел. (095) 909-39-15. E-mail: vknovik@cityline.ru

Статья поступила 6 июля 2000 г.,
после доработки 21 ноября 2000 г.

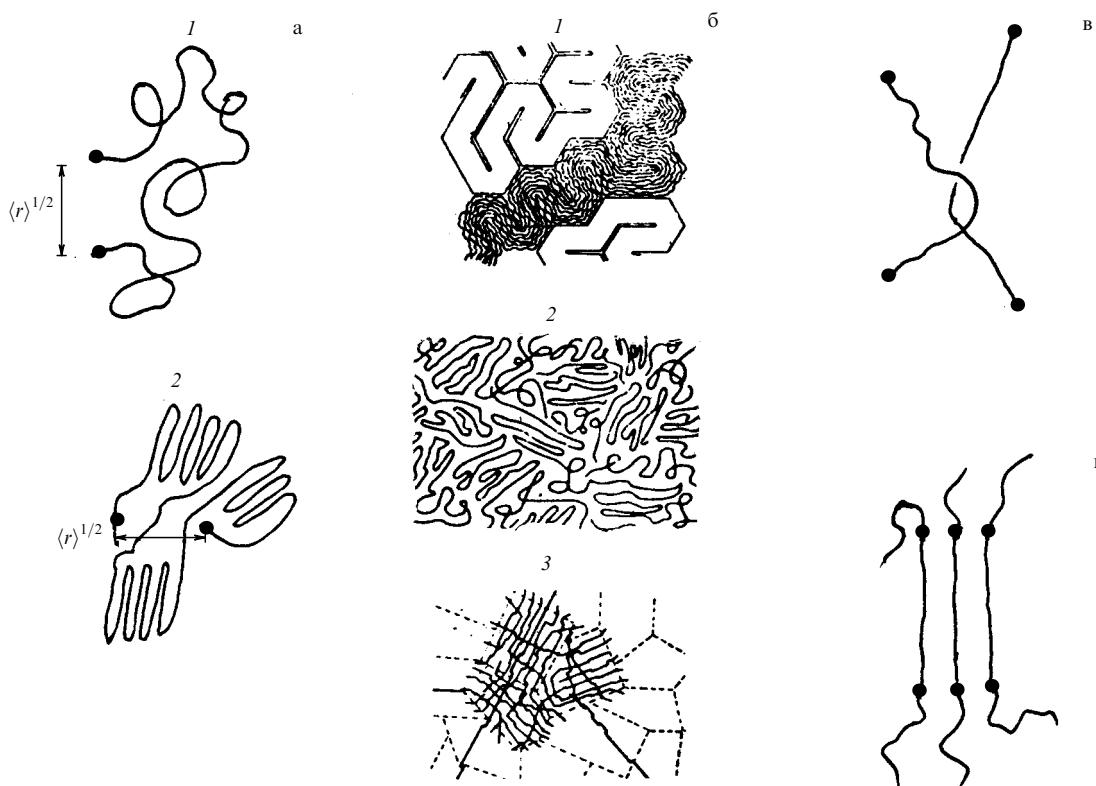


Рис. 1. Схематическое (модельное) представление молекулярного клубка (а) (1 — статистический клубок, 2 — он же с областями локального порядка) [3]; аморфного состояния (б) (1 — меандровая модель, 2 — мицеллярная модель со сложными цепями, 3 — мицеллярная доменная структура) [12]; "захлеста" (в) и кластера (г).

полимеров. Первоначально предполагалось, что такая область представляет собой аналог кристаллита со сложенными цепями (КСЦ) [7]. Несомненно, сильное влияние на эту точку зрения оказало открытие Фишером [8], Келлером [9] и Тиллом [10] строения кристаллитов, состоящих из монокристаллических ламелей со сложенными цепями. К этой модели примыкает и "меандровая" модель Печхольда [11]. Вторым модельным представлением областей локального порядка является так называемая мицеллярная доменная структура [12], которая представляет собой своего рода аналог кристаллита с вытянутыми цепями (КВЦ) (рис. 1б).

Наиболее сильные доводы в пользу существования локального порядка в аморфном полимере могут быть получены из данных рентгенографии [13–16]. Как отметили авторы работы [14], качественно форма аморфного гало на широкоугловых дифрактограммах характеризует наличие той или иной постоянной локальной порядка, которая для кристаллов полимеров становится межплоскостным расстоянием, т.е. характеристикой уже дальнего порядка. Важно, что количество этих постоянных, т.е. сумма рефлексов, образующих аморфное гало, может быть как свойством материала, так и индивидуальной характеристикой образца, позволяющей судить о степени и характере упорядоченности аморфной фазы. Ниже будет продемонстрировано применение этого общего принципа для экспериментального подтверждения кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров. Косвенные доказательства наличия локального порядка в аморфном состоянии стеклообразных полимеров были получены и с помощью других современных экспериментальных методик: ядерного магнит-

ного резонанса [17–19], ИК-спектроскопии [20], термического анализа [21, 22], дифракции электронов [23], малогоуглового рассеяния нейтронов [24], анализа теплового расширения [25]. Моделирование структуры полимеров с использованием метода Монте-Карло подтвердило возможность локального упорядочения, даже если исходить только из рассмотрения плотности упаковки [26]. Существует ряд теоретических работ, показывающих возможности реализации локального порядка в аморфном состоянии стеклообразных полимеров, несмотря на указанную выше неизменность (во всяком случае, в пределах погрешности эксперимента) величины $\langle R_g^2 \rangle$ [3], и объяснивших постоянство отношения температур стеклования и плавления полимеров [27].

Что касается размеров областей локального порядка, то следует отметить, что первоначально их протяженность предполагалась достаточно большой (порядка нескольких тысяч ангстрем [28–30]). Однако впоследствии происходила эволюция взглядов в сторону уменьшения этой величины, и Бойер, следуя Робертсону, предложил считать, что области локального порядка имеют размер меньше 5,0 нм, а дальнего — больше 10,0 нм [3]. Конечно, размер не является единственным различием областей локального и дальнего порядка. Для последних необходимым условием является пространственная упорядоченность [31].

Определенным этапом в развитии взглядов на природу локального порядка в стеклообразных полимерах явился обзор Фишера и Деттенмайера [32]. Во-первых, было показано, что размер областей локального порядка вряд ли превышает 1,0 нм (по оценкам Вендорффа — 2,0 нм [33]). Во-вторых, локальный порядок в стекло-

образном состоянии имеет термофлуктуационную природу, или, иначе говоря, его степень будет функцией температуры. Поэтому, когда употребляется термин "замороженный ниже температуры стеклования T_g порядок", следует помнить, что нельзя понимать его как постоянство параметра порядка (например, свободного объема [32]) при $T < T_g$. "Замороженность" локального порядка в стеклообразном состоянии определяется высокой вязкостью этого состояния в противоположность низкомолекулярным жидкостям, где локальный порядок имеет динамическую природу [3]. Ниже будет показано, что кластерная модель полностью соответствует этим условиям.

Сейчас практически все исследователи признают существование локального порядка в аморфной фазе стеклообразного полимера. В конечном итоге это признал даже наиболее последовательный противник данной концепции — Флори [2], хотя и с оговоркой, что степень этого порядка в полимерах не выше, чем в низкомолекулярных жидкостях. Поэтому в настоящее время основной проблемой является точная структурная идентификация областей локального порядка и создание на этой основе количественной концепции, каковой и является кластерная модель.

Еще одним важным аспектом указанного подхода является определение структурного дефекта для аморфного состояния стеклообразных полимеров. Хорошо известно влияние разработанной теории дислокаций на развитие металловедения [34]. Поэтому неоднократно предпринимались попытки использования дисклиниционно-дислокационных аналогий для описания свойств аморфных полимеров [35–40]. Однако отсутствие количественной концепции структуры привело к тому, что либо структурные дефекты по своей сущности были молекулярными [35, 36, 39], либо никак не связанными со структурой полимеров [37, 38, 40]. Ниже будет представлена принципиально новая трактовка структурного дефекта для полимеров.

Существует большое число разного рода трактовок локального порядка и экспериментальных результатов, допускающих те или иные его количественные оценки. Ниже мы приведем примеры, показывающие не только качественное, но и количественное соответствие кластерной модели полученным ранее данным. Это подтверждает, что кластерная модель не противоречит результатам, уже накопленным в этой области физики полимеров, а является объединяющей их основой.

Будучи зависимой от количественной оценки, кластерная модель предназначена для аналитического описания соотношений структура–свойства стеклообразных полимеров. Для этого потребовалось пересмотреть некоторые подходы к таким явлениям, как упругость, текучесть, разрушение и т.д. Использование кластерной модели для описания различных свойств (механических, термодинамических, переноса и др.) полимеров разных типов будет продемонстрирована ниже.

Также отметим, что одним из перспективных направлений исследований локального порядка может стать рассмотрение их как диссипативных структур [41–44]. Такой подход позволяет использовать математический аппарат синергетики [45, 46] для описания структуры полимеров. Принципиальным достоинством этого нового подхода к структуре аморфного полимера является возможность исследования взаимосвязи пара-

метров исходной и полученной в результате какого-либо воздействия (например, механического) структур стеклообразного полимера. Такой же принцип исследования использован и в работах [47, 48], где в качестве показателя изменения структуры полимера применялся параметр Грюнайзена, характеризующий степень ангармонизма межатомных связей. В этой связи целью обзора является анализ данных о состоянии взглядов на локальный порядок, структуру и свойства стеклообразных полимеров с использованием концепции кластерной модели.

2. Модель аморфного состояния стеклообразных полимеров

Предпосылкой для создания кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров послужили хорошо известные экспериментальные наблюдения. Как показали Ховард с соавторами [49, 50], стеклообразные полимеры при деформировании их за пределом текучести (на плато вынужденной высокоэластичности) подчиняются уравнениям теории каучуковой эластичности. Для описания больших деформаций в этом случае используются либо уравнения Ланжевена [51, 52], либо гауссова трактовка [53], когда полимерная цепь не приближается к полностью вытянутому состоянию и соотношение между истинным напряжением $\sigma_{\text{ист}}$ и степенью вытяжки λ для одноосного растяжения имеет вид [53]

$$\sigma_{\text{ист}} = G_p \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right), \quad (1)$$

где G_p — так называемый модуль деформационного упрочнения.

Формально знание величины G_p позволяет определить плотность V_3 сетки макромолекулярных зацеплений согласно хорошо известным формулам каучуковой эластичности [53]:

$$G_p = \frac{\rho RT}{M_3}, \quad (2)$$

$$V_3 = \frac{\rho N_A}{M_3}, \quad (3)$$

где ρ — плотность полимера, R — газовая постоянная, T — температура испытания, M_3 — молекулярная масса участка цепи между зацеплениями и N_A — постоянная Авогадро.

Однако попытки оценить значение M_3 (или V_3) по определенным из уравнения (1) величинам G_p привели к неправдоподобно низким значениям M_3 (или нереально высоким значениям V_3), противоречащим требованиям гауссовой статистики, предполагающей наличие на участке цепи между зацеплениями не менее ~ 13 звеньев [54]. Возможные причины такого несоответствия при рассмотрении зацеплений как традиционных макромолекулярных захлестов (рис. 1в) довольно подробно разобраны в работе [53]. Для решения этой проблемы авторы работы [55] предположили, что кроме сетки указанных выше захлестов в стеклообразном состоянии полимеров имеется другой тип зацеплений, по своему строению аналогичный кристаллитам с вытянутыми цепями (КВЦ) и схематически представленный на рис. 1г. Такой

узел зацеплений (по-видимому, правильнее его называть узел сцепления) имеет достаточно большую функциональность F (под функциональностью узла понимается число выходящих из него цепей [56]) и впоследствии он будет именоваться кластером. Кластер включает в себя сегменты разных макромолекул. Длина каждого такого сегмента принимается равной длине статистического сегмента цепи $l_{\text{ст}}$ ("участок жесткости" цепи [57]). В таком случае эффективная (реальная) молекулярная масса участка цепи между кластерами M_3^{ϕ} может быть рассчитана следующим образом [56]:

$$M_3^{\phi} = M_3 \frac{F}{2}. \quad (4)$$

Очевидно, что при достаточно больших F можно получить разумные величины M_3^{ϕ} , удовлетворяющие требованиям гауссовой статистики. В дальнейшем, чтобы различать параметры кластерной сетки зацеплений и сетки макромолекулярных захлестов, будут использованы индексы "кл" и "з" соответственно. Таким образом, предложенная в работе [55] модель предполагает, что структура аморфного состояния полимеров представляет собой область коллинеарных плотноупакованных сегментов (кластеры), погруженные в рыхлоупакованную матрицу. Одновременно кластеры играют роль многофункциональных узлов сетки физических связей. Величина F может быть оценена (вновь в рамках концепции каучуковой эластичности) следующим образом [58]:

$$F = \frac{2G_{\infty}}{kTV_{\text{кл}}} + 2, \quad (5)$$

где G_{∞} — равновесный модуль сдвига, k — постоянная Больцмана.

На рисунке 2а приведены зависимости $V_{\text{кл}}(T)$ для поликарбоната (ПК) и полиарилата (ПАр), из которых видно, что по мере роста T уменьшается $V_{\text{кл}}$. Кроме того, указанные зависимости обнаруживают две характеристические температуры. Первая из них, температура стеклования полимера T_c , определяет полный распад кластеров, что соответствует переходу полимера в каучукоподобное состояние. Вторая, T'_c , соответствует перегибу на кривых $V_{\text{кл}}(T)$ и расположена примерно на 50 К ниже T_c . Ранее, также в рамках концепций локального порядка, было показано [59, 60], что температура T'_c ассоциируется с размораживанием сегментальной подвижности в рыхлоупакованных областях полимера. Это означает, что в рамках кластерной модели T'_c может ассоциироваться с расстеклованием рыхлоупакованной матрицы. Аналогичный вид имеют и зависимости $F(T)$ для этих же полимеров (рис. 2б).

Две основные модели областей локального порядка в полимерах имеют общую точку соприкосновения: эти области играют роль узлов физической сетки макромолекулярных зацеплений [55, 61]. Однако их реакция на механическое деформирование должна существенно различаться. Если при больших деформациях "пачки" способны к разворачиванию складок в распрямленные конформации, то кластеры этой возможности не имеют и деформирование полимера может происходить только путем распрямления проходных цепей (ориентации в направлении приложенного напряжения). Возвращаясь к аналогии с кристаллической морфологией полимеров,

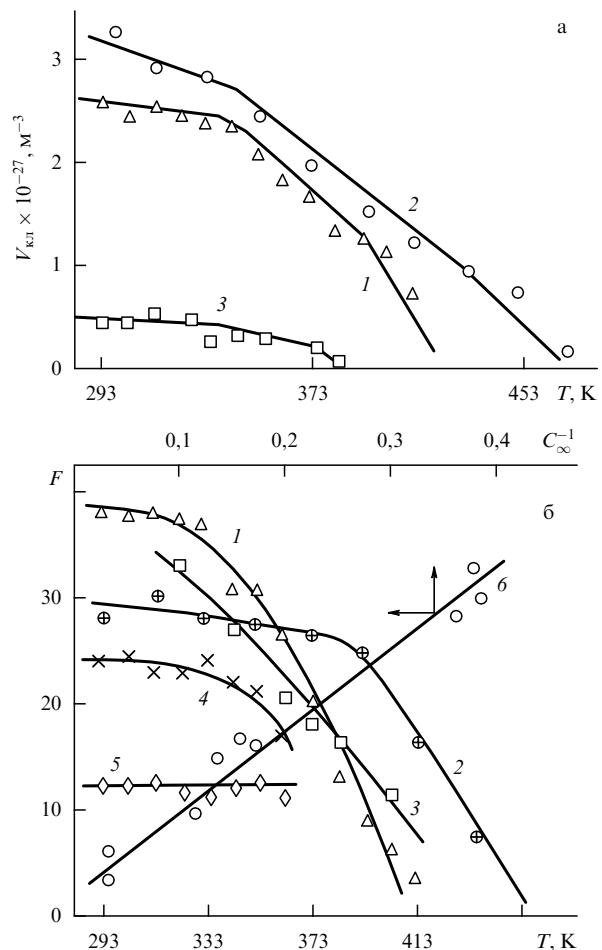


Рис. 2. Зависимости: (а) плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений от температуры T для ПК (1, 3) и ПАр (2) (1, 2 — стабильная и 3 — нестабильная сетка [55]); (б) функциональности кластеров F от температуры T для ПК (1–3), ПЭВП (4, 5) и от обратной величины характеристического отношения C_{∞}^{-1} (6). (Кривые рассчитаны: 1 — по уравнению (5), 2 — по уравнению (11), 3 — по уравнению (6). Кривые 4 и 5 для ПЭВП и ПЭВП + 0,05 Z соответственно.)

отметим, что большие деформации аморфно-кристаллических полимеров (особенно для полиэтиленов, составляющие 1000–2000 %) реализуются вследствие разворачивания складок кристаллитов [62]. Поэтому, используя величины предельных деформаций полимеров, можно получить доводы в пользу того или иного типа областей локального порядка в аморфном состоянии полимеров [63].

В работе [61] предполагается, что "пачки" способны поставлять участки цепей в "междоузлия" (т.е. в межпачечные области) путем разворачивания складок, действуя в этом смысле аналогично кристаллитам со сложенными цепями (КСЦ). В свете этого рассуждения обращает на себя внимание большое различие предельных степеней вытяжки $\lambda_{\text{пр}}$ аморфных пластичных полимеров и таких аморфно-кристаллических полимеров, как полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилен (ПП). Для них развертывание складок кристаллитов при больших деформациях доказано экспериментально ($\lambda_{\text{пр}} = 1,6$ для ПК, $\lambda_{\text{пр}} = 6$ для ПП и $\lambda_{\text{пр}} = 13$ для ПЭВП при комнатной температуре [64]). Это различие делает необходимым количественные оценки для его объяснения [63].

Джент и Мэден [64] предположили, что вытяжка происходит в результате распрямления кристаллических и аморфных последовательностей, и в этом случае величину $\lambda_{\text{пр}}$ можно выразить через число раз f , которые молекула проходит через один и тот же кристаллит (или "пачку"):

$$\frac{1}{\lambda_{\text{пр}}} = \frac{K}{f} + \frac{(1 - K)^{1/2}}{n_{\text{ст}}^{1/2}}, \quad (6)$$

где K — степень кристалличности, $n_{\text{ст}}$ — число эквивалентных статистических звеньев между узлами зацеплений в расплаве. Обычно $n_{\text{ст}}$ варьируется от 100 до 300. Поскольку эта величина существенно не влияет на результаты, то для всех использованных в работе [63] полимеров она принимается равной 225.

Понятно, что величина f определяет число складок, которые образует молекула в КСЦ (или "пачке"). Для образования складок необходимо выполнение условия $f \geq 2$. Оценки f для ПЭВП и ПП, приведенные в табл. 1, дали ожидаемый результат: макромолекула ПЭВП складывается более 50 раз, а ПП — примерно 5 раз, что хорошо согласуется с известными данными [64].

Таблица 1. Оценка параметра складывания f для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров

Полимер	$T, \text{ К}$	$\lambda_{\text{пр}}$	K	$\varphi_{\text{кл}}$	f
Полиэтилен	293	13	0,69		53
Полипропилен	293	6	0,50		4,7
Поликарбонат	333	1,91		0,33	0,70
	353	2,23		0,29	0,73
	373	2,15		0,24	0,57
	393	2,36		0,19	0,52
	413	2,75		0,11	0,35
Полиарилат	293	1,66	0,50		0,89
	313	1,67	0,50	0,38	0,68
	333	1,66	0,50	0,37	0,66
	353	1,76	0,50	0,31	0,59
	373	1,66	0,50	0,25	0,45
	393	1,70	0,50	0,19	0,35
	413	1,75	0,50	0,16	0,30
	433	1,80	0,50	0,13	0,25
	453	1,86	0,50	0,11	0,22
	473	1,97	0,50	0,01	0,02

Эквивалент степени кристалличности K для аморфных стеклообразных полимеров — это относительная доля кластеров $\varphi_{\text{кл}}$. Оценку величины $\varphi_{\text{кл}}$ можно выполнить следующим образом. Общая длина макромолекул L на единицу объема полимера в предположении их плотной упаковки равна [65]

$$L = S^{-1}, \quad (7)$$

где S — площадь поперечного сечения макромолекулы.

Длина статистического сегмента $l_{\text{ст}}$ оценивается так [66]:

$$l_{\text{ст}} = l_0 C_{\infty}, \quad (8)$$

где l_0 — длина скелетной связи основной цепи, C_{∞} — характеристическое отношение, которое является показателем гибкости макромолекулы [67].

Общая длина сегментов, входящих в кластеры, $L_{\text{кл}}$ на единицу объема полимера оценивается следующим обра-

зом [68]:

$$L_{\text{кл}} = l_{\text{ст}} V_{\text{кл}}, \quad (9)$$

а величина $\varphi_{\text{кл}}$ — отношением

$$\varphi_{\text{кл}} = \frac{L_{\text{кл}}}{L}. \quad (10)$$

Полученные согласно уравнениям (7)–(10) величины $\varphi_{\text{кл}}$ приведены в табл. 1. Как показали расчеты для ПК и ПАр с использованием экспериментальных значений $\lambda_{\text{пр}}$ во всех случаях $f < 1$ (см. табл. 1). Это означает отсутствие складывания макромолекул этих полимеров в областях локального порядка (узлах физической сетки макромолекулярных зацеплений). Отметим также, что в аморфно-кристаллических полимерах развертывание складок в кристаллитах начинается при деформациях порядка 50–100 % [69]. Если использовать в уравнении (6) величину $\lambda_{\text{пр}} \sim 2$ для аморфных областей ПЭВП и $\varphi_{\text{кл}} \cong 0,2$, то получим $f < 1$, а это означает, что складывание макромолекул в аморфно-кристаллических полимерах реализуется только в кристаллических областях.

Таким образом, выполненные в работе [63] расчеты показали, что наиболее вероятным типом надсегментальных структур в аморфном состоянии полимеров является аналог кристаллита с вытянутыми цепями — кластер (рис. 1г).

Как уже отмечалось выше, основным доводом против наличия локального порядка в аморфных полимерах Флори [2, 56, 70] полагал одинаковую форму макромолекулярного клубка в θ -растворителе и в конденсированном состоянии, что отражается в одинаковом среднеквадратичном расстоянии между концами макромолекулы. В работе [71] было показано, что это условие не препятствует формированию кластеров, которые вновь рассматриваются как многофункциональные узлы сетки физических зацеплений. Очевидно, что указанное условие должно быть справедливо и для кластерной модели. Форсман [72] предложил следующее уравнение для оценки числа сегментов $n_{\text{сег}}$ в полимерном кластере:

$$n_{\text{сег}}^{1/2} = \frac{B_2}{4A} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{16A[1 - \ln(C\rho\varphi_{\text{кл}})]}{B_2^2} \right]^{1/2} \right\}, \quad (11)$$

где B_2 — безразмерная величина, характеризующая энергию взаимодействия сегментов, C — концентрация полимера. Величина A отражает изменение размеров макромолекул до и после образования кластеров и определяется из отношения [72]

$$A = \frac{\alpha^4 - \alpha^2 + 1}{\alpha^2}, \quad (12)$$

где параметр α дается следующим образом:

$$\alpha = \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle h_0^2 \rangle}. \quad (13)$$

В этом уравнении h_0 и h — среднеквадратичные расстояния между концами макромолекулы до и после образования кластера.

По указанной выше причине $\alpha \cong 1$ и сравнение величин F для ПК, рассчитанных по уравнениям (5) и (6) с использованием (11) ($F = 2n_{\text{сег}}$), приведено на рис. 2б (кривые 1 и 3). Как можно видеть, расчет по уравнению (6) дает корректную количественную оценку F и ожидает-

мый ход температурной зависимости. Тем не менее ожидать точных оценок в рамках концепции Форсмана [72] в случае аморфных полимеров нет оснований, поскольку уравнение (5) является аппроксимацией.

Строго говоря, величина F не является показателем степени локального упорядочения, но поскольку кластеры образованы сегментами разных макромолекул, то она может служить показателем степени взаимопроникновения макромолекулярных клубков в конденсированном состоянии полимеров. Как показано в работе [73], такую же роль может играть характеристическое отношение C_∞ . Если это предположение корректно, то между F и C_∞ должна наблюдаться корреляция. Как видно на рис. 2б (кривая 6), такая корреляция действительно наблюдается [71].

Далее покажем, что формирование кластерной структуры органично вписывается в общие концепции, например в теорию эволюции иерархических систем Гладышева [74–79]. Для экспериментальной проверки физико-химической теории эволюции химических систем [74] была выбрана корреляция между удельной функцией Гиббса межмолекулярных взаимодействий ΔG^{im} (символ im означает межмолекулярный или, в нашем случае, межсегментальный характер взаимодействий) и температурой плавления T_m [76, 78, 79]. Выбор этих параметров обоснован в работах [76–79].

Как известно, уравнение Гиббса – Гельмгольца справедливо для процессов, протекающих в простых закрытых системах:

$$\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)} \Big|_P = \Delta H, \quad (14)$$

где ΔG и ΔH — изменение функции Гиббса и энталпии, T — температура и P — давление.

Если принять, что ΔH в определенном температурном интервале не зависит от T , то для неравновесного фазового перехода — самосборки индивидуального вещества — при температуре T справедливо:

$$\Delta G^{\text{im}} = \frac{\Delta H_m^{\text{im}}}{T_m} (T_m - T) = \frac{\Delta H_m^{\text{im}}}{T_m} \Delta T = \Delta S_m^{\text{im}} \Delta T, \quad (15)$$

где ΔG^{im} — изменение функции Гиббса при кристаллизации (самосборке) исследуемого вещества из переохлажденного состояния при $T = T_m - \Delta T$; ΔH_m^{im} — изменение энталпии при кристаллизации (затвердевании); ΔS_m^{im} — энтропия кристаллизации (изменение энтропии при фазовом переходе).

В работах [74, 76, 78] предложено использовать уравнение (15) для открытых систем, состав и значение T_m которых изменяются незначительно. В дальнейшем возможность применения этого уравнения была показана для разнообразных химических соединений, плавящихся при $T_m < 100^\circ\text{C}$ и конденсирующихся при постоянной температуре $T = T_0$ (25°C) [76–79]. При более строгом подходе для этих случаев уравнение (15) следовало бы записать в виде

$$\Delta G_i^{\text{im}} = \frac{\Delta H_{m_i}^{\text{im}}}{T_{m_i}} (T_{m_i} - T_0) = \Delta S_{m_i}^{\text{im}} \Delta T, \quad (16)$$

где идексы $i = 1, 2, \dots, n$ относятся к различным веществам. Уравнение (16) по форме является аналогом соотношения (15). В то же время эти уравнения принципи-

ально отличаются следующим. В уравнении (15) ΔG^{im} — переменная величина, характеризующая неравновесный переход индивидуального вещества системы при любой температуре $T < T_m$. Значения ΔH_m^{im} , ΔS_m^{im} , T_m относятся к этому индивидуальному веществу и принимаются как постоянные величины. В целом же уравнение (15) представляет функциональную зависимость $\Delta G^{\text{im}} = f(T)$. В уравнении (16) ΔG^{im} — переменная величина, относится к неравновесным переходам при постоянной (стандартной) температуре T_0 различных соединений с разными температурами плавления T_{m_i} . В этом случае уравнение (16) представляет функцию $\Delta G_i^{\text{im}} = f(T_{m_i})$ [78]. Методика расчета величины ΔG^{im} для полимеров описана в [80].

На рисунке 3 показана зависимость ΔG^{im} от $\Delta T = T_c - 293$ К для аморфных стеклообразных, аморфно-кристаллических и сетчатых полимеров [80]. Как и следовало ожидать, наблюдается линейное уменьшение ΔG^{im} по мере роста ΔT (или, по существу, T_c). Еще более важным фактом является то, что проведенная на рис. 3 прямая, хорошо аппроксимирующая полученные результаты, соответствует данным работ [76–79] на графике $\Delta G^{\text{im}}(\Delta T)$ для совершенно других химических соединений, но с коэффициентом по оси ΔG^{im} 10:1. Последнее обстоятельство обусловлено различием примерно на порядок мольных объемов сегментов (они же кинетические независимые фрагменты) и используемых в работе [76] соединений. В принципе, это позволяет выполнить расчет размера сегмента, который различается для разных полимеров. Отклонение от графика данных для полимеров с высокими T_c указывает на особенности надсегментальной структуры этих веществ [76]. Данные рис. 3 показывают, что постулируемая кластерная модель, основанная на существовании в аморфном состоянии полимеров локального порядка, качественно и количественно согласуется с гораздо

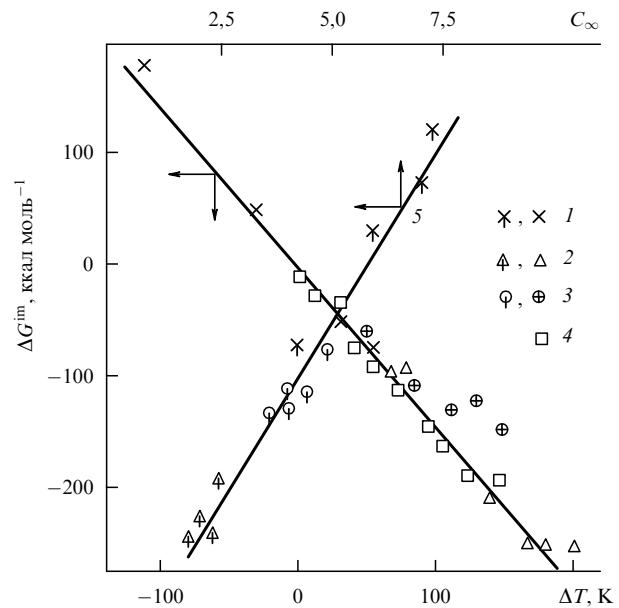


Рис. 3. Зависимость удельной функции Гиббса неравновесного фазового перехода ΔG^{im} от $\Delta T = T_c - 293$ К для аморфно-кристаллических (1), аморфных стеклообразных (2), сетчатых (3) полимеров и ПК (4) ($\Delta T = T_c - T$), а также от характеристического отношения C_∞ (5) [80].

более общей макротермодинамической иерархической моделью [74–79], занимая в иерархии структур реального мира соответствующую энергетическую нишу. График рис. 3 наглядно показывает направление эволюции структуры полимера при его физическом старении. Стремление структуры полимера к равновесию означает стремление $G^{\text{им}}$ к минимуму (т.е. смещение $\Delta G^{\text{им}}$ в сторону отрицательных значений) и, соответственно, увеличение степени локального порядка, которое сопровождается повышением T_c [81]. Возможно и "омоложение" полимера, которое является процессом, противоположным по своей термодинамической направленности рассмотренному выше. На практике это реализуется "закачкой" в полимер энергии, например, механической [82].

Закономерности (уравнения Гиббса – Гельмгольца – Гладышева), показанные на рис. 3, выполняются как для разных полимеров, так и для одного полимера при варьировании T . На рисунке 3 (точки 4) показывают зависимость $\Delta G^{\text{им}}(\Delta T)$ для ПК, откуда следует, что она вновь количественно согласуется с общей зависимостью для $\Delta G^{\text{им}}$. Следовательно, для полимеров одновременно выполняются уравнения (15) и (16), т.е. образование надсегментальных структур представляет собой неравновесный переход, результатом которого является формирование неравновесных структур. Характерно, что начало их образования соответствует стеклованию, т.е. переходу от равновесного расстеклованного состояния к слабо неравновесному стеклообразному.

И, наконец, необходимо отметить, что величины $\Delta G^{\text{им}}$, "контролирующие" формирование надсегментальных структур в полимерах, определенным образом связаны с молекулярными характеристиками последних. Поскольку полимер является твердым телом, состоящим из длинных цепных макромолекул, то следует ожидать, что наиболее важным (или, по крайней мере, одним из наиболее важных) параметром является гибкость полимерной цепи, которую можно выразить характеристическим отношением C_∞ [83]. Поэтому на рис. 3 (кривая 5) показана зависимость $\Delta G^{\text{им}}(C_\infty)$, которая обнаружила достаточно ясную тенденцию увеличения $\Delta G^{\text{им}}$ (и, следовательно, снижение T_c) по мере повышения гибкости цепи. Единственно значительное отклонение, отмеченное для полистирола, может быть обусловлено хорошо известной спецификой его химического строения [84]. Корреляция $G^{\text{им}}(C_\infty)$ полностью согласуется с постулированным ранее [84] ростом T_c по мере увеличения жесткости полимерной цепи.

Таким образом, полученные в рамках макротермодинамической иерархической модели зависимости $\Delta G^{\text{им}}(\Delta T)$ для надсегментальной структуры полимеров качественно и количественно соответствуют полученным ранее аналогичным корреляциям для широкого набора веществ [76, 78, 79, 85], что подтверждает реальность этих структур для аморфного состояния полимеров. Уравнения (15) и (16) в равной степени применимы для описания термодинамического поведения этих структур и могут быть использованы для их количественного моделирования. При необходимости выполнения более строгих расчетов можно ввести поправки на изменение теплоемкости при фазовых переходах [85].

Экспериментальные оценки [53] обнаружили зависимость модуля деформационного упрочнения G_p от

температуры T . Как следует из данных рис. 2а (кривые 1, 2), с учетом уравнений (1)–(3) кластерная модель непосредственно дает такую зависимость, что предполагает термофлуктуационную природу локального порядка. Это положение было учтено в работе [86] в рамках статистической теории флуктуаций. Феллерс и Хуанг [87] использовали эту теорию для описания процесса крейзования в аморфных полимерах. Они получили выражение для оценки объема V_0 полимера, в котором вероятность флуктуации равна единице:

$$\frac{\sigma_c V_0^{1/2}}{(2kT_0B)^{1/2}} = 3,87, \quad (17)$$

где σ_c — напряжение крейзования, T_0 — равновесная температура, в качестве нижней границы которой принимается температура стеклования T_c , B — объемный модуль. Методы расчета σ_c и B приведены в [86].

В таблице 2 представлено сравнение расстояний между кластерами $R_{\text{кл}}$ и линейного размера $l_{\text{пл}}$, на котором вероятность флуктуаций равна единице. Величина $l_{\text{пл}}$ определена как $V_0^{1/3}$, а величина $R_{\text{кл}}$ оценивалась из уравнения [88]:

$$R_{\text{кл}} \cong 18 \left(\frac{2V_{\text{кл}}}{F} \right)^{-1/3} \text{ \AA}. \quad (18)$$

Как следует из табл. 2, указанные параметры близки как по абсолютной величине, так и по тенденции изменения, а это означает, что в масштабах характеристических размеров кластерной структуры аморфный полимер (или аморфную фазу аморфно-кристаллического полимера) можно рассматривать как микрогетерогенную систему термофлуктуационного происхождения [86].

Таблица 2. Сравнение расстояния между кластерами $R_{\text{кл}}$ и линейного размера $l_{\text{пл}}$, на котором вероятность флуктуаций равна единице [86]

Полимер	$R_{\text{кл}}, \text{ нм}$	$l_{\text{пл}}, \text{ нм}$
Полистирол	3,61	7,64
Полиметилметакрилат	3,16	3,17
Поливинилхлорид	2,71	5,40
Поликарбонат	3,11	3,79
Полисульфон	2,50	3,64

Механизм текучести аморфных стеклообразных полимеров длительное время является предметом пристального изучения, хотя единой точки зрения на его природу до настоящего времени получить не удалось. Одной из достаточно широко распространенных теорий текучести является механическое расстеклование полимера [89]. Существует достаточно много доводов как за, так и против такой трактовки. Не вдаваясь в их подробное обсуждение, отметим, что доводом в пользу указанной концепции является уже упомянутое выше "каучуковое" поведение аморфных стеклообразных полимеров на плато вынужденной высокой эластичности (холодного течения), контрдоводом — завышенные (по крайней мере, на порядок) для расстеклованного полимера значения напряжения этого плато $\sigma_{\text{пл}}$, которые не намного отличаются от величины предела текучести σ_t . Это кажущееся противоречие легко разрешается в рамках кластерной модели, которая предполагает, что

рыхлоупакованная матрица удерживается в стеклообразном состоянии (при $T < T_c'$) сеткой более мелких (и поэтому термодинамически менее стабильных) кластеров [90]. В рамках такой структурной модели текучесть (холодное течение) аморфного стеклообразного полимера ассоциируется с механическим расстеклованием не всего полимера, а только его рыхлоупакованной матрицы [91]. В этом случае высокие значения $\sigma_{\text{пл}}$ обусловлены высокими значениями плотности $V_{\text{кл}}$ сетки сохранившихся крупных (с большим F) стабильных кластеров, а применение концепции каучуковой эластичности оправдано каучукоподобным состоянием рыхлоупакованной матрицы. Очевидно, что хорошо известный спад напряжения за пределом текучести $\Delta\sigma$ в такой трактовке обусловлен распадом нестабильных кластеров в рыхлоупакованной матрице, плотность сетки которых $V_{\text{кл}}^{\text{hc}}$ и определяет величину $\Delta\sigma$. Как отмечалось выше, величина $V_{\text{кл}}$ определяется по данным плато вынужденной высокоэластичности, и поэтому можно записать приближенное соотношение [90]

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_T} = \frac{V_{\text{кл}}^{\text{hc}}}{V_{\text{кл}} + V_{\text{кл}}^{\text{hc}}}, \quad (19)$$

которое позволяет оценить величину $V_{\text{кл}}^{\text{hc}}$.

Было обнаружено уменьшение $\Delta\sigma$ (а значит, и $V_{\text{кл}}^{\text{hc}}$) по мере роста температуры T [92]. Это согласуется с предлагаемой моделью, где плотность кластерной сетки является функцией T (в отличие от традиционной сетки "захлестов" [93]). Сравнение температурных зависимостей $V_{\text{кл}}$ и $V_{\text{кл}}^{\text{hc}}$, рассчитанных согласно уравнениям (1) и (19) соответственно, для ПК приведено на рис. 2а (кривые 2, 3). Как и ожидалось, величина $V_{\text{кл}}^{\text{hc}}$ при температуре примерно на 50 К ниже T_c (т.е. при T_c') полимера становится практически равной нулю, что обусловлено термическим расстеклованием рыхлоупакованной матрицы [60].

Для полимеров возможно образование дополнительной сетки физических связей в результате сильных взаимодействий. Один из возможных вариантов такой сетки рассмотрен в работах [94, 95] на примере эпокси-дианового полимера ЭД, модифицированного карбоновыми кислотами адамантана. Были исследованы немодифицированный ЭД с варьируемой плотностью сшивки v_c и модифицированные системы, различающиеся типом адамантановой кислоты и способом ее введения, отверженных диамином (ЭДА), ангидридом до (ЭАГ) и после (ЭАГ_c) старения в атмосферных условиях в течение трех лет [94, 95]. Для ЭД наблюдается линейный рост $V_{\text{кл}}$ при увеличении v_c [96], что отражено на рис. 4а. Такая же закономерность установлена и для эпоксиполимеров, модифицированных карбоновыми кислотами. Однако в этом случае экстраполяция зависимостей к $v_c = 0$ не всегда приводит к нулевой величине $V_{\text{кл}}$. Это позволяет предположить присутствие у рассматриваемых систем дополнительной сетки физических зацеплений, образованных за счет взаимодействия адамантановых фрагментов. Плотность такой сетки ΔV_3 будет определяться как разность величин $V_{\text{кл}}$, соответствующих модифицированному и немодифицированному эпоксиполимерам [95]. Из сравнения ΔV_3 и $V_{\text{кл}}^{\text{hc}}$ следует, что они близки по абсолютной величине. Отсюда можно предположить, что сетка нестабильных кластеров, удерживающих рыхлоупакованную матрицу в стеклообразном состоянии,

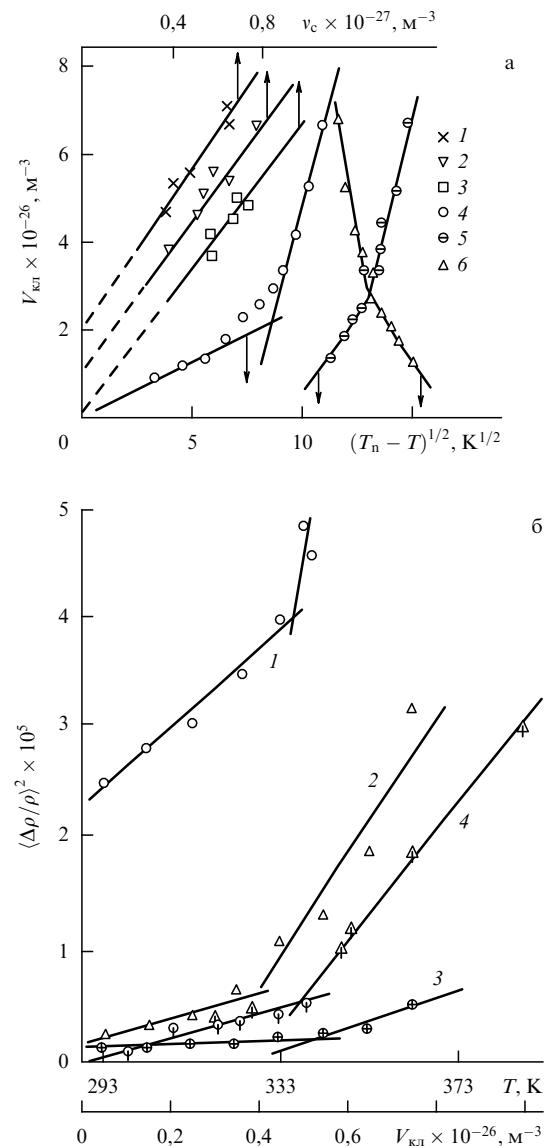


Рис. 4. Зависимости: (а) плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений от плотности узлов сетки химических связей v_c для ЭДА (1), ЭАГ (2), ЭАГ_c (3) [94] и от величины параметра $(T_n - T)^{1/2}$, соответствующего уравнению Ландау для фазовых переходов второго ряда (в качестве температуры перехода T_n выбрана: T_c (4), T_m (5) и T_{II} (6) [107]); (б) флуктуаций плотности $\langle(\Delta\rho/\rho)^2\rangle$, рассчитанных по уравнениям (24) — кривая 1 и (23) — кривые 2 и 3 от температуры T и от обратной величиной плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений (кривая 4) для полиэтиленов высокой (светлые кружки) и низкой (треугольники) плотности [107].

формируется за счет взаимодействия адамантановых фрагментов [95]. Как было затем показано с применением широкоугловой рентгенодифрактометрии, формируемая сильными взаимодействиями адамантановых фрагментов сетка физических связей по своим энергетическим характеристикам (а значит, и по типу) является промежуточной между кластерной сеткой и сеткой традиционных "захлестов".

Особо следует рассмотреть применение кластерной модели к таким аморфно-кристаллическим полимерам, как полиэтилены. Как хорошо известно, при температурах порядка комнатной аморфная фаза полиэтиленов находится в расстеклованном состоянии и на первый

взгляд, исходя из вышеизложенных результатов, представляется, что локальный порядок в ней отсутствует. Однако, как показало более детальное исследование, это не так [97–103]. Поэтому ниже вначале продемонстрируем, что узлы сетки физических связей в полиэтилене высокой (ПЭВП) и низкой (ПЭНП) плотности являются областями локального порядка (кластерами) и имеют термофлуктуационную природу, а затем покажем возможность искусственного варьирования $V_{\text{кл}}$ и влияние этого фактора на структуру аморфно-кристаллического ПЭВП.

В рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода Ландау [104] параметр порядка ψ_{n} , однозначно связанный с одним из важнейших термодинамических свойств — изменением энтропии ΔS , определяется так:

$$\psi_{\text{n}} = \left(\frac{a}{2C} \right)^{1/2} (T_{\text{n}} - T)^{1/2}, \quad (20)$$

где a и C — параметры, T_{n} — температура перехода.

Экспериментальным подтверждением корректности применения теории Ландау является соответствие температурной зависимости ψ_{n} виду $(T_{\text{n}} - T)^{1/2}$ [104]. Как следует из рис. 4а, такой же форме зависимости от температуры следует и величина $V_{\text{кл}}$. Здесь в качестве T_{n} были приняты температура стеклования T_{c} (как обычно в теории Ландау [104]), температура плавления T_{m} и температура перехода "жидкость 1 – жидкость 2" T_{ll} [57], которую можно оценить так [57]:

$$T_{\text{ll}} \cong (1,2 \pm 0,05) T_{\text{m}}. \quad (21)$$

Данные рис. 4а (кривые 4–6) предполагают, что плотность $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений является аналогом параметра порядка ψ_{n} и, следовательно, характеризует степень локального упорядочения в некристаллических областях полиэтиленов. Укажем две интересные особенности приведенных данных. Во-первых, при $T \cong 333$ К на зависимости $V_{\text{кл}} = f(T_{\text{n}} - T)^{1/2}$ наблюдается излом. Как известно [105], при этой температуре для полиэтиленов обнаружен релаксационный переход, названный Бойером "стеклование I". Во-вторых, уравнение (20) предполагает условие $\psi_{\text{n}} = 0$ при $T = T_{\text{n}}$. Как следует из рис. 4а, равенство $V_{\text{кл}} = 0$ достигается при $T = T_{\text{m}}$, а не при $T = T_{\text{c}}$. Иначе говоря, T_{m} соответствует не только плавлению кристаллитов, но и "плавлению" сегментов, и выше T_{m} остается только сетка макромолекулярных захлестов [88]. Такое положение объясняется спецификой формирования локального порядка в аморфно-кристаллических полимерах, подобных полиэтиленам, для которых этот процесс имеет "принудительный" характер и обусловлен натяжением цепей в аморфной фазе в процессе кристаллизации [96, 106]. Отметим, что аналогия между параметрами ψ_{n} и $V_{\text{кл}}$ исключает рассмотрение узлов зацеплений как традиционных захлестов [88] и предполагает, что такими узлами являются области локального порядка (кластеры) [107].

Флуктуации плотности $\langle \Delta\rho/\rho \rangle^2$ являются мерой беспорядка в полимерах и определяются следующим образом [108, 109]:

$$\left\langle \frac{\Delta\rho}{\rho} \right\rangle^2 = \frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle}, \quad (22)$$

где N — число электронов в произвольно выбранном объеме ($\langle N \rangle$ — среднее значение N).

Сандитов и Бартенев [110] показали, что величина $\langle \Delta\rho/\rho \rangle^2$ связана с относительным флуктуационным объемом f_c следующим соотношением:

$$\left\langle \frac{\Delta\rho}{\rho} \right\rangle^2 = f_c \left(\frac{V_h}{V_a} \right), \quad (23)$$

где V_h — объем микрополости флуктуационного свободного объема, V_a — атомный объем.

Определить $\langle \Delta\rho/\rho \rangle^2$ можно и через коэффициент Пуассона μ [110]:

$$\left\langle \frac{\Delta\rho}{\rho} \right\rangle^2 \cong \frac{(1 - 2\mu)^3}{6(1 + \mu)^2}. \quad (24)$$

Рассчитанные по уравнениям (23) и (24) температурные зависимости $\langle \Delta\rho/\rho \rangle^2$ показаны для ПЭВП и ПЭНП на рис. 4б. Несмотря на различие абсолютных величин флуктуационной плотности, рассчитанных по указанным уравнениям, ход температурных зависимостей согласуется с известными в настоящее время данными [111]. Характерно, что зависимости $\langle \Delta\rho/\rho \rangle^2(T)$ вновь обнаруживают изломы при температуре ~ 333 К, как и на рис. 4а. Более высокие значения $\langle \Delta\rho/\rho \rangle^2$ для ПЭНП обусловлены более высокими значениями V_h для этого полимера [107].

Введение в ПЭВП небольших количеств (Z) высоко-дисперсной смеси Fe–FeO приводит к существенным изменениям структуры и свойств этого полимера [98, 103]. Таблица 3 иллюстрирует эти изменения свойств композиций ПЭВП + Z на примере ударной вязкости A_p , коэффициента газопроницаемости P_{N_2} и стойкости к растрескиванию в агрессивных средах τ_{50} . Совершенно очевидно, что столь существенные изменения указанных (и ряда других [100]) свойств предполагают соответствующие структурные изменения в композициях ПЭВП + Z по сравнению с исходным ПЭВП. В работе [103] структурные изменения, обусловленные введением Z в ПЭВП, исследовали методами ДСК, широко- и малоугловой рентгенографии, ИК-спектроскопией. Ряд результатов был получен при механических испытаниях, магнитных измерениях и реологических исследованиях. Экстремальное изменение свойств при $C_Z = 0,05$ вес.-%. (см. табл. 3) предполагает уменьшение размеров кристаллитов при указанной концентрации Z [112]. Данные электронной микроскопии подтверждают этот вывод.

Поскольку свойства расплава ПЭВП и его композиций с Z взаимосвязаны с морфологией материала,

Таблица 3. Ударная вязкость A_p , стойкость к растрескиванию τ_{50} и коэффициент газопроницаемости по азоту P_{N_2} для композиций ПЭВП + Z [103]

Содержание Z , вес. %	A_p , кДж м ⁻²	τ_{50} , ч	$P_{\text{N}_2} \times 10^{-17}$, моль м ⁻¹ м ² с Па
0	12,0	10	2,70
0,01	17,3	36	
0,05	37,4	250	0,16
0,10	12,0	38	
0,50	13,0		
1,0	19,6	3,9	1,70

образующейся в процессе кристаллизации, был измерен индекс текучести расплава (I_p), для которого минимальное значение наблюдается при содержании 0,05 вес.% Z. Как было показано в [98, 99], это увеличение вязкости расплава композиций по сравнению с исходным ПЭВП следует отнести за счет увеличения плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений, обусловленного введением наполнителя. Согласно существующим сегодня концепциям процесса кристаллизации [113], увеличение количества узлов молекулярных зацеплений, отторгаемых от кристаллизующихся областей во время кристаллизации, приводит к уменьшению непрерывности этого процесса и к соответствующему уменьшению размеров кристаллитов.

Еще одна структурная особенность композиций, содержащих 0,05 вес.% Z, показана с помощью широколучевой рентгенографии. Изучение зависимости доли ориентированных кристаллитов $L_{\text{оп}}$ от C_Z показало, что она существенно изменяется с вариацией содержания наполнителя (табл. 4) и носит экстремальный характер.

Таблица 4. Доля ориентированных кристаллитов $L_{\text{оп}}$ и нормализованная магнитная восприимчивость χ_m^H для композиций ПЭВП [103]

Содержание Z, вес.%	$L_{\text{оп}}, \%$	$\chi_m^H, \text{Гс г}^{-1}$
0	25	
0,01	27	0,30
0,05	44	0,23
0,10	36	
0,15	25	
0,20	24	0,18
0,50	27	
1,00	25	0,14
12,00		0,17

Анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов с различным содержанием Z показал, что наиболее сильное рассеяние происходит в образцах, характеризуемых большей долей ориентированных кристаллитов. Для композиций, содержащих 0,05 вес.% Z, интенсивность малоуглового рассеяния максимальна, кривая наиболее симметрична и имеет наибольшую полуширину. Все эти факты говорят в пользу того, что образцы этой композиции обладают наиболее совершенной (регулярной) морфологией с минимальной дисперсией как в размерах большого периода, так и в размерах кристаллических и аморфных областей. Подтверждением тому являются результаты, полученные в работах [114, 115], где предполагается, что увеличение степени кристалличности приводит к более плотной упаковке кристаллитов и, как следствие, к ограничению набора возможных конфигураций, которые могут быть реализованы в некристаллических областях. Например, по мере уменьшения расстояния между кристаллитами цепи в некристаллических областях вынуждены ориентироваться параллельно поверхности кристаллитов (так называемый барьерный эффект).

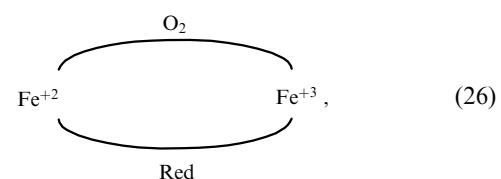
В таблице 4 приведены значения общей магнитной восприимчивости χ_m образцов композиций ПЭВП + Z, рассчитанных следующим образом [116]:

$$\chi_m = \frac{M}{H}, \quad (25)$$

где M — магнитный момент, H — напряженность магнитного поля.

Зависимости $M = f(H)$ для композиций, содержащих 0,01 и 0,05 вес.% Z, характеризуются отрицательным ингредиентом за точкой насыщения, что предполагает значительное увеличение в них (по сравнению с другими композициями) диамагнитного вклада (по абсолютной величине) в общий магнитный момент [116]. Как известно [117], одной из причин такого увеличения может быть повышение числа электронов проводимости или, иначе говоря, относительное увеличение доли свободного железа в смеси Fe–FeO, вводимой в полимерную матрицу. Из приведенных выше данных следует, что по мере увеличения содержания Z величина χ_m^H для композиций ПЭ вначале существенно повышается, а затем (при $C_Z \geq 0,20$ вес.%) достигает асимптотических значений [101].

Изложенные выше результаты позволяют предложить следующую трактовку экспериментально наблюдавшегося экстремума физико-механических свойств композиций ПЭВП + Z, который связан с увеличением V_z , аналогично предложенной для однофазных металлокомпозиций [118]. При введении Z в ПЭВП по технологии, описанной в [119], происходит восстановление железа из его окисленных форм по схеме (26)



где Red — восстановитель, в качестве которого могут выступать продукты окисления ПЭВП с гидроксильными, карбонильными группами, а также подвижный водород. В пользу такого предположения свидетельствуют увеличение диамагнитного вклада, уменьшение размеров частиц Z и более высокие значения χ_m^H для композиций с 0,01 и 0,05 вес.% Z. Часть фракции Z вследствие большой дисперсности размеров частиц Z может попасть в интервал размеров, определяющих появление супермагнитных доменов [120], и, естественно, чем меньше средний размер $R_{\text{ср}}$ частиц, тем большая их доля может стать супермагнитными доменами. Используемая в работе [118] технология введения металлов в полимеры предполагает значительно меньшие размеры частиц Z и отсутствие его оксидов. Тем не менее общая тенденция в поведении однофазных металлокомпозиций ПЭВП + Z, несомненно, существует. В частности, общим свойством их является существенное снижение показателя индекса расплава [103].

Кроме того, изложенные выше результаты предполагают также, что частицы Z инициируют в некристаллических областях ПЭВП зацепления такого типа, как кластеры (рис. 1г), поскольку магнитное поле, действующее на расплав ПЭ, способствует упорядочению [121] и можно ожидать, что локальные магнитные поля суперпарамагнитных частиц будут способствовать образованию областей локального порядка. С этой позиции легко объяснимо увеличение τ_{50} и уменьшение P_{N_2} для композиций ПЭВП + Z (см. табл. 3), поскольку увеличение количества молекулярных захлестов должно привести к противоположному эффекту вследствие разрыхления структуры [122].

На рисунке 2б (кривые 4, 5) приведены температурные зависимости функциональности F узлов сетки молекулярных зацеплений, определенных согласно уравнению (5), для ПЭВП и композиции, содержащей 0,05 вес.% Z. Для этих полимеров величина $F \geq 11$, тогда как для молекулярных захлестов $F = 4$ [66], что также свидетельствует в пользу формирования кластеров в некристаллических областях ПЭВП.

Таким образом, суммируя изложенные результаты, можно утверждать:

1) узлы сетки макромолекулярных зацеплений в некристаллических областях аморфно-кристаллических полимеров представляют собой области локального порядка (кластеры);

2) изменение плотности кластерной сетки зацеплений оказывает сильное влияние на структуру и свойства ПЭВП;

3) существует возможность целенаправленного регулирования $V_{\text{кл}}$ и, следовательно, свойств полимеров этого класса.

Экспериментальное подтверждение гетерогенности структуры аморфного состояния полимеров, соответствующей кластерной модели, было получено в работах [86, 123] с использованием широкоугловой рентгенографии, которая и ранее применялась для аналогичных целей [124, 125]. Как правило, широкоугловые рентгеновские гало аморфных полимеров имеют отклонения от идеальной формы (асимметрия, нечетко выраженный максимум и т.д.), что позволяет предположить наличие суперпозиции нескольких более простых по форме кривых рассеяния.

Ожидается, что использование строго монохроматического $K_{\alpha 1}$ -излучения, очищенного от $K_{\alpha 2}$ -составляющей, повысит разрешающую способность рентгеновской методики и в результате даст возможность подтвердить высказанное предположение. В работе [123] это было показано на примере эпоксидных полимеров — типичных представителей стеклообразных сетчатых полимеров.

Изучение типичной дифрактограммы для эпоксидидиновых полимеров на основе, отверженных аминами (стехиометрический состав) [123], позволило установить, что наилучшее их описание достигается в предположении существования двух компонент. Этот факт еще раз подтверждает постулируемое выше положение, что аморфное состояние полимеров является структурно-неоднородным (микрогетерогенным). Вместе с тем наличие двух компонент позволяет воспользоваться представлениями кластерной модели. Естественно связать гало, вершина которого расположена при меньших углах рассеяния θ (ему соответствует больший брэгговский интервал d_B), с рыхлоупакованной матрицей, а гало, расположенное при больших θ , — с кластерами, т.е. с более плотноупакованной компонентой.

Знание величины брэгговского интервала для кластеров и рыхлоупакованной матрицы дает возможность рассчитать характерные для них значения межмолекулярного расстояния D , поскольку [126] $D \cong 1,22d_B$. Выполненные в работе [123] оценки показали, что для кластеров $D \cong 6 \text{ \AA}$, а для рыхлоупакованной матрицы $D \cong 7 \text{ \AA}$ и в пределах погрешности эксперимента не зависят от плотности сшивки v_c . Абсолютные значения полученных величин находятся в разумном соответствии с общепринятыми [126].

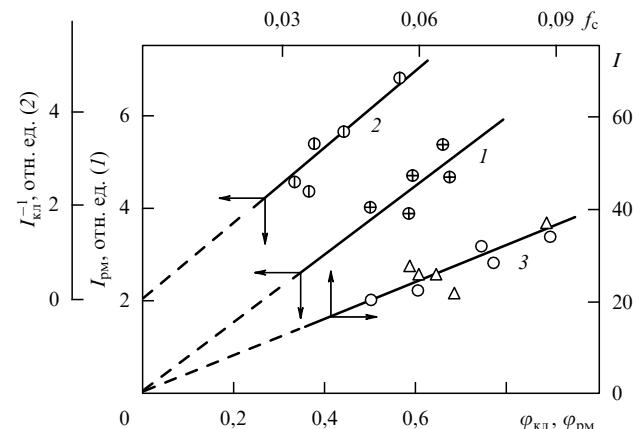


Рис. 5. Зависимости интегральной интенсивности кривых рассеяния рыхлоупакованной матрицы I_{pm} (1), обратной величины интегральной интенсивности кривых рассеяния $I_{\text{кл}}^{-1}$ (2) от ее относительной доли $\varphi_{\text{кл}}$ для эпоксидополимеров, отверженных диаминами [123], а также связи между интенсивностью I широкоугловых рентгенограмм и относительным флуктуационным свободным объемом f_c (3) для эпоксидополимеров, отверженных диаминами (светлые кружки) и ангидридами (треугольники) [129].

На рисунке 5 представлено сравнение интегральной интенсивности рассеяния I_{pm} компоненты аморфного гало с вершиной при меньших θ с относительной долей рыхлоупакованной матрицы φ_{pm} , оцененной так [68]:

$$\varphi_{\text{pm}} = 1 - \varphi_{\text{кл}}. \quad (27)$$

Наблюдается вполне определенная тенденция роста I_{pm} по мере увеличения φ_{pm} . Зависимость эта линейна и экстраполируется к началу координат. Еще более четкая корреляция подобного рода получена для амплитудной интенсивности. Это дает дополнительные основания связывать кривую рассеяния, которой соответствуют большие значения d_B , с конкретной структурной компонентой, а именно, рыхлоупакованной матрицей [123].

В заключение необходимо отметить, что для существования локального порядка в аморфном состоянии полимеров (безотносительно конкретной модели его областей) существуют строгие математические доводы самого общего характера. Согласно доказанной в теории чисел теореме Рамсея, любое достаточно большое количество $i > R(i, j)$ чисел, точек или объектов (в рассматриваемых случаях — статистических сегментов) обязательно содержит высокоупорядоченную подсистему из $N_j \leq R(i, j)$ таких сегментов. Поэтому абсолютная неупорядоченность больших систем (структур) невозможна [127, 128].

3. Концепция структурного дефекта

Ранее отмечалось, что кластерная модель аморфного состояния полимеров позволяет ввести принципиально новую трактовку дефекта структуры (в полном смысле этого термина) для указанного состояния [44, 129]. Известно [34], что структура реальных твердых тел содержит значительное количество дефектов. Данная концепция положена в основу теории дислокаций, широко применяемых для описания поведения кристаллических твердых тел. Достигнутые в этой области

успехи определили попытки ряда авторов [35–40, 130, 131] использовать указанную концепцию применительно к аморфным твердым телам, в частности к аморфным полимерам. При этом используемые для кристаллических решеток понятия часто переносятся и на структуру аморфных полимеров. Основанием для этого, как правило, служит внешнее сходство кривых напряжение–деформация ($\sigma-\varepsilon$) для кристаллических и аморфных твердых тел. Авторы работы [129] предположили, что в основу теории дефектов структуры должно быть положено не внешнее сходство поведения указанных классов твердых тел, а принципиальное различие их структур.

Основной темой дискуссий, посвященных аморфным полимерам, долгое время являлось наличие или отсутствие в них локального порядка, причем точки зрения разных авторов отражали существенное расхождение мнений по этой проблеме. Наличие локального порядка может существенно повлиять на определение дефекта структуры в аморфных полимерах, если в общем случае считать дефектом переход порядок–беспорядок или наоборот. Так, в кристаллических твердых телах всякое нарушение (прерывание) дальнего порядка является дефектом (дислокация, вакансия и т.д.), а идеальной бездефектной структурой является монокристалл с совершенным дальним порядком. Известно [132], что невозможно получить достаточно объемный образец полимера со 100%-ной кристалличностью и все характеристики для таких гипотетических полимеров определены методом экстраполяции. Поэтому в качестве идеальной бездефектной структуры для аморфного состояния полимеров можно предложить модель "войлока" Флори [70, 133], которая предполагает, что аморфный полимер состоит из взаимопроникающих макромолекулярных клубков, олицетворяющих полный беспорядок. Исходя из этого, дефектом в аморфных полимерах можно считать нарушение (прерывание) полного беспорядка, т.е. образование локального (или дальнего) порядка [129]. Укажем также, что внешнее сходство кривых $\sigma-\varepsilon$ для кристаллических твердых тел и аморфных полимеров оказывается далеко не полным, и поведение этих классов материалов обнаруживает принципиальные различия.

Возвращаясь к предложенной концепции дефекта в аморфных полимерах, отметим, что входящий в кластер сегмент можно рассматривать как линейный дефект — аналог дислокации в кристаллических твердых телах. Поскольку в кластерной модели длина такого сегмента принята равной длине статистического сегмента $l_{\text{ст}}$, а их число в единице объема — плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений, то плотность линейных дефектов $\rho_{\text{д}}$ на единицу объема полимера можно выразить так [129]:

$$\rho_{\text{д}} = V_{\text{кл}} l_{\text{ст}}. \quad (28)$$

Предлагаемая трактовка позволяет принять для описания механических свойств аморфных полимеров хорошо разработанный математический аппарат теории дислокаций. В этой связи особого внимания заслуживают результаты широкоугловой рентгенографии, обнаружившие антибатное изменение доли кластеров $\varphi_{\text{кл}}$ (степени локального порядка) и интегральной интенсивности $I_{\text{ин}}$ (площади, занимаемой аморфным гало) общего аморфного гало как функции плотности сшивки v_c для эпоксидополимеров [123]. Если исходить из аналогии

с кристаллическими телами, это кажется неожиданным, поскольку увеличение $\varphi_{\text{кл}}$ должно было бы приводить к росту $I_{\text{ин}}$ [134]. В то же время полученный результат полностью объясняется предложенной здесь концепцией дефекта структуры. В этом случае показателем степени беспорядка в системе (т.е. степени приближения к идеальной бездефектной структуре) может служить величина свободного флюктуационного объема f_c в стеклообразном состоянии [135]. Показанная на рис. 5 (кривая 3) зависимость $I_{\text{ин}}(f_c)$ линейна и проходит через начало координат. Иначе говоря, для аморфного состояния полимеров величина $I_{\text{ин}}$ является характеристикой степени беспорядка, что объясняет отмеченную выше антибатность зависимостей $\varphi_{\text{кл}}(v_c)$ и $I_{\text{ин}}(v_c)$ и подтверждает предлагаемую концепцию дефекта. По существу аналогичную трактовку предложил Гинье [136]. Он полагал, что снижение $I_{\text{ин}}$ для металлов может быть обусловлено образованием предкристаллитных структур в многокомпонентных сплавах.

Сопоставление результатов, приведенных на рис. 5, с соответствующими литературными данными для аморфных полимеров показывает, что представленные выше закономерности не противоречат данным, полученным другими исследователями. Так, авторы [137], исследуя влияние температуры отжига $T_{\text{отж}}$ на структуру нитрата целлюлозы, обнаружили систематическое снижение интенсивности аморфного гало и увеличение большого брэгговского интервала d_b по мере роста $T_{\text{отж}}$. Считается общепринятым, что отжиг аморфных полимеров при температуре ниже T_c приводит к улучшению молекулярной упаковки [138]. Соответственно, этот процесс должен интенсифицироваться с ростом $T_{\text{отж}}$. Хотя в работе [137] предложено другое объяснение наблюдаемому эффекту, в котором экспериментальные данные укладываются в рамки предложенной выше трактовки. Снижение $I_{\text{ин}}$ по мере формирования кластеров отмечено и в работе [139].

В общем, ожидается, что по мере повышения температуры твердое тело становится более разупорядоченным. Если к тому же порядок имеет термофлюктуационное происхождение, как в кластерной модели, то эта тенденция становится достаточно очевидной. Однако исследования неорганических стекол (например, As_2Se_3 и GeS_2) методами рентгенодифрактометрии и малоуглового рассеяния нейтронов показали, что повышение температуры приводит к росту интенсивности пика, связанного с близким порядком в аморфном состоянии [134]. Это позволило предположить, что слоевая структура, представляющая близкий порядок в этих стеклах, становится более упорядоченной по мере повышения температуры. Отметим, что других доказательств, кроме упомянутых выше аналогий с поведением кристаллических твердых тел, авторы [134] не привели. Предложенная здесь трактовка дает более реалистичное объяснение этому экспериментальному наблюдению. Кроме того, в [134] на примере разных стекол было показано, что увеличение интенсивности указанного пика тем больше, чем ближе температура испытаний к T_c стекла. Это наблюдение также согласуется с кластерной моделью (см. рис. 2). И, наконец, увеличение интенсивности аморфного гало наблюдалось и для полистирола (ПС) при повышении температуры как выше, так и ниже T_c [140]. Очевидно, что для этого аморфного полимера нет оснований ожидать усиления локального

порядка по мере роста температуры [141]. Поэтому следует признать, что предлагаемая трактовка структурного дефекта дает достаточно общее объяснение экспериментальным результатам [134, 137, 139–141].

Интересный экспериментальный результат был получен для эпоксиполимеров, деформируемых выше предела текучести [142]. В этом случае наблюдалось увеличение интенсивности аморфного гало примерно на 17 %. Этот результат также легко объясняется в рамках предлагаемой трактовки, поскольку, как будет показано ниже, кластерная модель предполагает, что процесс текучести связан с распадом нестабильных кластеров и, следовательно, с уменьшением $V_{\text{кл}}$ и снижением степени локального порядка [143]. Содержание кластеров этого типа примерно соответствует наблюдаемому в работе [142] увеличению интенсивности аморфного гало эпоксиполимера [143]. Для интенсивности второй компоненты гало, ассоциируемой в работе [123] с кластерами ($I_{\text{кл}}$), наблюдается линейная корреляция $I_{\text{кл}}^{-1}$ (см. рис. 5, кривая 2), которая согласуется с высказанными выше соображениями об уменьшении интенсивности с ростом степени упорядочения в аморфных полимерах.

Далее рассмотрим правомерность применения предлагаемой концепции структурного дефекта к описанию процесса текучести полимеров. Как правило, предложенные ранее концепции дефектов в полимерах в первую очередь использовались для описания этого процесса, а то и исключительно в этих целях [35–40, 130, 131]. Теоретическая прочность кристаллов на сдвиг впервые была вычислена Френкелем, исходя из простой модели двух рядов атомов, смещаемых друг относительно друга под действием напряжения сдвига. Критическое напряжение сдвига τ_0 согласно этой модели равно [34]:

$$\tau_0 = \frac{G}{2\pi}, \quad (29)$$

где G — модуль сдвига.

С небольшими изменениями эта модель была применена и к случаю текучести полимеров [37], где было получено следующее соотношение:

$$\tau_0 = \frac{G}{\pi\sqrt{3}}. \quad (30)$$

Необходимо обратить внимание на важный факт, характеризующий принципиально различающееся поведение кристаллических металлов по сравнению с полимерами. Как известно [34, 144], отношение $\tau_{\text{отж}}/\tau_t$ (τ_t — экспериментально определенное напряжение сдвига при текучести) для металлов значительно выше, чем для полимеров. Для пяти металлов с гранецентрированной кубической и гексагональной решетками получены отношения $\tau_{\text{отж}}/\tau_t = 3740–22720$ (по данным работы [34]), тогда как для пяти полимеров это отношение составляет 2,9–6,3 [37]. Собственно говоря, достаточная близость отношения $\tau_{\text{отж}}/\tau_t$ к единице уже может быть доказательством возможности реализации предложенного Френкелем механизма в полимерах (в отличие от металлов). Небольшая модификация используемого закона периодического изменения напряжения сдвига τ в случае полимеров приводит к отношению $\tau_{\text{отж}}/\tau_t$, практически равному единице [145].

Дислокационные аналогии, как показано в [145], справедливы и для аморфных металлов. По существу, авторы работы [146] рассматривают искажение построе-

ния атомов (вызывающего появление полей упругих напряжений) как линейный дефект (дислокацию), не имеющий возможности двигаться. Нетрудно видеть, что такой подход полностью согласуется с предложенной в настоящем разделе концепцией. В рамках такой концепции можно рассматривать поперечное сечение кластера (кристаллита) и сдвиг сегментов по механизму Френкеля — как механизм, лимитирующий процесс текучести в полимерах. В пользу этого предположения говорят данные работы [147], в которой экспериментально продемонстрировано, что процесс текучести стеклообразных полимеров реализуется именно в плотноупакованных областях, а также данные работы [128], где показано, что этими плотноупакованными областями являются кластеры. Иначе говоря, можно утверждать, что процесс текучести ассоциируется с потерей устойчивости кластерами (кристаллитами) в поле напряжений сдвига.

В работе [148] приведена асимметричная периодическая функция, показывающая зависимость напряжения сдвига τ от деформации сдвига $\gamma_{\text{сдв}}$. Асимметрия такой функции [144] и соответствующее снижение высоты энергетического барьера, преодолеваемого сегментами макромолекул в элементарном акте текучести, обусловлено образованием полостей флуктуационного свободного объема в процессе деформирования (что также является специфической особенностью полимеров [82]). Из этих данных следует, что зависимость τ от смещения их на начальном участке периодической кривой от нуля до максимума можно моделировать синусоидой с меньшим периодом. В этом случае функция $\tau = f(x)$ может быть представлена как

$$\tau = k \sin\left(\frac{6\pi x}{b_i}\right), \quad (31)$$

что полностью соответствует выводу Френкеля, за исключением числового коэффициента в скобках, выбранного произвольно (6 вместо 2).

Дальнейший расчет τ_0 по методу, изложенному в работе [34], и сравнение τ_0 с экспериментальными значениями τ_t показало их близкое соответствие для аморфных и аморфно-кристаллических полимеров, что подтверждает возможность реализации предложенного выше механизма текучести на сегментальном уровне.

Несоответствие величин $\tau_{\text{отж}}$ и τ_t в случае металлов привело к поиску другого механизма реализации текучести. В настоящее время общепризнано, что таким механизмом является движение дислокаций по плоскостям скольжения кристалла [34]. Это подразумевает, что силы межатомного взаимодействия, направленные перпендикулярно кристаллографической плоскости скольжения, преодолеваются при осуществлении ряда локальных перемещений, определяемых периодическим полем напряжений решетки. Это явно отличается от процесса макроскопического сдвига, при котором все связи разрываются одновременно (модель Френкеля). Представляется очевидным, что с помощью дислокаций общая сдвиговая деформация будет осуществляться при приложении гораздо меньшего внешнего напряжения, чем процесс, включающий одновременный разрыв по плоскости скольжения всех атомных связей [34].

Расчет напряжения сдвига $\tau_{\text{сдв}}$, необходимого для движения дислокаций, впервые выполнили Пайерлс и

Набарро [34]. Эти авторы использовали синусоидальное приближение и показали, что величина $\tau_{\text{сдв}}$ определяется выражением

$$\tau_{\text{сдв}} = \frac{2G}{1-\mu} \exp \left[-\frac{2\pi a_i}{b_i(1-\mu)} \right], \quad (32)$$

где μ — коэффициент Пуассона, а параметры a_i и b_i имеют смысл величин смещения в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Подставляя разумные значения μ , например, 0,35 [110], и полагая $a_i = b_i$, получим $\tau_{\text{сдв}} = 2 \times 10^{-4} G$, что для металлов, хотя и выше наблюдаемых значений τ_t , но значительно ближе к ним, чем напряжение, рассчитанное при помощи модели простого сдвига (модели Френкеля).

Однако для полимеров картина будет противоположной. Аналогичный расчет показывает, что для них $\tau_{\text{сдв}}$ не превышает 0,2 МПа, что примерно на два порядка ниже наблюдаемых значений τ_t .

Далее рассмотрим вопрос длины свободного пробега дислокаций λ_d . Как известно [34], в металлах, где основную роль в пластической деформации играют именно подвижные дислокации, величина λ_d имеет порядок $\sim 10^3$ нм. Оценку этого параметра для полимеров можно выполнить следующим образом [149]:

$$\lambda_d = \frac{\varepsilon_t}{b\rho_d}, \quad (33)$$

где ε_t — деформация текучести, b — вектор Бюргерса, ρ_d — плотность линейных дефектов.

Величина ε_t имеет порядок $\sim 0,10$ [150], вектор Бюргерса $b \cong 3 \times 10^{-10}$ м [40], а величину ρ_d можно оценить согласно уравнению (28).

Оценки λ_d по уравнению (33) для разных полимеров дали величину $\sim 0,25$ нм. Такое же расстояние проходит сегмент макромолекулы при сдвиге, что можно легко рассчитать из чисто геометрических соображений. Таким образом, эта оценка показывает, что для полимеров нет оснований говорить о сколько-нибудь значительной длине свободного пробега дислокаций. Скорее, можно вести речь о переходе сегмента (или нескольких сегментов) макромолекулы из одного квазиравновесного состояния в другое [151].

Хорошо известно [34, 148], что для кристаллических материалов выполняется соотношение Бейли–Хирша между напряжением сдвига τ_t и плотностью дислокаций ρ_d :

$$\tau_t = \tau_h + \alpha G b \rho_d^{1/2}, \quad (34)$$

где τ_h — начальное внутреннее напряжение, α — константа эффективности.

Уравнение (34) справедливо также и для аморфных металлов [146]. В работе [145] это уравнение было использовано для описания механического поведения полимеров на примере представителей основных классов этих материалов. С этой целью были использованы данные для аморфного стеклообразного полиарилата (ПАр) [91], аморфно-кристаллического ПЭВП [98] и сетчатых эпоксидполимеров, отверженных аминами и ангидридами [143]. Были задействованы разные схемы нагружения — одноосное растяжение [91], высокоскоростной изгиб [98] и одноосное сжатие [143]. Величина b

оценивалась из эмпирического соотношения [152]:

$$b \cong \left(\frac{52,2}{C_\infty} \right)^{1/2}. \quad (35)$$

На рисунке 6а приведены соотношения между $G b \rho_d^{1/2}$ и экспериментальными величинами τ_t , соответствующие уравнению (34), для указанных полимеров. Как можно видеть, они линейны, проходят через начало координат (т.е. $\tau_h = 0$), но величины α различны для линейных и сетчатых полимеров. Таким образом, в рамках предложенной концепции дефекта соотношение Бейли–Хирша выполняется и для полимеров. Это говорит о том, что дислокационные аналогии справедливы для любого линейного дефекта, искажающего идеальную структуру материала и создающего поле упругих напряжений [145]. С этой точки зрения отметим высокую степень дефектности полимеров: для кристаллических металлов $\rho_d \sim \sim 10^{10}$ см⁻² [34], для аморфных металлов $\rho_d \sim \sim 10^9$ – 10^{14} см⁻² [146] и для полимеров $\rho_d \sim 10^{14}$ см⁻² [149].

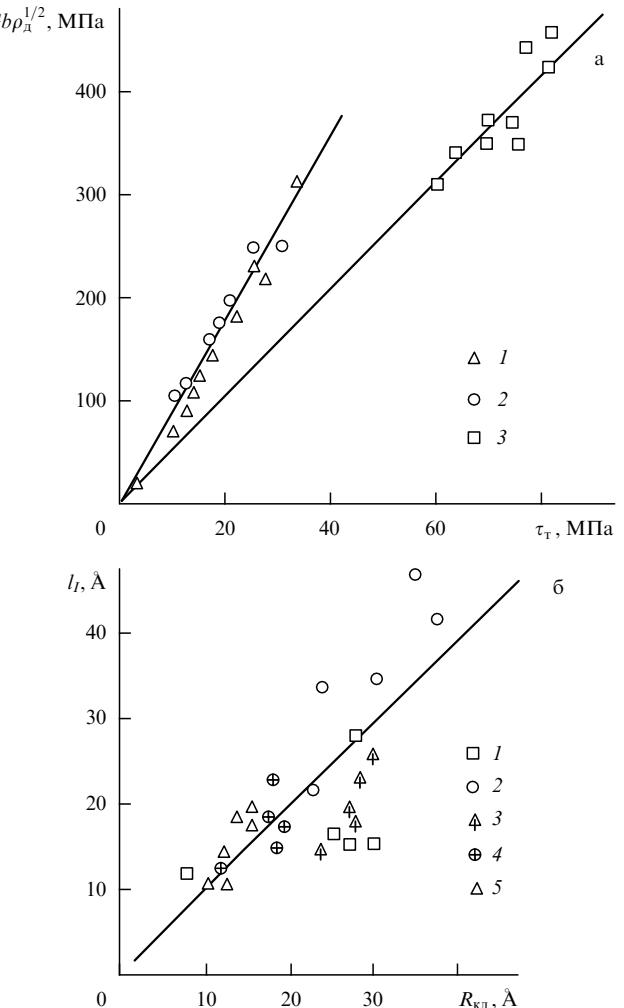


Рис. 6. Соотношения: (а) между $G b \rho_d^{1/2}$ и напряжением сдвига при текучести τ_t , соответствующее уравнению (34), для ПАр (1), ПЭВП (2) и ЭД (3) [145]; (б) расстояний между диссипативными структурами l_i и кластерами R_{kl} для: 1, 2 — экструдатов полиарилата ДФ-10 в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси экструзии соответственно, 3 — аморфных стеклообразных, 4 — аморфно-кристаллических и 5 — сетчатых полимеров.

Следовательно, полученные в работе [145] результаты указывают на то, что, в отличие от металлов, для полимеров гораздо более вероятна реализация в процессе текучести механизма Френкеля, а не движение дефектов. Это обусловлено обсужденными выше принципиальными (даже диаметрально противоположными) различиями в структуре кристаллических металлов и полимеров [129].

Существует еще одна возможная трактовка дефекта структуры аморфного состояния полимеров, основанная на представлениях новой научной дисциплины — синергетики [46]. Предметом этого научного направления является изучение процессов самоорганизации диссипативных структур (ДС). Возможность реализации ДС в полимерах рассматривалась и ранее [41–44]. Отметим, что области локального порядка (кластеры) и ДС подчиняются ряду общих закономерностей. Так, хорошо известно [138], что физическое старение аморфных полимеров приводит к увеличению степени их локальной упорядоченности. Это отвечает принципу, согласно которому для ДС рост диссипации энергии со временем обеспечивает устойчивость сильно неравновесной системы. Известно также [43, 153], что образование ДС происходит при достаточно большом удалении системы от равновесия. Это общее положение также согласуется с поведением кластерной системы. Из рисунка 2 видно, что начало формирования кластеров отвечает отклонению от равновесия (T_c), а затем по мере удаления от T_c в области $T < T_c$ скорость формирования кластеров резко снижается. Такое поведение типично для ДС [153]. Но наиболее важной параллелью в поведении кластеров и ДС является тот факт, что и те, и другие определяют собой переход в упорядоченное состояние в точке бифуркации (T_c или T_m на температурной шкале [154]) и имеют флуктуационное происхождение [46]. Поэтому дефект структуры аморфного состояния полимеров можно определить как элемент, образованный вследствие отклонения системы от идеального (равновесного) состояния в сторону термодинамически неравновесного. В такой трактовке понятия идеальной (бездефектной) и равновесной структуры полимера совпадают — оба состояния реализуются выше точки бифуркации на температурной шкале и соответствуют структурной модели взаимопроникающих клубков Флори [133], т.е. характеризуются отсутствием "замороженного" локального порядка. Для подтверждения тождества двух рассматриваемых в этом разделе трактовок дефекта следует показать, что кластеры и ДС являются одними и теми же структурными образованиями.

Известно [127], что даже в упругоизотропных твердых телах существует не менее трех независимых масштабов длины:

$$l_p = a; \quad l_e = a\Lambda_0; \quad l_I = l_e\Lambda_i, \quad (36)$$

которые определяют сложную динамику процессов самоорганизации ДС. Есть все основания предположить [150, 156], что в аморфном состоянии полимеров эти масштабы должны отражать три основных структурных уровня этого состояния — молекулярный, сегментальный и надсегментальный (надмолекулярный). Если это предположение корректно, то в качестве l_p следует принять минимальный независимый размер, характеризующий макромолекулу — длину скелетной связи l_0 ,

значения которой для разных полимеров приведены в [73]. Следующим очевидным масштабом длины для полимеров является длина статистического сегмента l_{ct} , который является наименьшим участком макромолекулы со взаимонезависимой ориентацией положения в пространстве [157]. Из сравнения уравнений (8) и (36) видно, что

$$l_p = l_0, \quad \Lambda_0 = C_\infty. \quad (37)$$

Величину коэффициента автомодельности Λ_i можно выразить так [127]:

$$\Lambda_i = \frac{l_{i+1}}{l_i} = \frac{2(1-\mu)}{1-2\mu}, \quad (38)$$

где l_{i+1} и l_i — соседние линейные масштабы ДС, μ — коэффициент Пуассона.

Полагая, что следующим структурным уровнем в полимерах являются ДС с расстоянием l_i между ними, и учитывая уравнения (37) и (38), можно записать [156]:

$$\Lambda_i = \frac{l_I}{l_{ct}} = \frac{2(1-\mu)}{1-2\mu}. \quad (39)$$

Уравнение (39) дает возможность оценить величину l_I , если известна величина коэффициента Пуассона, которую можно определить по результатам механических испытаний с помощью соотношения [110]:

$$\frac{\sigma_t}{E} = \frac{1-2\mu}{6(1+\mu)}, \quad (40)$$

где σ_t — предел текучести, E — модуль упругости.

Расстояние между кластерами R_{kl} определяется из уравнения (18). Таким образом, в рамках двух независимых моделей можно оценить расстояние между упорядоченными элементами структуры аморфного состояния полимеров — l_I для ДС и R_{kl} для кластеров. Если эти элементы являются одними и теми же структурными единицами, то должно выполняться очевидное тождество

$$l_I \cong R_{kl}. \quad (41)$$

Существование двух параллельных структур с одинаковым характерным масштабом длины на уровне нескольких десятков ангстрем представляется маловероятным. Приведенное на рис. 6б сравнение величин l_I и R_{kl} для разных полимеров подтверждает выполнение тождества (41) и предполагает идентичность кластеров и ДС. Отметим, что формирование надсегментальных структур (ДС или кластеров) в аморфном состоянии полимеров кодируется на молекулярном уровне, поскольку условия их формирования определяются параметрами l_0 и C_∞ (уравнение (37)).

Наиболее важным выводом из результатов, изложенных в данном разделе, является то, что три основных подхода к описанию аморфного состояния полимеров (модель локального порядка, концепция структурного дефекта и, как будет показано ниже, фрактальный анализ) основаны на фундаментальном свойстве стеклообразного состояния — его термодинамической неравновесности.

4. Анализ экспериментальных данных (трактовка в рамках кластерной модели)

В этом разделе рассмотрим экспериментальные результаты и предлагаемые для их объяснения трактовки, из которых следует, что кластерная модель не опровергает полученные ранее данные, а является своего рода унифицированной моделью для их описания. Несомненным достоинством такого подхода является то, что параметры кластерной модели могут быть получены в независимых испытаниях [55, 158].

Уравнение Муни – Ривлина. Возможность использования уравнения Муни – Ривлина для характеристики локального порядка рассмотрена в [159], причем принципиальным отличием от ранее использованных только для каучуков методов является применение этого подхода к стеклообразным твердым полимерам. Эмпирическое уравнение Муни – Ривлина в его простейшем варианте имеет вид [160]

$$f^* = 2C_1 + 2C_2 \lambda^{-1}, \quad (42)$$

где f^* — приведенное напряжение, $2C_1$ и $2C_2$ — константы уравнения, λ — степень вытяжки.

Величина f^* определяется как отношение [161]

$$f^* = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}, \quad (43)$$

где σ — номинальное напряжение, т.е. рассчитанное с использованием исходной площади поперечного сечения образца.

Уравнение (42) широко применяется для исследования механических свойств каучуков. На основании ряда работ авторов Бойер [3] высказал предположение, что отношение $2C_2/2C_1$ может служить в качестве меры ближнего порядка в сшитых каучуках, и привел суммарную таблицу для ряда полимеров в каучукоподобном состоянии, подтверждающую это предположение.

Типичные зависимости, описываемые уравнениями (42) и (43) для ПК (температура испытания $T = 403$ К) и для ПЭВП ($T = 293$ К), представлены на рис. 7 (кривые 1,

2), из которых видно, что уравнение Муни – Ривлина применимо и для аморфного, и для аморфно-кристаллического полимеров и дает разумные абсолютные величины $2C_1$ и $2C_2$. Последнее утверждение основано на следующем наблюдении. Как известно [160], величина константы

$$2C_1 = \frac{A \rho R T}{M_3}, \quad (44)$$

где A — коэффициент, определяемый функциональностью узлов сетки зацеплений.

Результаты оценки M_3 по известным величинам $2C_1$, выполненные с помощью уравнения (44), показали хорошее соответствие полученных значений аналогичным величинам, рассчитанным из соотношений (1) и (2). Характерно, что полученным величинам $2C_1$ соответствуют значения $M_{\text{кл}}$, а не M_3 для сетки молекулярных захлестов, которые на один-два порядка больше первых.

Как следует из зависимости $M_{\text{кл}}$ от величины отношения $2C_2/2C_1$ (рис. 7, кривая 3), наблюдается линейная корреляция между указанными параметрами, что подтверждает предположение Бойера о возможности использования отношения $2C_2/2C_1$ в качестве меры ближнего (локального) порядка в полимерах. Однако Бойер [3] предполагал, что увеличение абсолютной величины отношения $2C_2/2C_1$ отражает рост степени ближнего порядка в каучуках. Для исследованных в [159] полимеров увеличение $M_{\text{кл}}$ по мере роста $2C_2/2C_1$ означает уменьшение плотности сетки зацеплений (уравнение (3)), уменьшение сегментов в кластере, следовательно, снижение степени локального порядка. Иначе говоря, для аморфных стеклообразных и аморфно-кристаллических полимеров увеличение $2C_2/2C_1$ отражает эффект, противоположный наблюдаемому в каучуках. Такое расхождение не случайно и отражает различие структур для этих классов полимеров. Если в каучуках плотность сшитого каркаса и возможность упаковки фрагментов цепей между узлами сшивки относятся к разным структурным элементам и имеют противоположные тенденции изменения [3], то для исследуемых полимеров плотность сетки зацеплений и увеличение степени локального порядка имеют симбатные изменения, что следует из кластерной модели. Иначе говоря, аналогии между структурными и механическими свойствами истинно сшитых каучуков и исследованных в [159] линейных полимеров справедливы только до определенной степени.

Параметр Грюнайзена. В последнее время в физике жидкости и стекла наблюдается повышенный интерес к параметру Грюнайзена γ , который входит в уравнение состояния и служит показателем ангармонизма колебаний квазирешетки и нелинейности сил межатомного взаимодействия [47, 48]. Параметр Грюнайзена с успехом использован для анализа явлений кластеризации и упорядочений молекул в жидкостях [162–164]. Поскольку жидкость и стеклообразное состояние структурно неразличимы [165], то представляет интерес применение параметра Грюнайзена для исследования локального порядка в стеклообразных системах. В работе [166] была рассмотрена интерпретация температурной зависимости γ аморфных полимеров в рамках кластерной модели.

Кнопофф и Шапиро [162] продемонстрировали, что уменьшение γ с увеличением удельного объема V для

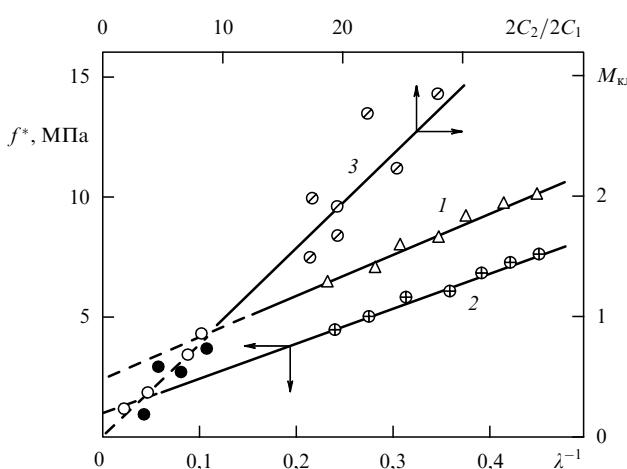


Рис. 7. Зависимости приведенного напряжения f^* от степени вытяжки для ПК (1) и ПЭВП (2) [159] и молекулярной массы $M_{\text{кл}}$ участков цепи между кластерами от отношения констант уравнения Муни – Ривлина (3) для ПК (светлые кружки), ПСф (темные кружки) и ПЭВП (перечеркнутые кружки) [159].

воды и ртути можно приписать изменению среднего числа молекул в кластере N . Они предложили полуколичественную одномерную модель, позволяющую описать зависимость γ от объема. Предполагается, что γ является суммой двух компонент [162]:

$$\gamma = \gamma_D + \xi \left. \frac{\partial \ln N}{\partial \ln V} \right|_P, \quad (45)$$

где γ_D — компонента γ , соответствующая теории теплоемкости Дебая, и ξ — зависимый от N фактор.

Уравнение (45) описывает вариацию γ с изменением давления P , но в силу эквивалентности переменных P и T в уравнении состояния его можно использовать для оценки температурной зависимости γ при постоянном давлении. В этом случае индекс P в уравнении (45) заменяется на T .

Дебаевская компонента γ_D параметра Грюнайзена может быть оценена так [162]:

$$\gamma_D = -\xi \left(\frac{\partial \ln \omega_D}{\partial \ln V} \right)_P, \quad (46)$$

где $\omega_D = \pi \omega_0$ — дебаевская частота колебаний полимерной цепи,

$$\omega_0 = \frac{U}{M}. \quad (47)$$

Здесь M — масса колеблющейся кинетической единицы цепи и U — потенциальная энергия взаимодействия двух кинетических единиц (сегментов) в кластере, которую можно оценить в рамках изложенной в предыдущем разделе концепции структурного дефекта следующим образом [152, 166]:

$$U = \frac{Gb^2 l_{ct}}{4\pi(1-\mu)} \ln \left(\frac{r}{r_0} \right), \quad (48)$$

где r и r_0 — внешний и внутренний радиусы силового поля линейного дефекта (дислокации) соответственно. Радиус r принимается равным расстоянию между кластерами R_{kl} , а r_0 — равным длине вектора Бюргерса в [152].

Температурная зависимость удельного объема V_{np} рассчитывается из уравнения [164]

$$V_{np}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1+\alpha T)}, \quad (49)$$

где $V_{np} = V/V^*$ — приведенный удельный объем, V^* — характеристический удельный объем и α — объемный коэффициент теплового расширения, чья температурная зависимость определяется следующим образом [166]:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P = (7 + 4\alpha T) \frac{\alpha^2}{3}. \quad (50)$$

Приняв для α величину при $T = 293$ К [166] и характеристический объем V^* как обратную величину плотности ρ^{-1} , можно вывести соотношение $\ln \omega_D = f(\ln V)$, которое показано на рис. 8а (кривые 1, 2) для полиарилата (ПАр) и полисульфона (ПСф). Как можно видеть, соотношение между логарифмами ω_D и V хорошо аппроксимируется линейной корреляцией. В

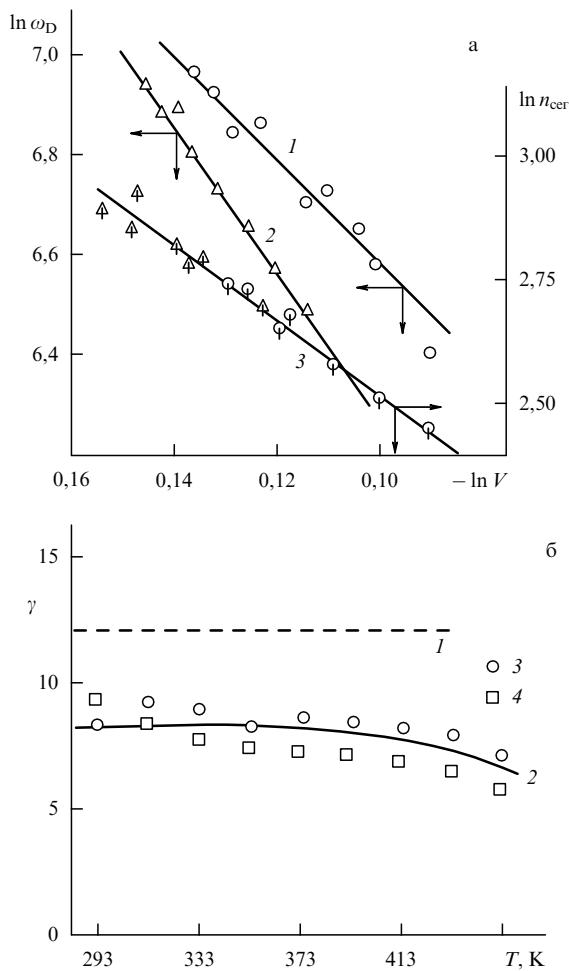


Рис. 8. Изменения: (а) дебаевской частоты ω_D (1, 2) и среднего числа сегментов в кластере n_{cer} (3) в зависимости от удельного объема V для ПАр (перечеркнутые кружки) и ПСф (треугольники) [166]; (б) параметра Грюнайзена γ для ПАр от температуры T : дебаевская компонента γ_D (1), расчет по уравнениям (45) (2), (53) (3) и (54) (4) [166].

соответствии с уравнением (46) это означает постоянство γ_D в рассмотренном интервале температур (293–453 К для ПАр и 293–433 К для ПСф). Абсолютные величины γ_D можно оценить из наклона прямых (рис. 8а), что не зависит от выбора V^* : эти величины — $\gamma_D = 12$ для ПАр и $\gamma_D = 13,75$ для ПСф близки к ранее полученным для полимеров такого класса [167].

Таким образом, вышеупомянутые результаты указывают, что когда среднее число сегментов в кластере не зависит от T , то должно выполняться следующее условие (см. (45)) [166]:

$$\gamma = \gamma_D = \text{const}. \quad (51)$$

Ранее было продемонстрировано уменьшение γ по мере роста T [47], предполагающее, что $dN \neq 0$, откуда следует необходимость оценки второго члена в уравнении (45). Как следует из обсуждения в разделе 2, $N = n_{cer} = F/2$. Рисунок 8а (кривая 3) показывает зависимость $\ln n_{cer} = f(\ln V)$ для ПАр и ПСф. Обе зависимости описываются одним линейным соотношением, что дает возможность оценки $\partial(\ln n_{cer})/\partial(\ln V) \cong 6,5$. Параметр ξ в уравнении (45) при температурах выше дебаевской для

больших $n_{\text{сег}}$ аппроксимируется следующим разложением в ряд [162]:

$$\xi = 0,6942 + \frac{0,03780}{n_{\text{сег}}} + \dots \quad (52)$$

Температурная зависимость γ , рассчитанная по уравнению (45) для ПАр, показана на рис. 8б (кривая 2).

Величину γ можно также рассчитать двумя следующими независимыми способами. Первый из них использует простое соотношение для температурной зависимости модуля упругости E [168]:

$$E = E_0(1 - \gamma\alpha T), \quad (53)$$

где E_0 — значение E , экстраполированное к $T = 0$ К. Второй метод основан на использовании уравнения Шармы [164]

$$\gamma = 1 + \frac{1}{2\alpha T} - \frac{1}{3}(5V_{\text{пр}}^{1/3} - 2). \quad (54)$$

Величины γ , рассчитанные по уравнениям (53) и (54), для ПАр также показаны на рис. 8б (кривые 3, 4). Аналогичные зависимости получены и для ПСф.

Раньше уменьшение γ по мере повышения температуры приписывалось сопутствующему уменьшению модуля упругости. Последнее, в свою очередь, приписывалось уменьшению плотности кластерной сетки, т.е. уменьшению $n_{\text{сег}}$ [91]. Таким образом, представленные выше результаты согласуются с предложенным ранее объяснением наблюдаемого эффекта. Уравнения (45), (53) и (54) дают адекватное описание зависимости $\gamma(T)$ как по общей тенденции, так и по абсолютным величинам. Это, в свою очередь, подтверждает корректность кластерной модели и полезность применения концепции параметра Грюнайзена для описания локального упорядочения стеклообразных полимеров [166].

Флуктуационный свободный объем. В описании физических свойств жидкостей и стекол широкое распространение получила модель флуктуационного свободного объема [110, 169, 170]. При этом физический смысл параметров модели остается во многом неясным. Кроме того, в теории свободного объема возникают трудности при объяснении температурной зависимости кинетических свойств, в частности, вязкости при фиксированном объеме системы [171]. Очевидно, что в рамках кластерной модели флуктуационный объем концентрируется в рыхлоупакованной матрице. В терминах теории свободного объема отрыв кинетической единицы (атома, группы атомов) от кластера означает образование флуктуационной микрополости ("дырки"), а присоединение кинетической единицы к кластеру — ее схлопывание. Следовательно, флуктуационное изменение свободного объема с температурой может быть, в принципе, реализовано при постоянном объеме системы в результате обмена "дырками" между кластерами и рыхлоупакованной матрицей. При таком подходе к механизму рождения и миграции флуктуационных микрополостей преодолевается затруднение в объяснении температурной зависимости вязкости при фиксированном объеме системы [171].

Критическая доля флуктуационного свободного объема f_g , соответствующая T_c , определяется, например, по данным о вязкости в области стеклования [110,

170]. Зная f_g , можно рассчитать энергию образования ε_h минимальной микрополости [110]:

$$\varepsilon_h = kT_c \ln\left(\frac{1}{f_g}\right). \quad (55)$$

Как видно из рис. 2, с ростом температуры наблюдается симбатное уменьшение плотности кластерной сетки $V_{\text{кл}}$ и функциональности кластеров F для аморфных стеклообразных полимеров. Анализ этих данных приводит к выводу, что с увеличением температуры количество кластеров на единицу объема полимера остается практически неизменным, но уменьшается число сегментов в каждом кластере. Однако в области температуры стеклования $T = T_c$ происходит распад кластеров, поскольку $V_{\text{кл}} = 0$. Избыточный флуктуационный свободный объем достигает критической величины ($f_c \geq f_g$).

Таким образом, с этих позиций расстеклование (размягчение) стеклообразного полимера обусловлено распадом кластеров (аннигиляцией локального порядка). Отсюда энергия образования или распада кластеров U должна быть порядка средней энергии теплового движения кинетической единицы (статистического сегмента) при температуре размягчения, т.е. $U \cong (i/2)kT_c$, где i — число степеней свободы кинетической единицы. Если учесть, что сегмент состоит из многих атомов, то i должно быть равно в первом приближении числу степеней свободы многоатомной молекулы: $i \cong 6$ [171].

Как и следовало ожидать, энергия отрыва сегмента от кластера, определенная по уравнению (48), оказалась пропорциональной температуре стеклования полимеров. Примечательно, что наклон прямой $U \sim kT_c$ практически совпадает с коэффициентом пропорциональности между энергией образования минимальной флуктуационной микрополости и температурой стеклования (см. уравнение (55)): $U \cong 3,3kT_c$ и $\varepsilon_h \cong 3,5kT_c$, где учтено, что общепринятой величиной f_g для стеклообразных полимеров является 0,025 и $\ln(1/f_g) \cong 3,5$ [171]. Следовательно, энергия образования флуктуационной микрополости практически совпадает с энергией взаимодействия сегментов в кластере ($\varepsilon_i \cong U$).

С этой точки зрения, рождение и схлопывание флуктуационной микрополости в аморфных полимерах обусловлены распадом и образованием узлов флуктуационной сетки (кластеров). Энергия образования микрополости равна работе отрыва друг от друга параллельных сегментов в кластере путем разрыва межмолекулярных связей между ними, а линейный размер микрополости $\cong 4-5 \text{ \AA}$ по порядку величины равен предельной упругой деформации межмолекулярной связи между сегментами. Примерно такие же значения принимает "внутренний радиус силового поля дефектов (дислокаций)" $r_0 \cong b \cong 3-5 \text{ \AA}$, определяемый по формуле (35) [171].

Уравнение (48) предполагает уменьшение U по мере роста температуры испытания вследствие наличия температурных зависимостей $G(T)$ и $\mu(T)$. Можно показать, что величина f_g возрастает (хотя и слабо) с повышением температуры для стеклообразных полимеров [135], что вызывает соответствующее уменьшение ε_h . Однако следует отметить, что зависимость энергий ε_h и U от температуры оказывается слабой [171]. По-видимому, это объясняется тем, что параметры ε_h и U являются характеристиками ближнего (локального) порядка сте-

кол, который слабо реагирует на изменение температуры (во всяком случае, при $T < T_c$ [55]).

Кроме полученного выше соответствия кластерной модели и кинетической теории флуктуационного свободного объема, использование первой позволило получить ряд новых представлений о взаимосвязи структура – свободный объем [172]. Так, на рис. 9 (кривая 1) приведены зависимости относительной доли флуктуационного свободного объема f_c от доли рыхлоупакованной матрицы φ_{pm} для двух линейных аморфных полимеров ПК и ПАр. Зависимости линейны и их экстраполяция к $\varphi_{pm} = 0$ дает $f_c = 0$. Последнее означает, что в этом случае аморфный полимер представляет собой гигантский кластер, в котором флуктуационный свободный объем отсутствует. Понятно, что это обстоятельство не исключает наличие геометрического свободного объема [173]. При $\varphi_{pm} = 1,0$ f_c экстраполируется к конечной величине, примерно равной 0,14 и соответствующей значению $f_c = f_g$ при температуре стеклования T_c [174].

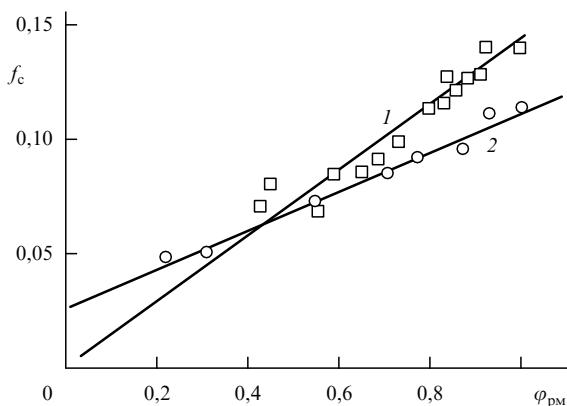


Рис. 9. Зависимость относительного флуктуационного свободного объема f_c от объемной доли рыхлоупакованной матрицы φ_{pm} для линейных аморфных (ПК и ПАр) (1) и сетчатых (ЭД) (2) полимеров [172].

Характер зависимостей $f_c(\varphi_{pm})$ для сетчатых полимеров отличается от рассмотренного выше (рис. 9, кривая 2). Как и в случае линейных аморфных полимеров, они хорошо аппроксимируются прямой. Однако прямая не проходит через начало координат, а отсекает при $\varphi_{pm} = 0$ отрезок $f_c = 0,024$. Можно предположить, что эта величина f_c связана с наличием узлов химических связей. Таким образом, в сетчатых полимерах, в отличие от линейных, относительный флуктуационный свободный объем состоит из двух компонент. Одна из них постоянна по величине и связана с областями химических узлов, а другая является линейной функцией φ_{pm} и определяется надсегментальной (кластерной) структурой. Различные компоненты f_c определяют разные свойства: переменная часть f_c контролирует упругость и локальную пластичность, суммарная величина f_c — свойства в области макроскопической текучести [175].

Таким образом, корреляции, полученные с использованием кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров, позволили установить, что величина флуктуационного свободного объема и характер его изменения в зависимости от структурных факторов в значительной мере определяются типом полимера [172].

Модель аморфно-кристаллического полимера. В настоящее время существуют две кластерные модели, трактовки для аморфно-кристаллических полимеров, подкрепленные экспериментальными данными, что позволяет проверить с их помощью теоретические расчеты модели [55]. В работах [57, 176] было показано, что в области расстеклования спектры парамагнитного резонанса (ПМР) аморфно-кристаллических полиэтиленов состоят из двух компонент: широкой, в которую дают вклад кристаллиты и остающиеся еще расстеклованными аморфные участки (в рамках модели [55] — кластеры), и узкой — от аморфных участков, охваченных интенсивным микроброуновским движением, т.е. расстеклованных. Отношение площади узкой компоненты спектра к общей его площади (C_m) дает относительную долю расстеклованных участков при каждой температуре (долю так называемой "подвижной фракции" [176]).

Другая трактовка предложена в работах [177, 178], где предполагается, что в аморфно-кристаллических полимерах после образования некоторого количества кристаллитов из сложенных цепей формируются вторичные кристаллиты, имеющие формуцию типа бахромчатой мицеллы (т.е. аналог кластера).

Таким образом, оценив в рамках кластерной модели доли кластеров φ_{kl} и рыхлоупакованной матрицы φ_{pm} , можно сравнить их с экспериментально полученными значениями доли вторичных кристаллитов m_{vk} (метод ДСК [177]) и доли "подвижной фракции" C_m (метод ПМР [176]) соответственно. Выполнить количественную оценку φ_{kl} можно по уравнению (10), а φ_{pm} — из очевидного соотношения [179]:

$$\varphi_{pm} = 1 - \varphi_{kl} - K, \quad (56)$$

где K — степень кристалличности.

Сравнение величин φ_{kl} , рассчитанных по уравнению (10), и m_{vk} , взятым по данным работы [177], показало, что, несмотря на разные марки ПЭВП, использованных для оценки φ_{kl} и m_{vk} , наблюдается хорошее соответствие как абсолютных величин этих параметров, так и тенденции их изменения с температурой. Такое соответствие ожидалось в силу идентичности структуры кластеров [55] и вторичных кристаллитов [177, 178].

Сравнение φ_{pm} и C_m для ПЭНП и ПЭВП показало также хорошее соответствие теоретических и экспериментальных результатов, что позволяет ассоциировать "подвижную фракцию" [57, 176] с рыхлоупакованной матрицей аморфной фазы [55, 68] в полиэтиленах.

Таким образом, в работе [179] получено подтверждение корректности кластерной модели с помощью современных экспериментальных методов ДСК и ПМР.

Коэффициент Пуассона является одной из важнейших характеристик полимеров, во многом определяющей их термодинамические и механические свойства [45, 110]. Естественно предположить тесную взаимосвязь этого параметра со структурой полимеров. Однако в настоящее время корреляций такого рода еще не получено. Тем не менее применение кластерной модели позволило получить аналитическое соотношение структура – коэффициент Пуассона для аморфных стеклообразных полимеров на примере их типичного представителя — полиприлатсульфона [180].

Одним из законов, лежащих в основе классической теории упругости сплошной среды, является эксперимен-

тально установленное соотношение Пуассона, постулирующее эффект поперечных деформаций ε_{\perp} [181]:

$$\varepsilon_{\perp} = \mu \varepsilon_{ii}, \quad (57)$$

где μ — коэффициент Пуассона, ε_{ii} — продольная деформация.

Выполнить оценку величины μ можно из уравнения (40), которое было подтверждено экспериментально [182]. Кроме того, оно является достаточно строгим соотношением, выведенным из уравнения состояния полимеров [110]. Однако это уравнение не отражает связи μ со структурой. Совершенно очевидно, что для получения искомой взаимосвязи необходима точная идентификация структуры полимеров. Как отмечалось выше, области локального порядка (кластеры) можно считать отклонением от идеальной структуры и, следовательно, дефектом. В этой трактовке, используя математический аппарат теории дислокаций, можно записать [129]:

$$\frac{\sigma_t}{\sqrt{3}} = \frac{Eb}{4\pi(1+\mu)} \sqrt{\rho}. \quad (58)$$

Сочетание уравнений (8), (28), (35), (40) и (58) дает следующее выражение для определения μ , исходя только из структурных характеристик полимера [180]:

$$\mu = 0,5 - 2,985 \times 10^{-10} (V_{\text{кл}} l_0)^{1/2}, \quad (59)$$

где $V_{\text{кл}}$ измеряется в м^{-3} , l_0 — в м.

Сравнение теоретически рассчитанной температурной зависимости μ (уравнение (59)) и функций $\mu(T)$, оцененных из уравнения (40) в случае ударных и квазистатических испытаний для полиарилатсульфона (ПАСФ), показало, что μ увеличивается по мере роста T для всех трех серий данных [183]. Максимальное расхождение между теоретическими значениями μ и соответствующей величиной для ударных испытаний не превышает 20 %, а для квазистатического растяжения оно еще меньше — не более 10 %. Таким образом, полученные в работе [180] результаты показали, что расчет коэффициента Пуассона только по структурным параметрам аморфного полимера дает хорошее соответствие с данными, полученными другим методом. Важно отметить, что уравнение (59), используемое для теоретической оценки величины μ , включает только структурные характеристики при отсутствии какого-либо подгоночного параметра.

Метод фотохромных меток получил достаточно широкое распространение для исследования параметров свободного объема в полимерах [184, 185]. Этот метод позволил получить качественно новую информацию о свободном объеме в полимерах и дал возможность сравнения ее с различными теоретическими моделями (например, [186]). В работе [187] было сделано сравнение экспериментальных результатов, полученных указанным методом, с кластерной моделью на примере эпоксиполимеров, отверженных аминами (ЭДА) и ангидридами (ЭАГ), и состаренного отверженного ангидридами эпоксиполимера (ЭАГ_c).

Метод фотохромных меток определяет величину и распределение свободного объема для разных структурных участков сетчатых полимеров: у свободных (свисающих) цепей, между соседними цепями каркаса и у

фрагментов отвердителя (мест спшивания), для чего используются разные метки [184, 185]. Так, в качестве метки для первого из указанных структурных участков в работе [185] при исследовании аналогично использованному в работе [187] эпоксидного олигомера (диглицидилового эфира бисфенола А), отверженного диаминодифенилсульфоном, был использован реакционноспособныйmonoамин p , p' -аминоазобензол (ДАА), для второго — производная p , p' -диаминоазобензола (ДДА), в котором четыре водородных атома амина были замещены этильными группами (tt-ДДА), а для третьего — ДДА, который включается в сетчатый каркас как спивающий агент. В работе [185] для эпоксидных каркасов после точки гелеобразования было обнаружено, что кинетику фотоизомеризации рассмотренных участков можно охарактеризовать в рамках двух процессов с существенно различающимися скоростями (примерно на два порядка). Доля "быстрого" процесса α_s интерпретирована в работе [185] как интегральная площадь под кривой распределения свободного объема для отдельной метки. Подразумевается, что требуется критический размер полости свободного объема вокруг метки для ее фотоизомеризации. Поэтому указанный метод оценивает состояние разных участков структуры эпоксиполимеров, окружающих метку (ее ближайшее окружение [185]).

Радиус полости свободного объема в эпоксиполимерах по данным работы [185] составляет в среднем 6,5 Å. По данным позитронной спектроскопии он несколько меньше [188, 189]. Выполненные в работе [187] оценки показали, что расстояния между центрами кластеров $R_{\text{кл}}$ (уравнение (18)) для рассмотренных эпоксиполимеров варьируются в пределах ~19–31 Å, а размер участка рыхлоупакованной матрицы между двумя соседними кластерами еще меньше. Таким образом, размеры микрополости свободного объема и расстояние до ближайшего кластера сравнимы по величине. Это обстоятельство позволяет считать (согласно терминологии работы [184]) участок рыхлоупакованной матрицы ближайшим окружением находящейся в нем микрополости свободного объема и, следовательно, идентифицировать долю "быстрого" процесса α_s в эпоксиполимерах как долю рыхлоупакованной матрицы φ_{pm} . Еще одним основанием для подобной привязки является пропорциональность φ_{pm} и относительного флуктуационного свободного объема f_c в эпоксиполимерах (см. рис. 9, кривая 2) [135, 172]. И, наконец, отметим еще одно обстоятельство, подтверждающее идентификацию α_s как φ_{pm} . Отмечалось [184, 185], что такие воздействия на полимер, как повышение температуры, пластификация и деформирование приводят к увеличению α_s , а физическое старение — к снижению этого параметра. Точно так же ведет себя и величина φ_{pm} при воздействии на полимер указанных факторов [47, 166, 171].

На рисунке 10 приведены зависимости величин α_s для AA (кривая 1) и tt-ДДА (кривая 2) спищих каркасов по данным работы [185] и φ_{pm} по данным работы [175] от температуры стеклования эпоксиполимеров T_c . Можно видеть, что данные по φ_{pm} ложатся между кривыми 1 и 2, смешаясь по мере увеличения плотности спшивки (или роста T_c) от кривой 1 к кривой 2. Очевидно, что по мере роста T_c (и v_c) число свисающих цепей будет уменьшаться вследствие их спшивки и включения в каркас, соответственно будет снижаться доля обусловленного ими свободного объема и основную роль для доста-

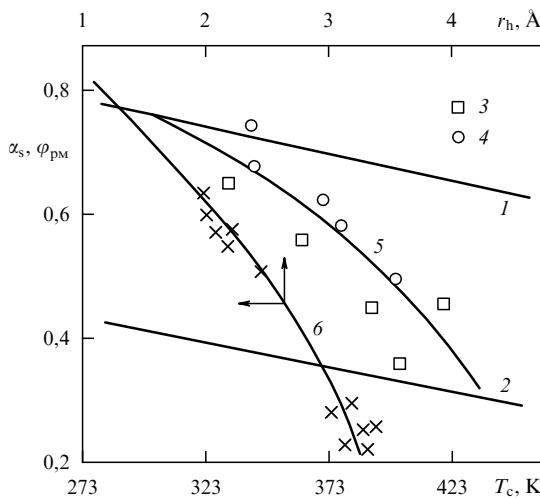


Рис. 10. Зависимости от температуры стеклования T_c "быстрой" фракции α_s для меток AA (1) и tt-DAA (2) и относительной доли рыхлоупакованной матрицы φ_{pm} (3–5), а также φ_{pm} от среднего радиуса полостей свободного объема r_h (6) для эпоксиполимеров. Кривая 5 показывает предполагаемый переход мест доминирующего содержания полостей свободного объема [187].

точно плотно сшитого каркаса (где молекулярная масса может достигать 10^4 г моль⁻¹ [190]) будет играть свободный объем между фрагментами цепей, фиксируемых с обеих сторон узлами химической сшивки. Этот предполагаемый процесс представлен кривой 5 на рис. 10.

В работе [185] была получена зависимость α_s от радиуса микрополости свободного объема r_h , которая имеет смысл кривой распределения. Аналогичная кривая $\varphi_{pm}(r_h)$ приведена на рис. 10 (кривая 6), где величина r_h рассчитана из объема микрополости свободного объема V_h (в предположении, что ее форма сферическая) [110]:

$$V_h = 3 \frac{(1 - \mu)kT_c}{f_c E}, \quad (60)$$

$$f_c \cong 0,017 \frac{1 + \mu}{1 - 2\mu}. \quad (61)$$

В отличие от графика $\alpha_s(r_h)$ [185], приведенный на рис. 10 (кривая 6) график $\varphi_{pm}(r_h)$ имеет несколько иной физический смысл. Поскольку последняя корреляция включает данные для разных эпоксиполимеров, то она указывает на закономерность изменения размера микрополости свободного объема r_h при изменении степени термодинамической неравновесности структуры этих полимеров. Так, увеличение степени локального порядка (уменьшение φ_{pm}) приводит к росту r_h . На рисунке 10 также приведены данные для состаренного при 293 К в течение 1,5 ч эпоксиполимера, отверженного ангидридом. Как и следовало ожидать, наблюдается уменьшение φ_{pm} с одновременным ростом r_h , что говорит о хорошо известном [140] повышении степени термодинамической неравновесности эпоксиполимеров в процессе физического старения.

Таким образом, результаты работы [187] предполагают возможность идентификации "быстрой" фракции α_s по данным метода фотохромных меток как относительной доли рыхлоупакованной матрицы φ_{pm} в рамках кластерной модели, что вполне отвечает физическому смыслу α_s . Данные рисунка 10 показывают, что мерой

термодинамической неравновесности структуры сетчатых полимеров может служить не только относительный флуктуационный свободный объем f_c , трактуемый как параметр беспорядка [135], но и средний размер микрополости свободного объема (r_h или V_h). Отметим, что предложенную трактовку параметра α_s допускали и авторы работы [185], полагая его связанным с высокой сегментальной подвижностью, ассоциируемой с менее плотными областями в твердом полимере.

Перколяционные модели широко используются для описания большого числа физических задач [191], в том числе и для полимеров [192, 193]. Эти модели отличаются простотой и наглядностью [191] и применение их для описания структуры и свойств полимеров позволяет использовать хорошо разработанный математический аппарат этих моделей. Образование при T_c кластерной структуры резко меняет свойства аморфного полимера, придавая ему типичную для твердого тела жесткость [55]. Поэтому можно предположить, что в данном случае T_c является порогом перколяции [194], при котором образуется бесконечный (в пределах образца) кластер. В работе [195] эти процессы были рассмотрены для упомянутых выше эпоксиполимеров ЭДА и ЭАГ.

Как известно [191], критическое поведение мощности P_∞ бесконечного кластера (вероятности для узла принадлежать этому кластеру) при приближении к порогу перколяции x_c описывается скейлинговым соотношением

$$P_\infty \propto (x - x_c)^\beta. \quad (62)$$

В рамках кластерной модели очевидным выбором для P_∞ является относительная доля кластеров φ_{kl} [196], а в качестве x_c , как отмечалось выше, принимается температура стеклования T_c . В этом случае в качестве текущей вероятности x принимается температура испытаний T , и уравнение (62) можно переписать так:

$$\varphi_{kl} \propto (T_c - T)^\beta, \quad (63)$$

где переменна мест T и T_c обусловлена неравенством $T_c > T$. Отметим, что поскольку все испытания рассматриваемых в работе [195] эпоксиполимеров были сделаны при $T = 293$ К, то, по существу, уравнение (63) дает для них зависимость φ_{kl} от T_c . На рисунке 11 приведены зависимости φ_{kl} от $(T_c - T) = \Delta T$ в двойных логарифмических координатах

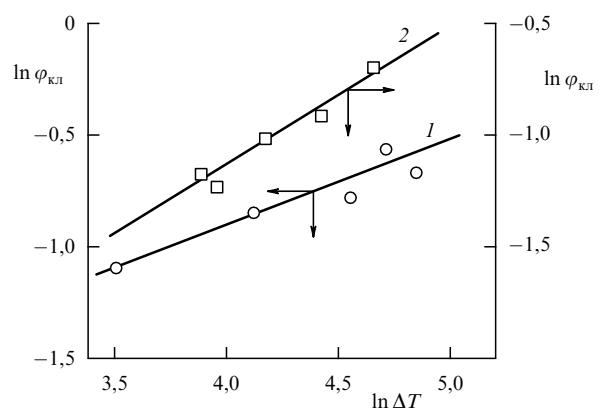


Рис. 11. Зависимости относительной доли кластеров φ_{kl} от разности температур $\Delta T = T_c - T$ в двойных логарифмических координатах для эпоксиполимеров ЭДА (1) и ЭАГ (2) [195].

Таблица 5. Характеристика переколяционных кластеров для эпокси-полимеров [195]

Параметр	Экспериментально определенные показатели для		Теоретически рассчитанные показатели [191]
	ЭДА	ЭАГ	
β	0,36	0,58	0,40
γ	1,28	2,28	1,84

мических координатах для ЭДА и ЭАГ, графики которых линейны, что позволяет рассчитать значение показателя β . Он оказался равным 0,36 для ЭДА и 0,58 для ЭАГ (табл. 5), что достаточно близко к теоретическому "геометрическому" значению $\beta = 0,40$ [191]. Следовательно, кластерная структура рассматриваемых эпокси-полимеров является переколяционным кластером, имеющим порог переколяции T_c . Это означает, что стеклование сетчатых полимеров представляет собой фазовый (неравновесный) переход, а $\varphi_{\text{кл}}$ является параметром порядка, что подтверждает сделанные ранее выводы [80, 107]. Это же обстоятельство предполагает, что для описания структуры эпокси-полимеров могут быть использованы общие закономерности теории протекания [191]. Так, число узлов s конечного кластера зависит от безразмерного отклонения концентрации τ_k от критической ($\{\tau_k = (x - x_c)/x_c\}$ [191]) при $\tau_k \rightarrow 0$ следующим образом:

$$s \propto |\tau_k|^{-\gamma_k}. \quad (64)$$

Для кластерной структуры в качестве s следует принять число сегментов в одном кластере $n_{\text{сег}} = F/2$, а в качестве τ_k — параметр $(T_c - T)/T_c$ [195]. Рассчитанные значения показателя γ даны в табл. 5, откуда следует, что они довольно хорошо согласуются с теоретическим "геометрическим" показателем γ для трехмерного переколяционного кластера [191].

Таким образом, полученные результаты [195] показали, что при температуре стеклования T_c в эпокси-полимерах образуется структура, которая является переколяционным кластером и описывается кластерной моделью. Это обстоятельство предполагает, что стеклование эпокси-полимеров является неравновесным фазовым переходом, а величина $\varphi_{\text{кл}}$ — параметром порядка в строгом физическом смысле этого термина [195].

Сдвиг и крейзование. В настоящее время хорошо известно [197, 198], что в аморфных стеклообразных полимерах двумя основными механизмами пластической деформации являются сдвиг и крейзование. Соотношение этих механизмов контролирует пластичность полимера, как правило, усиление тенденции к крейзованию означает повышение хрупкости полимера, а усиление тенденции к сдвигу повышает его пластичность [199, 200]. Признание этого факта предопределило появление большого числа работ, посвященных исследованию указанных механизмов, их конкуренции и, в частности, использованию зависимости их интенсивности от температуры испытаний.

Дональд и Кремер [201–203] предложили микромеханическую модель крейзования в аморфных полимерах, где вероятность реализации того или иного механизма пластической деформации определяется структурным фактором — плотностью V_3 сетки макромолеку-

лярных захлестов. В рамках этой модели было продемонстрировано, что увеличение V_3 приводит к интенсификации механизма сдвига и соответствующему подавлению механизма крейзования. Кремер [204] предложил следующую формулу для эффективной поверхностной энергии Γ :

$$\Gamma = \gamma_b + \frac{1}{4} d_3 V_3 U_b, \quad (65)$$

где γ_b — ван-дер-ваальсовая поверхностная энергия, d_3 — расстояние между узлами сетки захлестов, U_b — энергия разрыва химической связи основной цепи.

Увеличение V_3 при прочих равных условиях определяет рост Γ , что влечет за собой повышение напряжения фибрillизации и, следовательно, препятствует формированию крейза. Хенки и Крамер [205] показали также, что образование фибрill крейза требует "геометрической потери" захлестов, которая может быть реализована двумя способами: либо разрывом макромолекул, либо проскальзыванием их и последующим выходом из захлестов [206].

Достоинство рассмотренной выше модели Дональда и Крамера [201] состоит в том, что она связывает структуру крейза с таким важным структурным показателем блочного полимера, как плотность сетки макромолекулярных захлестов. Отметим, что и V_3 в качестве структурной характеристики, и крейзование в качестве механизма пластической деформации специфичны для полимерного состояния вещества и поэтому напрашивается взаимосвязь между ними. Предсказательную ценность указанной модели повышают обнаруженные в работах [66, 73] корреляции между параметрами сетки захлестов и молекулярными характеристиками полимеров. Столь же очевидны и ограничения выбранного авторами варианта сетки макромолекулярных захлестов (сетки "захлестов"). Как известно [88, 207], величина V_3 оценивается из результатов механических испытаний полимеров выше T_c и принимается равной полученному таким образом значению (а, значит, и постоянной) во всем интервале температур существования стеклообразного состояния, т.е. при $T \leq T_c$.

Понятно, что сама схема объяснения температурной зависимости механизма крейзования была ограничена выбранной структурной моделью полимера. Предполагается, что "геометрическая потеря" захлестов реализуется при относительно низких (порядка комнатной) температурах разрыва макромолекул, а при более высоких — "распутыванием" (выходом цепи из захлестов). Для объяснения высокотемпературного перехода сдвиг — крейзование Дональд [207] предложил следующую модель, в основу которой положена температурная зависимость напряжений текучести (сдвига) σ_t и крейзования σ_c . Для высокомолекулярного полистирола (ПС) "распутывание" макромолекул затруднено и поэтому напряжение крейзования σ_c снижается с температурой медленнее, чем для низкомолекулярного полимера (см. уравнение (65)). Если предел текучести σ_t выше σ_c , то доминирующим процессом является крейзование, если $\sigma_t < \sigma_c$, то наоборот. Предполагается [207], что σ_t не зависит от молекулярной массы полимера. Поскольку степень вытяжки λ_c фибрill крейза зависит от молекулярной массы M_3 , то для объяснения роста λ_c по мере повышения T была предложена концепция "распутывания" макромолекул по мере увеличения температуры

[208, 209]. Согласно этой концепции при относительно низких температурах коэффициент трения S_0 макромолекул высок и приложенная нагрузка разрывает основную цепь. По мере повышения T величина S_0 уменьшается и нагрузка, позволяющая проскальзывание макромолекулы, становится меньше прочности химической связи, что определяет преимущество первого процесса. Скольжение макромолекул в "трубке" приводит к "распутыванию" или снижению V_z и, следовательно, к снижению σ_c . В рамках этой концепции были объяснены экспериментальные результаты по температурным зависимостям λ_c и Γ [209, 210].

Тем не менее рассмотренная выше концепция вызывает ряд возражений. Некоторые из них представлены ниже:

1. Хорошо известно [211, 212], что напряжение крейзования является функцией температуры и монотонно растет по мере снижения T , увеличиваясь для ПС в три раза по мере уменьшения T от 300 до 100 К [212]. Если "геометрическая потеря" зацеплений уже при комнатной температуре реализуется исключительно механизмом разрыва макромолекул, то причина указанного повышения σ_c неясна.

2. Соотношение и тем более абсолютные величины σ_t и σ_c нельзя принимать в качестве единственного показателя легкой реализации того или иного механизма. Как было показано в работах [98, 103], модификация и сшивка ПЭВП приводят к увеличению интенсивности сдвига в 2–3 раза (что можно легко проследить по размерам "губ сдвига" на поверхностях разрушения образцов), а величина σ_t при этом не снижается, а даже увеличивается на 5–10 %. Одновременно отмечалось полное подавление крейзования [98].

3. Определенное сомнение вызывает постулируемая Дональдом [207] независимость σ_t от молекулярной массы полимера [213].

4. Скольжение макромолекулы в "трубке" под действием нагрузки и как следствие выход ее из зацепления вряд ли можно рассматривать как односторонний процесс. Для этого явления была предложена умозрительная трехстадийная модель: сначала устанавливается локальное равновесие без проскальзывания, затем происходит вытягивание цепи и, наконец, возврат к конфигурации статистического клубка микроброуновским движением. Указанные три стадии были предложены для полимерного расплава. Для стеклообразного полимера Дональд [207] рассматривает только первые две стадии и отсутствие третьей в силу появления вытянутой цепи. Однако не следует забывать, что речь идет об активной зоне на межфазной границе полимер–крайз, где может иметь место повышенная молекулярная подвижность в силу близости свободной поверхности и/или механического расщепления полимера [89]. Заметим также, что образование макромолекулярных зацеплений в процессе "заливания" полимеров вследствие диффузии хорошо известно даже в напряженном состоянии [214, 215].

5. Оценка температурной зависимости σ_c для ПС в условиях ударного нагружения показала [216] снижение этого параметра от 25 до 18 МПа по мере роста T в интервале 193–252 К. К тому же при $T \approx 313$ К наблюдался максимум σ_c , соответствующий β -переходу ПС [217]. Бергер и Крамер [208] оценили время "распутывания" макромолекул τ_p и получили значения $\sim 10^2$ – 10^3 с. Время деформирования образца ПС в ударных

испытаниях на 5–6 порядков ниже, что делает процесс "распутывания" маловероятным. Тем не менее энергия образования крейзов в интервале температур 313–353 К для ПС значительно ниже, чем при $T < 353$ К [216].

6. Наконец, основной причиной предложения альтернативной трактовки температурной зависимости механизмов крейзования и сдвига является несоответствие результатов Камбура и др. [218–220] модели Дональда [207]. Авторы работ [218–220] получили эмпирические линейные корреляции между параметрами процесса крейзования (деформацией крейзования ε_c , наибольшим главным напряжением σ_{yy} , гидростатическим растяжением P_p) и основными характеристиками блочных полимеров (T_c и плотность энергии когезии W_k), а также σ_t и E , которые имеют вид

$$\varepsilon_c \propto \frac{W_k(T_c - T)}{E}, \quad (66)$$

$$\varepsilon_c \propto \frac{W_k(T_c - T)}{\sigma_t}, \quad (67)$$

$$\sigma_{yy} \propto W_k(T_c - T), \quad (68)$$

$$P_p \propto W_k(T_c - T). \quad (69)$$

Обращаем внимание на аналогию уравнения (63) и соотношений (66)–(69), которая дает дополнительные доводы в пользу предложенной ниже альтернативной трактовки.

В настоящее время хорошо известны корреляции между E и W_k [221, 222], E и σ_t [223], W_k и T_c [224]. Поэтому в первом приближении соотношения (66)–(69) отражают зависимость ε_c (или σ_{yy} и P_p) от разности температур $\Delta T = T_c - T$ или, иначе говоря, от степени приближения температуры испытания к T_c . Для подтверждения этой аппроксимации на рис. 12 (кривые 1, 2) приведены корреляции $\varepsilon_c = f(\Delta T)$ и $P_p = f(\Delta T)$, построенные по данным работ [219, 220] соответственно. Хотя эти графики и обнаружили больший раз-

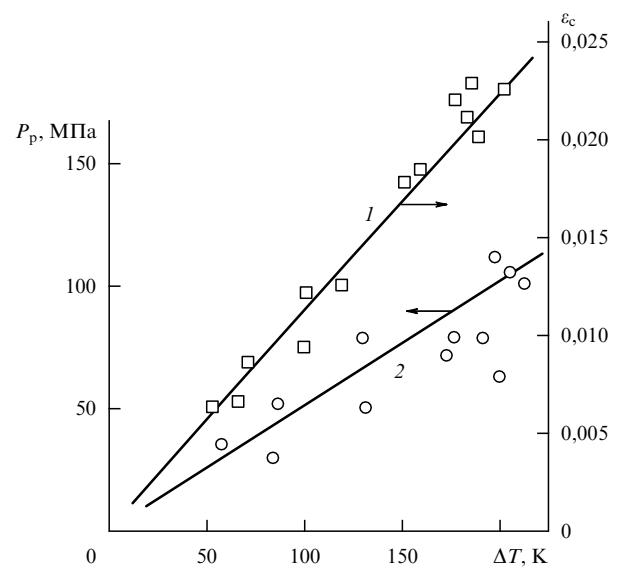


Рис. 12. Зависимость деформации крейзования ε_c (1) и гидростатического растяжения P_p (2) от разности температур $\Delta T = T_c - T$ по данным работ [219, 220].

брос, чем корреляции (66) и (69), тем не менее, тенденция увеличения ε_c и P_p по мере роста ΔT очевидна. Причины же увеличения разброса данных лежат в отклонении результатов от прямой линии в корреляциях $E = f(W_k)$ и $T_c = f(W_k)$, физические основы которого детально рассмотрены в работах [221, 222, 224]. Совершенно очевидно, что увеличение параметров ε_c , σ_{yy} и P_p означает прогрессирующую трудность реализации крейзования и столь же очевидно, что при одинаковых значениях ΔT все полимеры должны иметь равную вероятность образования крейзов. В рамках модели [201–203] это условие должно означать равные величины V_3 . Однако как уже отмечалось выше, сетка "захлестов" во всем интервале температур существования стеклообразного состояния "заморожена", т.е. величина V_3 постоянна. Это несоответствие решается согласно работам [207–210] с введением проскальзываивания цепей и выходом их из зацепления по мере роста T .

Пластическая деформация. Рассмотрим альтернативную трактовку температурной зависимости механизма пластической деформации, основанную на представлениях кластерной модели. Как известно [225], предельная степень вытяжки полимеров λ (равно как и величина λ_c для фибрill крейзов или λ_{3D} для зон деформации (3Д) [226]) определяется длиной участка макромолекулы l_3 между узлами сетки макромолекулярных зацеплений. Качественно это соотношение постулирует, что увеличение M_3 приводит к росту λ . Величину деформации ε в крейзах или зонах деформации можно определить так [227]:

$$\varepsilon = \ln \left(\frac{r_p + \delta_c}{r_p - \delta_c} \right), \quad (70)$$

где r_p и δ_c — длина и раскрытие крейза (или 3Д) соответственно.

Величина λ определяется из следующего простого соотношения [228]:

$$\lambda = 1 + \varepsilon. \quad (71)$$

Пламмер и Дональд [209] измерили в ПК величины степени вытяжки λ_c и λ_{3D} для крейзов и зон деформации соответственно. Величина λ_c начинает резко увеличиваться при $T \cong 383$ К, а величина λ_{3D} остается приблизительно постоянной. Теоретическую оценку максимальной степени вытяжки в крейзе (λ_c) и в зоне деформации (λ_{3D}) можно сделать из соотношения, предложенного Дональдом и Крамером [201, 202]:

$$\lambda_c \text{ (или } \lambda_{3D}) = \frac{l_3}{R_{kl}}. \quad (72)$$

В рамках кластерной модели величина l_3 легко определяется из известных значений M_{kl} по соотношению между молекулярной массой и объемом цепи [229] и площади поперечного сечения макромолекулы [230]. Величина R_{kl} определяется по уравнению (18). Результаты выполненного таким образом расчета λ_c и λ_{3D} для ПК сравнивались с экспериментальными данными Пламмер и Дональдом [209]. В области крейзования для ПК начало этой области соответствует T'_c . Рассчитанные и экспериментальные значения λ_c превосходно соглашаются, что довольно неожиданно с учетом того факта, что результаты получены в разных лабораториях и на

разных марках ПК. В области реализации зоны деформации ($T \leq 343$ К) величины λ_{3D} достаточно хорошо согласуются и по ходу температурной зависимости, и по абсолютным величинам (расхождение не превышает 15%). Но наиболее интересен результат сравнения теории и эксперимента в переходной области от зоны деформации к крейзам (333–373 К), из которого следует, что необходимое для указанного перехода уменьшение плотности сетки макромолекулярных зацеплений и, следовательно, увеличение λ определяется единственно термофлуктуационным спадом кластеров по мере роста T [229].

Молекулярная ориентация. Исследованию свойств ориентированных полимеров всегда уделялось большое внимание [231] в силу большого прикладного значения получаемых этим способом материалов. Однако очевидное преимущество в этом отношении имели аморфно-кристаллические полимеры по сравнению с аморфными. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что первые ориентируются гораздо легче, приводя к более высоким степеням вытяжки и, соответственно, к лучшим свойствам. Причина этого кроется в различиях надмолекулярных структур указанных классов полимеров. Тем не менее исследование свойств ориентированных аморфных полимеров также проводилось достаточно интенсивно. Кроме практических аспектов, одной из причин этих исследований является возможность получить соотношение "степень ориентации – свойства" на примере более простой структуры аморфных полимеров из-за отсутствия в них кристалличности. Для описания молекулярной ориентации обычно используются две деформационные схемы — так называемые "аффинная" и "псевдо-аффинная" схемы, подробное описание которых и возможности их использования для реальных полимеров даны в ряде работ (например, [232, 233]). Однако выяснилось, что поведение реальных ориентированных полимеров во многом не соответствует этим схемам, что и послужило основанием для разработки большого числа их модификаций [232, 233]. Основным положением во всех этих модифицированных и немодифицированных схемах является наличие каркаса молекулярных зацеплений [234, 235]. Поэтому напомним три важные для дальнейшего изложения особенности кластерной сетки зацеплений по сравнению с сеткой захлестов.

1. Узлы кластерной сетки имеют конечный, четко определенный размер, равный длине статистического сегмента полимера [166].

2. Плотность V_{kl} кластерной сетки является функцией температуры, снижаясь по мере роста T и при T_c кластерная сетка окончательно распадается. При $T \leq T_c$ увеличение V_{kl} по мере снижения T существенно замедляется.

3. Плотность V_{kl} примерно на порядок превышает соответствующую величину для каркаса макромолекулярных захлестов.

Отметим, что влияние областей локального порядка, каковыми являются кластеры, на ориентационное поведение аморфных полимеров отмечалось ранее [236, 237]. Тщательной проверкой результатов работ [232–238] был выявлен ряд особенностей поведения ориентированных полимеров, которые не укладываются в рамки версии каркаса макромолекулярных захлестов, что не допускает прямого применения двух рассмотренных выше деформационных схем. Таковыми особенностями являются:

1) качественное различие зависимости молекулярной ориентации выше и ниже T_c от степени вытяжки λ ;

2) для ПММА ниже $T \cong 50^\circ\text{C}$ величина $V_{\text{кл}}$ практически не изменяется;

3) выше T_c изменение силы усадки предполагает наличие постоянного "остаточного" каркаса;

4) предполагается, что для описания молекулярной ориентации достаточно одного механизма, предусматривающего изменение плотности зацеплений с температурой и деформацией;

5) предполагается [232], что в ПЭТФ ориентация связана с микрокристаллитами, размеры которых равны или меньше длины волны света в бриллюэновском рассеянии;

6) малые величины $n_{\text{ст}}$ (число статистических сегментов между узлами зацеплений), что определяет высокие значения плотности каркаса.

Как уже упоминалось выше, все рассмотренные несоответствия привели к появлению ряда модифицированных деформационных схем, одну из которых можно описать соотношением [234]

$$\Delta n = CV_0 \alpha_{\text{п}} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \exp(-k_p \lambda), \quad (73)$$

где Δn — разность хода в измерениях двупреломления, характеризующая степень молекулярной ориентации, V_0 — плотность молекулярного каркаса, $\alpha_{\text{п}}$ — разность поляризумостей статистического сегмента параллельно и перпендикулярно его оси, k_p — показатель, характеризующий степень разрушения узлов молекулярного каркаса в ходе вытяжки. Постоянная C определяется так [235]:

$$C = \frac{2\pi}{45} \frac{(n_{\text{cp}}^2 + 2)^2}{n_{\text{cp}}}, \quad (74)$$

где n_{cp} — средний коэффициент преломления.

Ботто, Даккетт и Уорд [233] отметили, что уравнение (73) хорошо описывает экспериментальные данные при $T < T_c$, но дает плохое соответствие при $T > T_c$. Они предложили следующую модификацию уравнения (73):

$$\Delta n = \alpha_{\text{п}} C \left\{ V_{\text{п}} + V_{\text{вр}} \exp[-k_p(\lambda - 1)] \right\} (\lambda^2 - \lambda^{-1}), \quad (75)$$

которая предполагает наличие двух каркасов молекулярных зацеплений — постоянного и "временного", имеющие плотности $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{вр}}$ соответственно.

Хотя применение уравнения (75) для описания экспериментальных данных для ПММА и было успешным (и при $T < T_c$, и при $T > T_c$) [233], но необходимо отметить, что

1) величины $V_{\text{п}}$, $V_{\text{вр}}$ и k_p были получены подгонкой к экспериментальным данным и отсутствие независимых способов оценки $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{вр}}$ существенно снижает ценность уравнения (75);

2) величины $V_{\text{вр}}$ оказались на порядок выше, чем $V_{\text{п}}$ сетки "захлестов".

Несколько нам известно, вариант обусловленного электростатическими взаимодействиями каркаса [234] нигде больше не использовался, хотя трудно предположить отсутствие влияния макромолекулярного каркаса с такой плотностью на другие свойства полимеров. Гораздо более естественной представляется трактовка двух макромолекулярных каркасов в рамках кластерной

модели. В этом случае $V_{\text{п}} \cong V_3$ и $V_{\text{вр}} \cong V_{\text{кл}}$. Тогда плотность макромолекулярного каркаса равна $V_{\text{кл}} + V_3$ при $T < T_c$ и V_3 при $T > T_c$. Нетрудно видеть, что предлагаемая трактовка устраняет все расхождения поведения молекулярной ориентации, которые были указаны выше.

Сравнение плотностей макромолекулярных каркасов, полученных совмещением с экспериментальными результатами [233, 235] и независимым методом [152], представлены в табл. 6, из которой видно, что величины V_0 ($V_{\text{вр}}$), полученные в работах [233, 235], различаются почти в два раза, что говорит об их подгоночном характере. В то же время величины $V_{\text{п}}$ работы [233] и V_3 , а также $V_{\text{вр}}$ и $V_{\text{кл}}$ попарно хорошо согласуются друг с другом. Таким образом, в настоящей трактовке, по существу, использована предложенная в работе [233] модель двух каркасов, а различием является точная физическая идентификация и независимое определение плотностей этих каркасов в нашем предложении.

Таблица 6. Структурные параметры ПММА, используемые при расчете по (73) и (75)

T, K	Работа [235]		Работа [233]		Работа [152]			
	V_0	k_p	$V_{\text{п}}$	$V_{\text{вр}}$	k_p	$V_{\text{кл}}$	$V_{\text{кл}} + V_3$	k_p
303–323	15,1	1,42	—	—	—	9,23	9,7	2,0
363	8,4	1,22	0,38	4,70	0,89	3,83	4,3	2,0
373	6,4	1,18	—	—	—	1,33	1,8	1,3
390	2,4	0,58	—	—	—	—	0,47	—
408	—	—	0,31	9,31	0,61	—	0,47	—

Примечание: размерность величин V_0 , $V_{\text{п}}$, $V_{\text{вр}}$, $V_{\text{кл}}$ и $(V_{\text{кл}} + V_3)$ — в 10^{26} м^{-3} .

На рисунке 13 (кривая 1) приведено сравнение рассчитанных по уравнению (75) и экспериментальных [233] значений $|\Delta n|$ как функции λ для ПММА. Поскольку экспериментальные данные получены при 408 К, т.е. при $T > T_c$ ($T_c = 378$ К для ПММА [235]), то расчет был

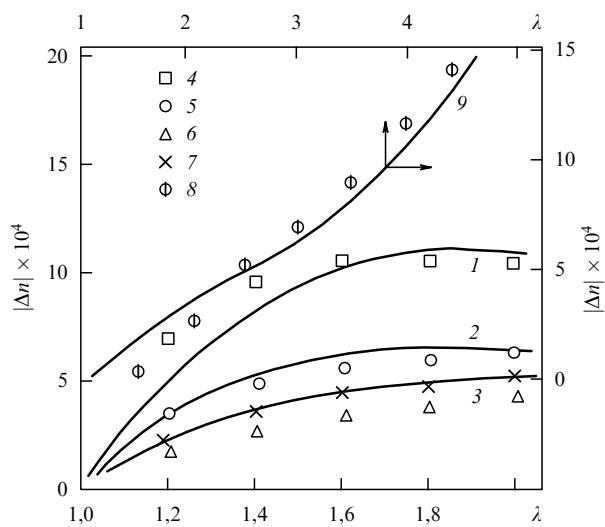


Рис. 13. Зависимости двупреломления $|\Delta n|$ от макроскопической степени вытяжки λ при $T = 303$ К (1, 4), 363 К (2, 5), 373 К (3, 6, 7) и 408 К (8, 9) для ПММА: 1–3 — экспериментальные данные [235]; 4–6 — расчет по уравнению (75) с $k = 2,0$; 7 — расчет по уравнению (75) с $k = 1,3$ для $T = 373$ К, 8 — экспериментальные данные, 9 — расчет по уравнению (75).

проводен при $V_{\text{п}} = V_3$, $V_{\text{вр}} = V_{\text{кл}} = 0$ и $k_p = 0$. Как можно видеть, получено достаточно хорошее соответствие теории и эксперимента.

На рисунке 13 (кривые 2–9) приведено также сравнение экспериментальных [235] и рассчитанных по уравнению (75) зависимостей $|\Delta n|(\lambda)$ для образцов, вытянутых при 303, 363 и 373 К. Поскольку в этом случае ориентация ПММА проводилась при $T < T_c$, то расчет выполнен при $V_{\text{п}} = V_3$, $V_{\text{вр}} = V_{\text{кл}}$ и $k_p = 2.0$. Вновь наблюдается хорошее соответствие теории и эксперимента, а некоторое уменьшение расчетных величин $|\Delta n|$ относительно экспериментальных по мере роста температуры вытяжки легко устраниется уменьшением k_p . Это продемонстрировано для кривой $|\Delta n|(\lambda)$ при $T = 373$ К выбором $k_p = 1.3$. Следовательно, приведенные выше результаты показывают, что параметры кластерной сетки зацеплений, определенные независимым способом, позволяют достаточно точно описать экспериментальные данные по молекулярной ориентации ПММА.

В качестве итога настоящего раздела следует отметить, что кластерная модель обнаружила соответствие с достаточно большим объемом полученных разными методами экспериментальных данных. Важным обстоятельством является то, что трактовка в рамках кластерной модели носит количественный характер и не требует каких-либо подгоночных параметров.

5. Локальный порядок и процессы, протекающие в стеклообразных полимерах

Ниже будет продемонстрировано применение кластерной модели для описания различных процессов, протекающих в полимерах при том или ином воздействии на них, и основных параметров, контролирующих эти процессы. Это описание вновь будет носить количественный характер. Следует заметить, что применение кластерной модели зачастую позволяет дать тому или иному процессу (например, текучести) новую фундаментальную трактовку. Ввиду большого объема излагаемого материала и для удобства чтения в нем будут выделены подразделы.

Упругость. Впервые описание модуля упругости E в рамках кластерной модели было дано в [91]. На рисунке 14а показана зависимость E от величины $V_{\text{кл}}$ для полиарилатсульфона (ПАСФ). Такая корреляция легко объясняется в рамках обсуждаемой модели: увеличение $V_{\text{кл}}$ означает увеличение числа плотноупакованных сегментов и соответствующее усиление межмолекулярного взаимодействия между ними, что обуславливает рост E [222].

Очень интересным представляется тот факт, что показанная на рис. 14а связь между E и $V_{\text{кл}}$ делится на два параллельных участка. T_c для ПАСФ равна ~ 475 К [229] и, следовательно, $T_c' \cong 425$ К. Таким образом, кривая 2 (рис. 14а), соответствующая интервалам температур $T < T_c'$, показывает, что величина E в этом интервале состоит из двух компонент: модуля, отвечающего плотноупакованному полимеру (кластерам) и пропорциональному $V_{\text{кл}}$, и модуля рыхлоупакованной матрицы при $V_{\text{кл}} \cong 0$, который приблизительно постоянен. При 443 К (т.е. при $T > T_c'$) рыхлоупакованная матрица расстекловывается, ее модуль в масштабе рис. 14а снижается до нуля, и вся жесткость полимера определяется только сеткой кластеров. Отметим, что в

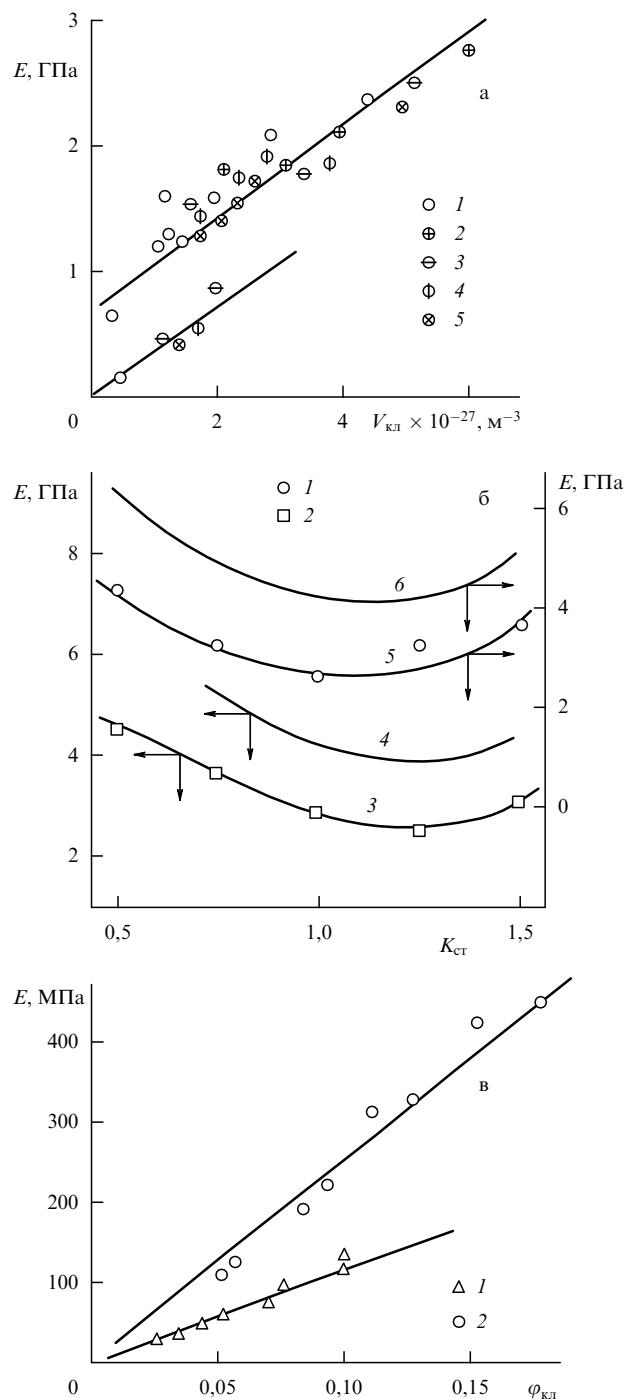


Рис. 14. Зависимости модуля упругости E : (а) от плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений для пленок ПАСФ, отлитых из раствора в тетрахлорэтане (1), тетрагидрофталате (2), хлороформе (3), диметилформамиде (4) и хлористом метилене (5) [91]; (б) от отношения отвердитель/олигомер K_{ct} для эпоксидополимера, отверженного амином при давлениях 0,1 МПа (3, 4) и 200 МПа (5, 6). Кривые 3, 5 — расчет по уравнению (78) с использованием f'_c ; кривые 4, 6 — с использованием f_c [175], 1, 2 — экспериментальные величины; (в) от относительной доли кластеров $\varphi_{\text{кл}}$ для ПЭНП (1) и ПЭВП (2).

рамках теории высокогоэластичности модуль упругости E пропорционален $V_{\text{кл}}$ [58], что с точностью до константы справедливо и для ПАСФ во всем интервале использованных температур испытаний [91].

Как известно [57], процессы деформирования аморфных стеклообразных полимеров, являющихся по своему

строению промежуточными между жидкостями и твердыми телами, удовлетворительно описываются как молекулярно-кинетической (жидкостной), так и твердо-тканевыми моделями. Установить количественную взаимосвязь между ними можно на примере кинетической теории флуктуационного свободного объема [110], которая относится к первому типу моделей, и кластерной модели, относящейся ко второму типу. Взаимосвязь этих концепций продемонстрирована в предыдущем разделе, а в работе [152] на их основе было дано описание температурной зависимости модуля сдвига G на примере двух аморфных стеклообразных полимеров: ПК и ПАр. Указанная зависимость может быть легко получена сочетанием уравнений (8), (40), (48), (51) и (61) в таком виде:

$$G = \frac{4\pi(1-\mu)T_c k \ln(1/f_c)}{b^2 l_0 C_\infty \ln(r/r_0)}. \quad (76)$$

Для одного и того же полимера параметры T_c , k , b , l_0 и C_∞ являются константами и, следовательно, экспериментально наблюдаемое изменение G с температурой полностью обусловлено температурными зависимостями μ и f_c . Уравнение (76) показательно в том плане, что оно наглядно демонстрирует необходимость вариации μ и f_c (связанных между собой соотношением (61)) с температурой и что постоянство этих параметров ниже T_c , часто постулируемое как "замороженная" структура, является слишком грубой аппроксимацией [32].

Результаты оценки температурной зависимости модуля сдвига G согласно уравнению (76) для ПК и ПАр показывают, что небольшие по абсолютной величине изменения μ и f_c могут существенно повлиять на механическое поведение полимеров [152].

Специфика соотношения структура – модуль упругости для сетчатых полимеров была рассмотрена в работе [175] с учетом отмеченного выше наблюдения о разделении флуктуационного свободного объема эпоксидополимеров на две компоненты — f_c^g , обусловленной наличием узлов химической сшивки, и f_c' , обусловленной распадом кластеров, т.е. собственно флуктуационную компоненту ($f_c = f_c^g + f_c'$) [135, 172]. В работе [110] предполагается следующая взаимосвязь между микротвердостью H_μ и E :

$$\frac{H_\mu}{E} = \frac{1-2\mu}{6(1+\mu)}. \quad (77)$$

Хотя формулы (40) и (77) внешне идентичны, они дают неодинаковые значения H_μ и σ_t , поскольку входящие в них величины μ различны для разных областей деформирования полимера. Из уравнений (61) и (77) следует

$$E \cong 35,3 f_c H_\mu. \quad (78)$$

Это соотношение в работе [175] использовано для получения расчетных зависимостей E от отношения олигомер: отвердитель K_{ct} . Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей $E(K_{ct})$ для эпоксидополимера, отверженного аминами при разных давлениях, показало симбатность этих зависимостей (рис. 146). При этом использование в расчетах E по формуле (78) значения f_c' дает лучшее количественное соответствие, чем в случае f_c . Аналогичные результаты получены для эпоксидополимеров, отверженных ангидридами.

Данные, представленные на рис. 146, позволяют объяснить причины лучшей корреляционной связи между величинами E и V_{kl} , чем между E и v_c в случае эпоксидополимеров [175]. По-видимому, в области упругого деформирования механические свойства эпоксидополимеров определяет не весь свободный объем, а только та его часть, которая связана с ассоциацией (диссоциацией) сегментов в кластеры. Следует отметить, что на разных стадиях деформирования свойства полимеров контролируются разными структурными областями. Так, в интервалах упругости (E) и локальной пластичности (H_μ) работает главным образом рыхлоупакованная матрица (f_c'), а при макроскопической текучести (σ_t) кроме нее, и области химических сшивок — матрица ($f_c = f_c' + f_c^g$). Этим и объясняются разные значения σ_t и H_μ , получаемые из уравнений (40) и (77), несмотря на внешнее сходство последних [175].

Существует ряд концепций для объяснения соотношения между структурой и модулем упругости для аморфно-кристаллических полимеров — полиэтиленов низкой плотности (ПЭНП) и высокой плотности (ПЭВП). Одна из них [239] предполагает, что эти полимеры являются двухфазным композитом, состоящим из чередующихся кристаллических и аморфных областей. Поэтому величина E , в основном, определяется высоким модулем упругости кристаллической фазы. Поскольку кристаллическая фаза является более жесткой, то большая часть деформации, сопровождающей деформирование объемного образца, должна быть реализована в аморфных прослойках. Кроме того, в общем случае полимерные молекулы будут проходить и через кристаллические, и через аморфные области, вследствие чего кристаллиты действуют аналогично сшивкам, предотвращая проскальзывание макромолекул друг относительно друга. Таким образом, легко находятся параллели в структурной организации аморфно-кристаллических полимеров и эластомерных каркасов. Серьезным возражением против такого представления является тот факт, что рассчитанные модули значительно меньше экспериментально наблюдавшихся значений. Кригбаум и др. [240] модифицировали этот подход. Они полагают, что образование кристаллитов приводит к значительному натяжению оставшихся аморфных цепей. Таким образом, наблюдаемое при кристаллизации большое увеличение модуля обусловлено тем фактом, что цепи каркаса почти полностью вытянуты даже в отсутствие внешней нагрузки. Манделькерн и др. [241, 242] исследовали различные полиэтилены и показали, что кристаллическость не может адекватно объяснить величину модуля упругости аморфно-кристаллических полимеров. Концепции [240–242] предполагают, что таким каркасом является молекулярная структура аморфных областей. Следовательно, кристаллическость изменяет состояние аморфных прослоек, которое, в свою очередь, приводит к вариации величины E .

Пахомов и др. [243] предложили подход, согласно которому величина E аморфно-кристаллических полимеров полностью определяется их конформационным состоянием, а именно, концентрацией трансконформаций. В работе [244] указанные концентрации были сравнены с кластерной моделью для ПЭНП и ПЭВП.

Вариации модуля упругости ПЭНП и ПЭВП как функции параметра $1/(1-k)$, где k — степень кристаллическости, хорошо согласуются с теоретическими резуль-

татами Кригбаума и др. [240]. Некоторые расхождения, вероятно, обусловлены тем, что не была учтена вариация размеров кристаллитов с температурой [239]. Тем не менее наблюдаемое соответствие подтверждает корректность модели [240].

Сравнение экспериментальных и рассчитанных в рамках теории каучуковой эластичности (уравнение (2)) величин E показало, что первые примерно в 30–150 раз больше вторых [244]. В соответствии с моделью [240], это означает, что указанное увеличение в $N_{\text{ув}}$ раз обусловлено натяжением макромолекулярных цепей в аморфных областях при кристаллизации полиэтиленов.

Отметим, что температурные зависимости увеличения $N_{\text{ув}}$ и объемной кристалличности k [192] очень похожи. Как и ожидалось из вышеупомянутых соображений, наблюдается достаточно хорошее соответствие между этими параметрами. Танабэ и др. [109] недавно опубликовали анализ малоугловых рентгенодифрактограмм, который указывает на большие изменения толщины кристаллических и аморфных областей в полиэтилене с изменением температуры. Они обнаружили, что толщина аморфных прослоек изменяется от 30 Å при комнатной температуре до 150–200 Å около температуры плавления. В свою очередь, это означает уменьшение натяжения аморфных цепей по мере роста температуры.

Как отмечалось выше, относительная доля кластеров $\varphi_{\text{кл}}$ служит характеристикой степени локального порядка аморфного состояния полимера [68]. Соотношение $E = f(\varphi_{\text{кл}})$ для ПЭНП и ПЭВП показано на рис. 14в. Из него видно, что зависимости линейны и экстраполируются к величине $E = 0$ при $\varphi_{\text{кл}} = 0$, несмотря на наличие кристаллической фазы. В [245] были сообщены максимальные значения E для неориентированных полиэтиленов как функция их плотности при 1,45 МГц, т.е. для случая, когда вязкоупругим вкладом в E можно пренебречь. Эти значения E хорошо согласуются с экспериментальными значениями E при $\varphi_{\text{кл}} = 1,0$ из рис. 14в ($E = 1,3$ и $1,1$ ГПа для ПЭНП; $2,8$ и $2,6$ ГПа для ПЭВП). Представленные выше результаты указывают, что величина E для неориентированных полиэтиленов контролируется состоянием некристаллических областей, которое, в свою очередь, контролируется кристаллической морфологией [240–242].

В работе [244] была рассчитана концентрация C_t трансконформаций в ПЭНП и ПЭВП с использованием методики [243]. Как и ожидалось, величина C_t уменьшается по мере повышения температуры [244]. Изложенные результаты позволяют утверждать, что модуль упругости полиэтиленов контролируется жесткостью некристаллических областей. Это свойство определяется кристаллической морфологией, изменяющей топологические и конформационные характеристики аморфных цепей по сравнению с характеристиками макромолекул в гипотетическом полностью аморфном полиэтилене.

Текущесть. Процесс текучести аморфных стеклообразных полимеров часто рассматривается как механическое расстеклование их [89]. Однако если рассмотреть типичную диаграмму напряжение–деформация (σ – ϵ) для таких полимеров, то можно видеть, что за пределом текучести σ_t напряжение плато вынужденной высокоеэластичности σ_v практически равно σ_t , т.е. имеет величину порядка нескольких десятков МПа, тогда как для расстек-

лованного полимера эта величина, по крайней мере, на порядок ниже. К тому же σ_v является функцией температуры испытаний T , тогда как для расстеклованного полимера такая зависимость должна быть гораздо более слабой и, главное, имеет противоположную тенденцию (σ_v повышается по мере роста T). Это несоответствие легко разрешается в рамках кластерной модели, где предполагается, что течение ассоциируется с расстекловыванием только рыхлоупакованной матрицы [129]. Отметим, что в модели [129, 246] число плотноупакованных сегментов в кластерах на единицу объема полимера принимается равным плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений, определяемой по параметрам именно плато вынужденной высокоеэластичности, на протяжении которого $V_{\text{кл}}$ остается постоянной. В такой трактовке вынужденная высокоеэластичность (холодное течение) полимера ассоциируется с деформированием расстеклованной рыхлоупакованной матрицы, в которой "плывут" кластеры. Однако термическое расстекловывание рыхлоупакованной матрицы происходит при температуре T_c' , которая примерно на 50 К ниже T_c [60]. Поэтому следовало бы ожидать, что в интервале температур $T_c' - T_c$ аморфный полимер будет течь (деформироваться) при приложении очень низкого напряжения (порядка одного МПа). Тем не менее этого не происходит. Поэтому следует предположить, что расстекловование рыхлоупакованной матрицы является следствием, а не критерием реализации процесса текучести. К тому же известно [147], что процесс текучести реализуется в плотноупакованных областях аморфного полимера, а именно, в кластерах [128]. Исходя из этого, можно полагать, что достаточным условием текучести полимеров будет потеря устойчивости областями локального порядка, после чего процесс деформирования протекает без повышения напряжения σ (по крайней мере,名义ально), в отличие от деформирования до предела текучести, где наблюдается монотонный рост σ .

Используя предложенную в работе [247] модель, можно продемонстрировать, что кластеры теряют свою устойчивость тогда, когда напряжение в полимере достигает макроскопического предела текучести σ_t . Поскольку кластеры постулированы как набор плотноупакованных коллинеарных сегментов и следует ожидать произвольной ориентации осей кластеров относительно приложенного напряжения σ , то, значит, их можно моделировать как "наклонные пластины" (НП) [247]. Для НП справедливо следующее выражение:

$$\tau_t < \tau_{\text{пп}} = 24G_{\text{кл}}\varepsilon_0 \frac{1 + \mu_2}{2 - \mu_2}, \quad (79)$$

где τ_t — напряжение сдвига в точке текучести, $\tau_{\text{пп}}$ — напряжение сдвига в НП (кластере), $G_{\text{кл}}$ — модуль сдвига, обусловленный наличием кластеров, определяемый из графиков, подобных рис. 14а, т.е. $G = f(V_{\text{кл}})$, ε_0 — собственная деформация НП, μ_2 — коэффициент Пуассона для кластеров.

Между σ_t и τ_t существует простое соотношение [36]:

$$\tau_t = \frac{\sigma_t}{\sqrt{3}}. \quad (80)$$

Поскольку уравнение (79) характеризует пластические деформации кластеров, то можно принять $\mu_2 = 0,5$. Далее, полагая $\tau_t = \tau_{\text{пп}}$, получим выражение для минимальной (с учетом неравенства с левой стороны урав-

нения (79)) собственной деформации ε_0^{\min} :

$$\varepsilon_0^{\min} = \frac{\tau_t}{\sqrt{24} G_{\text{кл}}} . \quad (81)$$

Условие устойчивости для кластеров (НП) имеет вид [247]

$$q = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\varepsilon_0}{\tau_t} \left[\left| 1 + \frac{\varepsilon'_0}{\varepsilon_0} \right| - \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{\tau_t}{G_{\text{кл}} \varepsilon_0 (1 + \mu_2)} \right] , \quad (82)$$

где q — параметр, характеризующий пластическую деформацию, ε'_0 — собственная деформация рыхлоупакованной матрицы.

Нарушение устойчивости кластеров происходит при выполнении неравенства:

$$q \leq 0 . \quad (83)$$

Сравнение соотношений (82) и (83) дает следующий критерий неустойчивости для НП (кластеров):

$$\left| 1 + \frac{\varepsilon'_0}{\varepsilon_0} \right| = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{\tau_t}{G_{\text{кл}} \varepsilon_0 (1 + \mu_2)} , \quad (84)$$

откуда можно определить теоретическую величину напряжения $\sigma_t (\sigma_t^t)$, при достижении которого выполняется критерий (83).

Чтобы выполнить количественные оценки, необходимо сделать два упрощающих допущения [246]. Во-первых, для НП выполняется условие [247]:

$$0 \leq \sin^2 \theta_n \frac{\varepsilon'_0}{\varepsilon_0} \leq 1 , \quad (85)$$

где θ_n — угол между нормалью к НП и главной осью собственной деформации.

Поскольку для произвольно ориентированных НП (кластеров) $\sin^2 \theta_n = 0,5$, то для выполнения условия (85) достаточно принять $\varepsilon'_0 / \varepsilon_0 = 1$. Во-вторых, уравнение (81) дает минимальное значение ε_0 и для удобства расчетов величины τ_t и $G_{\text{кл}}$ были заменены на σ_t и E соответственно. Величина E больше модуля упругости $E_{\text{кл}}$, обусловленного наличием кластеров, как следует из рис. 14а, и поэтому для компенсации двух указанных эффектов удвоим деформацию ε_0 , оцениваемую по уравнению (81). Окончательно получим [246]:

$$\varepsilon_0 \approx 0,638 \frac{\sigma_t}{E} = 0,638 \varepsilon_{\text{упр}} , \quad (86)$$

где $\varepsilon_{\text{упр}}$ — упругая компонента макроскопической деформации текучести [248], что по физическому смыслу соответствует деформациям ε_0 и ε'_0 [247].

Сочетание уравнений (80), (84) и (86) совместно с графиками, подобными показанному на рис. 14а, откуда можно определить величину $E_{\text{кл}}(G_{\text{кл}})$, позволило сделать оценку теоретического предела текучести σ_t^t ($\sigma_t^t = \sqrt{3} \tau_t^t$) и сравнить его с экспериментальными значениями σ_t . Такое сравнение показало удовлетворительное соответствие величин σ_t^t и σ_t , что подтверждает выдвиннутое в работе [246] предположение и оправдывает сделанные выше допущения.

Таким образом, реализация процесса течения в аморфных стеклообразных полимерах требует устойчивости (стабильности) кластеров, после чего следует механическое расстеклование рыхлоупакованной мат-

рицы [246]. Сходный критерий был получен для аморфно-кристаллических полимеров [249].

Как показано в [143, 250], поведение при текучести сетчатых полимеров мало отличается от описанного выше для линейных ПК и ПАр. Однако дальнейший прогресс в этой области для сетчатых полимеров затруднен, по крайней мере, двумя обстоятельствами: чрезмерным преувеличением роли химических сшивок и отсутствием количественной структурной модели. В работе [250] был предложен механизм текучести и вынужденной высокомодульности сетчатых полимеров, основанный на применении кластерной модели и последних разработок в области синергетики деформируемого тела [127] на примере двух уже упомянутых выше эпоксидополимеров — ЭДА и ЭАГ.

Из диаграмм $\sigma - \varepsilon$ для ЭАГ при нагружении образца на одноосное сжатие вплоть до разрушения и до деформаций ε , превышающих деформацию текучести ε_t , видно, что наблюдается последовательное подавление "зуба текучести" при неизменном напряжении плато вынужденной высокомодульности σ_v [250]. Высокие значения σ_v предполагают соответствующие величины плотности $V_{\text{кл}}^{\text{ст}}$ сетки стабильных кластеров, которые значительно выше плотности сетки химических сшивок v_c [175]. Таким образом, хотя поведение сетчатого полимера на плато вынужденной высокомодульности описывается в рамках теории каучуковой эластичности, сетка стабильных кластеров на этом участке диаграммы $\sigma - \varepsilon$ сохраняется. Происходит только распад нестабильных кластеров, обеспечивающий расстеклование рыхлоупакованной матрицы. Процесс распада нестабильных кластеров начинается при напряжении, равном пределу пропорциональности, что согласуется с данными работы [182], где действие этого напряжения и температуры $T_2 \approx T_c'$ предполагается аналогичным. Аналогия между процессами течения и стеклования является только частичной: расстекловывается лишь одна структурная компонента — рыхлоупакованная матрица. Кроме того, полный распад нестабильных кластеров происходит не в точке текучести σ_t , а в начале плато вынужденной высокомодульности σ_v . Следовательно, процесс текучести контролируется не расстеклованием рыхлоупакованной матрицы, а другим механизмом. Как было показано выше, в качестве такового можно предложить потерю кластерами устойчивости (стабильности), что также следует из хорошо известного факта обращения производной $d\sigma/d\varepsilon$ в нуль в точке текучести [150].

Согласно [127], критическая деформация γ_* , приводящая к потере твердым телом сдвиговой устойчивости, равна

$$\gamma_* = \frac{1}{mn} , \quad (87)$$

где m и n — показатели в уравнении Ми [110], устанавливающим связь между энергией взаимодействия и расстоянием между частицами. Величина $1/mn$ может быть выражена через коэффициент Пуассона μ [110]:

$$\frac{1}{mn} = \frac{1 - 2\mu}{6(1 + \mu)} . \quad (88)$$

Из уравнений (40) и (88) следует:

$$\frac{1}{mn} = \gamma_* = \frac{\sigma_t}{E} . \quad (89)$$

Уравнение (89) дает величину деформации без учета вязкоупругих эффектов, т.е. отклонения диаграммы $\sigma - \varepsilon$ от линейности за пределом пропорциональности.

Отношение σ_t/E также можно выразить через параметр Грюнайзена γ [110]:

$$\frac{\sigma_t}{E} = \frac{1}{6\gamma}. \quad (90)$$

Учитывая, что $\varepsilon_t \approx 0,5/\gamma$ [150] и сдвиговая деформация составляет $\sim 0,66$ от деформации растяжения [40], получим теоретическое значение деформации текучести [250]:

$$\varepsilon_t^T = 2\gamma_* . \quad (91)$$

Сравнение экспериментально полученных величин деформации текучести ε_t и полученных из уравнения (89) величин ε_t^T показало примерное равенство этих параметров, предполагающее, что процесс текучести ассоциируется с потерей стабильности полимерами. Точнее говоря, речь идет о потере стабильности кластерами, поскольку величина μ зависит от плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки макромолекулярных зацеплений (уравнение (59)), а величина σ_t пропорциональна $V_{\text{кл}}$ [91].

В работе [251] было обнаружено ускорение процесса релаксации напряжения при нагружении эпоксидополимеров в условиях, аналогичных описанным выше. Наблюдаемый эффект авторы объяснили частичным разрывом химических связей. Для проверки этого вывода в [250] были проведены повторные испытания на сжатие образцов, нагружавшихся до плато вынужденной высокоэластичности, а затем отожженных при $T < T_c$. Установлено, что на диаграмме $\sigma - \varepsilon$ вновь восстанавливается зуб текучести. Это может происходить за счет восстановления нестабильных кластеров, так как восстановление разрушенных химических связей при $T < T_c$ маловероятно. В связи с этим нужно также отметить, что подавление зуба текучести в результате предварительной пластической деформации наблюдалось и для линейных аморфных полимеров, например, поликарбоната [82], у которых сетка химических связей заведомо отсутствует.

По данным работы [182] величина зуба текучести $\Delta\sigma$ эпоксидных полимеров уменьшается с ростом T_c . Эта закономерность выполняется и в случае исследованных в работе [250] систем. Однако зависимость $\Delta\sigma(T_c)$ не является универсальной. Для ЭДА величина $\Delta\sigma$ существенно ниже, чем для ЭАГ при тех же значениях T_c . В случае $K_{\text{ст}} > 1,0$ при сравнимых T_c $\Delta\sigma$ больше, чем при $K_{\text{ст}} \leq 1,0$, т.е. при избытке отвердителя образуется большее количество нестабильных кластеров.

Анализ соотношения между шириной температурного интервала стеклования ΔT_c , установленного экспериментально, и плотностью $V_{\text{кл}}^{\text{nc}}$ сетки нестабильных кластеров, полученной из уравнения [250]

$$\Delta\sigma = \frac{1,73Eb\sqrt{l_0C_\infty V_{\text{кл}}^{\text{nc}}}}{4\pi(1+\mu)}, \quad (92)$$

показал, что причиной корреляции между $\Delta\sigma$ и ΔT_c являются нестабильные кластеры [182].

Персонифицировать процессы, происходящие при холодном течении аморфных полимеров, также можно в рамках кластерной модели [250]. Их можно трактовать

как перемещение связанных между собой "проходными" цепями стабильных кластеров в расстеклованной рыхлоупакованной матрице, чья высокая вязкость является одной из причин перехода к турбулентному режиму [250, 252]. Подобную качественную модель деформирования аморфных стеклообразных полимеров предложил Бекичев [22, 254].

Поведение деформируемого твердого тела, испытывающего механическое воздействие, определяется процессами образования и эволюции диссипативных структур (ДС), обеспечивающих оптимальный режим диссипации энергии, поступающей извне [127, 255]. В случае металлов этот подход общепризнан, хотя и нет единства во взгляде на механизмы структурной перестройки деформируемого тела [256]. Для полимеров данный вопрос практически не исследован, несмотря на то, что наличие в них ДС уже обсуждалось [41–43]. В то же время его решение позволит подойти к деформированию полимеров с точки зрения фундаментальных физических принципов неравновесной термодинамики [257]. Применение этих принципов возможно при наличии количественной структурной модели. Ниже в этом качестве будет использована кластерная модель, в рамках которой ДС персонифицированы как области локального порядка.

В [128] показано, что процесс текучести в аморфных линейных полимерах реализуется при достижении величины эффективного коэффициента Пуассона $\mu_t \approx 0,41$. Полагая этот вывод корректным и для сетчатых полимеров и используя соотношение между μ и $V_{\text{кл}}$ (уравнение (59)), авторы работы [44] рассчитали величины $V_{\text{кл}}^T$, имеющие место при достижении предела текучести σ_t . Они на рис. 15а показаны вместе с величинами $V_{\text{кл}}$ для недеформированных эпоксидополимеров ЭДА и ЭАГ как функция $K_{\text{ст}}$. Видно, что значения $V_{\text{кл}}^T$ не зависят от $K_{\text{ст}}$ и практически совпадают для ЭДА и ЭАГ, что определяется исходным выбором μ_t . В то же время они заметно ниже, чем $V_{\text{кл}}$. Это означает, что для реализации процесса течения в сетчатых полимерах требуется распад определенного количества кластеров (ДС). Такая ситуация диаметрально противоположна процессам деформирования металлов, в ходе которых, наоборот, наблюдается формирование ДС (дислокационных субструктур) [127, 257]. Указанное различие носит принципиальный характер и обусловлено различием в представлениях об идеальных (бездефектных) структурах сравниваемых типов материалов.

Следует ожидать, что указанные структурные изменения будут определять параметры, характеризующие процесс течения в сетчатых полимерах. Рассмотрим это положение на примере деформации текучести ε_t . Естественно предположить, что чем большее количество ДС подвергается распаду в процессе течения, тем больше должна быть величина ε_t . Указанное количество ДС можно определить как разность плотностей кластерной сетки до ($V_{\text{кл}}$) и после ($V_{\text{кл}}^T$) текучести $\Delta V_{\text{кл}} = V_{\text{кл}} - V_{\text{кл}}^T$, которую легко найти из графиков рис. 15а. Корреляция $\varepsilon_t(\Delta V_{\text{кл}})$, подтверждающая сделанное предположение, приведена на рис. 15б.

Соотношения (37)–(39) совместно с уравнением (18) позволяют определить величины функциональности кластеров F для эпоксидополимеров до и после текучести. Наиболее характерным отличием сравниваемых зависимостей $F(K_{\text{ст}})$ является значительное повышение F при достижении предела текучести. Одновременное сниже-

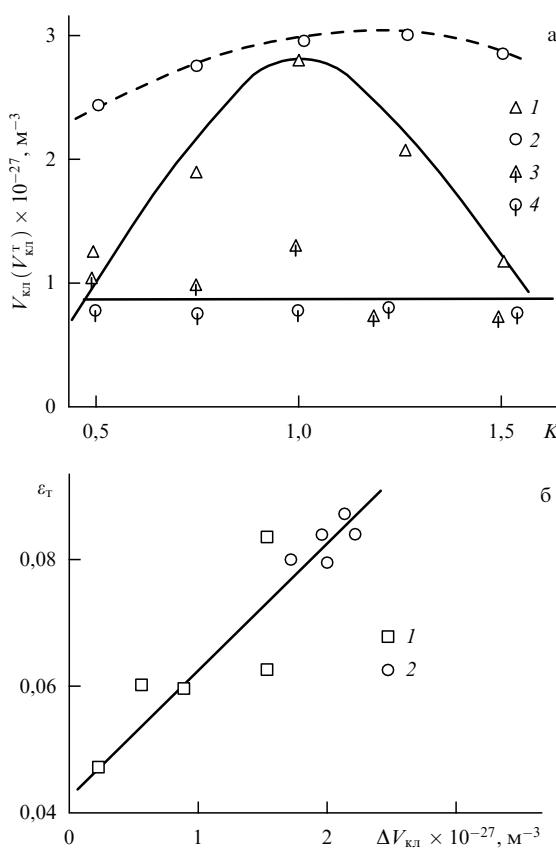


Рис. 15. Зависимости: (а) плотности кластерной сетки в недеформированном состоянии $V_{\text{кл}}$ (1, 2) и после текучести $V_{\text{кл}}^T$ (3, 4) от отношения отвердитель/олигомер $K_{\text{ср}}$; (б) деформации текучести ε_t от разности плотностей кластерной сетки до и после текучести $\Delta V_{\text{кл}}$ для эпоксиполимеров, отверженных диамином (1) и ангидридом (2) [44].

ние $V_{\text{кл}}$ и увеличение F при деформировании полимеров до предела текучести означает распад нестабильных кластеров, имеющих малую величину F , в результате чего при σ_t остаются только стабильные кластеры с большой величиной F . Распад нестабильных кластеров вызывает механическое расстеклование рыхлоупакованной матрицы, что и объясняет каучукоподобное поведение полимера на плато вынужденной высокоэластичности (холодного течения).

Оценим в рамках предложенной модели энергетические затраты, связанные с распадом кластеров под действием внешней нагрузки. Энергия U , необходимая для ассоциации (диссоциации) пары сегментов в кластере, может быть рассчитана из уравнения (48). Тогда общая энергия U_t , требуемая для достижения деформации текучести ε_t , будет определяться как [44]

$$U_t = U \Delta V_{\text{кл}}. \quad (93)$$

С другой стороны, величину U_t можно определить из диаграммы $\sigma - \varepsilon$, полагая ее приблизительно треугольной до предела текучести:

$$U_t = \frac{\varepsilon_t \sigma_t}{2}. \quad (94)$$

Приравнивая уравнения (93) и (94), можно найти теоретическое значение предела текучести σ_t^T и сравнить

его с экспериментальным σ_t . Полученное в [44] хорошее соответствие σ_t^T и σ_t означает, что предел текучести действительно определяется энергией процесса распада нестабильных кластеров. Следовательно, процесс текучести сетчатых полимеров описывается в рамках синергетики деформируемого тела, а именно, эволюцией диссипативных структур.

Рассмотрим особенности процесса текучести аморфно-кристаллических полимеров [213, 258, 259]. Известно, что практически любое свойство полимеров этого класса зависит от степени его кристалличности [112]. Принято считать, что определяющий вклад в их свойства вносит кристаллическая фаза. По ряду очевидных причин особый интерес представляет пластическое деформирование аморфно-кристаллических полимеров [241, 242]. В отличие от рассмотренных выше аморфных стеклообразных полимеров, для которых имеется значительное число разноречивых концепций текучести, механизм течения в аморфно-кристаллических полимерах по существу общепризнан — начиная с исходного предположения о том, что процесс текучести в этих полимерах представляет собой частичное плавление и рекристаллизацию кристаллических областей [260]. В последних работах, посвященных данному вопросу [64, 241], такая точка зрения на процесс текучести этих полимеров осталась практически неизменной.

Исходя из этой общей концепции, получен ряд корреляций параметров, характеризующих процессы течения и вытяжки, с характеристиками кристаллической фазы аморфно-кристаллических полимеров. К числу таких корреляций можно отнести соотношение предела текучести σ_t и степени кристалличности [241], σ_t и теплоты плавления [64] и т.д. При этом предполагалось, что существование некристаллических областей на процессы течения и вытяжки не влияет. Однако в последнее десятилетие появились работы, указывающие на недооценку влияния некристаллических областей на комплекс свойств аморфно-кристаллических полимеров [114, 258].

Вышеуказанной концепции соответствуют и дислокационные трактовки поведения таких полимеров. При этом обычно рассматриваются дефекты кристаллической фазы полимера, аналогичные дислокациям в кристаллических решетках. Для анализа в рамках дислокационных аналогий влияния аморфной фазы аморфно-кристаллических полимеров на их механические свойства необходимо пересмотреть концепцию дефектов применительно к исходной аморфной фазе. Это рассмотрено выше, и без нарушения общности определения дислокацию можно рассматривать как линейное образование, меняющее исходное расположение структурных элементов идеальной структуры. Причем с этим образованием связана энергия деформирования среды, в которой оно находится (уравнение (48)). При таком рассмотрении кластеры, формирующиеся в исходной "полностью аморфной" матрице полимера (раствор или расплав), а также кристаллиты являются дефектами аморфной структуры. Их образование по очевидным причинам приводит к упругим возмущениям в матрице, с которой они связаны проходными (не вошедшими в кластеры или кристаллиты) цепями. Поэтому сегменты макромолекул в кристаллитах и кластерах можно рассматривать как линейные дефекты, формально аналогичные дислокациям в полностью кристаллическом материале [159].

Температурные зависимости σ_t для ПЭВП и ПП, рассчитанные согласно уравнениям (8), (35) и (58) и полученные экспериментально, приведены на рис. 16а. Как и следовало ожидать, величины σ_t , рассчитанные по плотности кластерной сетки некристаллических областей ($\sigma_{t,nk}$), существенно ниже экспериментальных величин σ_t . Это объясняется тем, что процесс текучести аморфно-кристаллических полимеров связан как с некристаллическими, так и с кристаллическими областями [258, 261].

Оценить вклад кристаллических областей в величину σ_t для аморфно-кристаллических полимеров можно следующим образом. Плотность линейных дефектов ρ_d^k , соответствующая кристаллическим областям, определяется как длина макромолекул в этих областях (ср. с уравнением (7) [259]):

$$\rho_d^k = \frac{K}{S}, \quad (95)$$

где K — степень кристалличности, S — площадь попечного сечения макромолекулы.

Подставив ρ_d^k в уравнение (58), можно рассчитать вклад кристаллических областей $\sigma_{t,k}^k$ в суммарную величину σ_t . На рисунке 16а приведено также сравнение

экспериментальных величин σ_t и полученной расчетной суммы ($\sigma_{t,nk} + \sigma_{t,k}^k$), которое показало хорошее соответствие этих значений.

Таким образом, предложенная в [259] модель на основе пересмотренной концепции дефекта структуры [129] позволяет сделать количественную оценку вкладов кристаллических и некристаллических областей в процесс текучести аморфно-кристаллических полимеров.

Рассмотрим зависимость деформации текучести ε_t от структурных характеристик полимеров, которой до сих пор уделялось мало внимания, хотя ранее и было показано самостоятельное значение этого параметра в процессе деформирования аморфных стеклообразных полимеров [89]. Отметим, что существует несколько определений рассматриваемого показателя. Например, ε_t может определяться как отношение предела текучести σ_t к модулю упругости E и как деформация, при которой достигается предел текучести [47]. Ниже будет использовано второе определение и показана функциональная связь деформации ε_t со структурными и молекулярными характеристиками аморфных стеклообразных полимеров на примере ПК и ПАр.

Ранее предполагалось, что величина ε_t является либо одинаковой для разных полимеров [89], либо связана с изменением свободного объема f_c в процессе дилатации полимера при деформировании [262]. Было также показано, что величина ε_t связана с показателем уровня ангармонизма межмолекулярных связей — параметром Грюнайзена γ — следующим простым соотношением [47]:

$$\varepsilon_t = \frac{1}{2\gamma}. \quad (96)$$

Тем не менее и f_c , и γ являются косвенными характеристиками структуры недеформированного полимера и ее изменения в процессе деформирования. Поэтому очевидно, что предпочтительнее получить соотношения, связывающие механические свойства полимера и показатели, непосредственно определяющие структуру полимера, например, в рамках кластерной модели.

Чтобы связать величину ε_t со структурными характеристиками полимеров, было использовано соотношение (90), которое с учетом уравнения (96) дает следующий результат:

$$\varepsilon_t = \frac{3\sigma_t}{E}, \quad (97)$$

показывающий соотношение между значениями деформации текучести по указанным выше определениям.

В работе [263] было сделано уточнение уравнения (96), в котором коэффициент 2 был заменен на параметр A , зависящий от f_c . С учетом этого уточнения уравнение (97) приобретает вид

$$\varepsilon_t = \frac{6\sigma_t}{AE}, \quad (98)$$

где

$$A = \frac{9}{\ln(1/f_c)}. \quad (99)$$

Таким образом, из уравнений (98) и (99) следует, что определение $\varepsilon_t = \sigma_t/E$ не учитывает наличия в полимере свободного объема и по существу количественные разли-

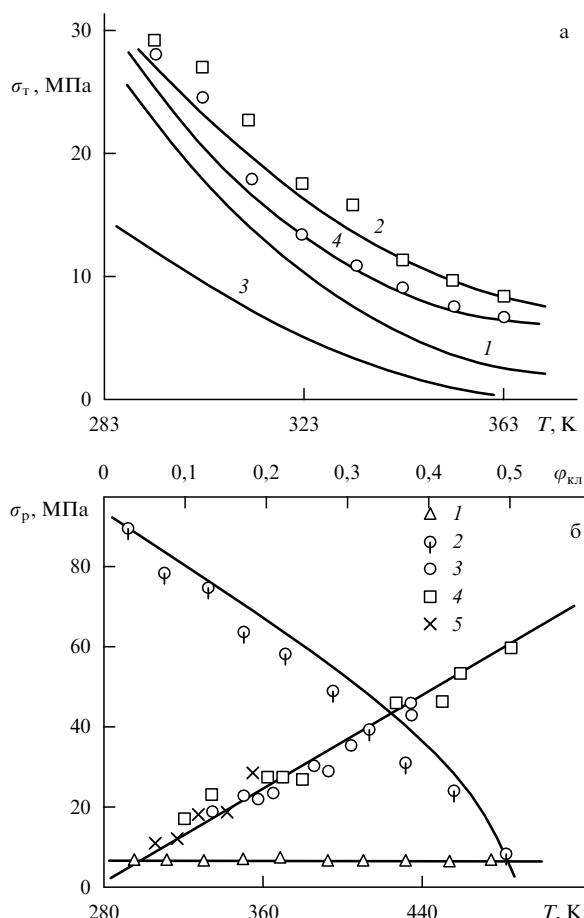


Рис. 16. Зависимости: (а) предела текучести σ_t полиэтилена (1, 2) и полипропилена (3, 4) от температуры T (точки — эксперимент, кривая 1 — расчет для некристаллических областей, 2 — с учетом вклада кристаллических областей [259]); (б) напряжения разрушения σ_p от температуры испытаний T (для сетки захлестов (1), для кластерной сетки (2)) и от относительной доли кластеров ϕ_{kl} (для ПК (3), ПАр (4) и ПЭВП (5), верхняя кривая — экспериментальная зависимость [267]).

чия значений ε_t , определяемых двумя способами, зависят от величины f_c .

Сочетание уравнений (8), (28), (58), (98) и (99) позволяет получить окончательное выражение для расчета величины ε_t :

$$\varepsilon_t = \frac{\sqrt{2} \ln(1/f_c) b(l_0 C_\infty V_{\text{кл}})^{1/2}}{4\pi(1+\mu)}. \quad (100)$$

Соотношение (100) показывает, что величина ε_t довольно сложным образом зависит от трех групп факторов. Первая из них включает молекулярные характеристики полимера b , l_0 и C_∞ . О физическом смысле b и l_0 сказано выше, а C_∞ является коэффициентом автомодельности надсегментальной структуры полимера [155, 156]. Вторая группа факторов содержит величины A и μ , которые определяются величиной флюктуационного свободного объема полимера. И, наконец, величина $V_{\text{кл}}$ является чисто структурной характеристикой, показывающей степень локального упорядочения в аморфном полимере. Этот параметр в основном определяет температурную зависимость ε_t , а также зависимость ее от изменений структуры при термообработке полимера.

В [150] показано, что для одного класса полимеров по мере роста температуры стеклования T_c наблюдается увеличение ε_t при постоянных температуре T и скорости деформирования ε испытаний. Уравнение (100) объясняет эту закономерность, поскольку при почти одинаковых значениях C_∞ для этого класса полимеров рост $V_{\text{кл}}$ определяет повышение T_c [80].

В заключение отметим, что величины A и μ в конечном счете также зависят от $V_{\text{кл}}$. Поэтому уравнение (100) дает зависимость ε_t , по существу, от двух групп факторов: молекулярных, которые в первом приближении можно считать независимыми от термической предыстории образца и условий испытаний, и структурного параметра $V_{\text{кл}}$, который учитывает как изменение T и ε , так и предысторию образца (термообработку, получение пленок из растворителей и т.д.). Кроме того, из соотношения (100) следует, что для достижения нулевой величины ε_t необходима реализация условия $V_{\text{кл}} = 0$. Поскольку ε_t достигает нулевых значений при T_c [262, 264], то следует сделать вывод, что расстеклование полимера характеризуется распадом кластеров под действием тепловых флюктуаций.

Разрушение. Известен подход [62], согласно которому деформационно-прочностное поведение полимеров связано с существующей в них сеткой зацеплений макромолекул. Следовательно, можно предположить, что прочность неориентированных стеклообразных полимеров связана с числом зацеплений, отнесенных к единичной площади в перпендикулярном к действию нагрузки направлению. Берстед [265] выразил напряжение разрушения σ_p следующим образом:

$$\sigma_p = \frac{Q(T, \varepsilon)}{2} \left(\frac{2}{3}\right)^{5/6} N_A^{1/3} (E_0 S U_b)^{1/2} \left[\frac{\rho}{M_c} \left(1 - \frac{M_c}{M_n}\right)\right]^{5/6}, \quad (101)$$

где Q — поправочный коэффициент, учитывающий разность между температурой испытаний T и температурой, при которой подвижность макромолекул полностью заторможена, а также изменение скорости деформации ε ; N_A — постоянная Авогадро, E_0 — продольный

модуль упругости кристаллической решетки, M_n — среднечисловая молекулярная масса, M_c — критическая молекулярная масса, при достижении которой в полимере образуется сетка молекулярных зацеплений. Последняя величина выражается соотношением [73]

$$M_c \cong 2M_3. \quad (102)$$

Согласно кластерной модели [55], структура аморфного полимера представляет собой сетку кластеров, связанных "проходными" цепями, и межкластерную (рыхлоупакованную) матрицу, в которой сосредоточены "захлесты". Таким образом, подстановка определенных разными методами величин M_3 в уравнение (101) может дать ответ на вопрос, какой тип зацеплений ответствен за прочность полимеров, и выяснить правомерность самой концепции существования кластерной сетки молекулярных зацеплений.

Нарасава [62] подстановкой ряда значений для E_0 , S и U_b упростил уравнение (100) (применительно к расчету σ_p для полиэтилена и полиэтилентерефталата):

$$\sigma_p = 1,4 \times 10^5 \left[\frac{\rho}{M_c} \left(1 - \frac{M_c}{M_n}\right) \right]^{5/6}, \quad (103)$$

где величина σ_p выражена в Па.

Из всех перечисленных параметров наибольший разброс дает E_0 . Даже для наиболее исследованного в этом отношении полиэтилена величина E_0 , полученная разными способами, варьируется в пределах от 40 до 400 ГПа [266]. Поэтому в работе [267] константа уравнения (103) использовалась в качестве подгоночного параметра и была принята равной $1,17 \times 10^5$ для ПК и ПАр. Необходимо отметить следующее обстоятельство. Величина M_3 для сетки "захлестов" определяется при $T > T_c$ и поэтому в интервале температур ниже T_c принимается постоянной. Поскольку напряжение разрушения является функцией температуры [262], то Берстед [265] учитывал этот факт с помощью коэффициента Q , что представляется надуманным допущением. Величина $M_{\text{кл}}$ для кластерной сетки является функцией T , увеличиваясь по мере роста T (см. рис. 2 и уравнение (3)). Следовательно, в этом случае уменьшение σ_p по мере роста T обусловлено увеличением $M_{\text{кл}}$, что представляется более естественным.

В качестве характеристики прочности в работе [267] принималась величина истинного напряжения разрушения $\sigma_p^{\text{ист}}$, определяемая по уравнению [36]:

$$\sigma_p^{\text{ист}} = \sigma_p^{\text{n}} \lambda_p, \quad (104)$$

где σ_p^{n} — номинальное напряжение разрушения, λ_p — степень вытяжки при разрушении. В свою очередь, величина λ_p оценивалась из соотношения (71) по деформации разрушения ε_p .

Сравнение температурных зависимостей $\sigma_p^{\text{ист}}$ для ПАр полученных экспериментально (сплошная линия) и расчетом по уравнению (103), приведено на рис. 166 (кривые 1, 2). Как видно из рисунка, подстановка в уравнение (103) величин $M_{\text{кл}}$ для кластерной сетки достаточно точно отражает экспериментальную зависимость $\sigma_p^{\text{ист}}(T)$, тогда как подстановка величин M_3 , соответствующих сетке "захлестов", не согласуется не только с абсолютными значениями зависимости $\sigma_p^{\text{ист}}$,

полученными экспериментально, но и с ходом температурной зависимости [267]. Отметим, что совпадение величин $\sigma_p^{\text{ист}}$ для значений $M_3(M_{\text{кл}})$, определенных по обеим методикам, наблюдается только при $T = 493$ К, т.е. при температуре стеклования ПАр [267]. Это объясняется тем, что при T_c кластерная сетка распадается и в полимере остается только сетка захлестов.

Для ПК расчет был сделан в обратном порядке, т.е. исходя из экспериментальных значений $\sigma_p^{\text{ист}}$ была рассчитана величина M_3 согласно уравнению (103). Сравнение рассчитанных таким образом значений M_3 и соответствующих величин $M_{\text{кл}}$, полученных из уравнений (1) и (2), показало, что именно кластеризация сегментов и по абсолютным величинам, и по ходу температурной зависимости соответствует экспериментальной прочности ПК при растяжении [267].

Таким образом, уровень прочности для аморфных стеклообразных полимеров можно объяснить только наличием кластерной сетки с высокой плотностью, превышающей плотность сетки "захлестов" почти на два порядка [267]. Аналогичные результаты были получены в [268] с использованием модели Микоса и Пеппаса [269], где было показано, что прочность аморфно-кристаллических полиэтиленов при ударном разрушении определяется величиной $V_{\text{кл}}$. Кроме того, в [270] на примере ПАСФ было продемонстрировано, что величину λ_p также контролируют параметры кластерной сетки.

Еще один подход к прочности полимеров основан на концепции квазидвухфазности (микрогетерогенности) структуры аморфного состояния полимеров [86]. Для прочности σ_p наполненных полимеров было получено следующее эмпирическое уравнение [271]:

$$\sigma_p = a - c\varphi_n, \quad (105)$$

где a и c — постоянные, φ_n — объемная доля наполнителя.

На рисунке 166 (кривые 3–5) приведены зависимости напряжения разрушения σ_p от объемной доли кластеров $\varphi_{\text{кл}}$ для трех полимеров — ПК, ПАр, ПЭВП, причем для последнего результаты получены из ударных испытаний. Как следует из рисунка, прочность указанных полимеров описывается простым соотношением [86]:

$$\sigma_p \cong 119\varphi_{\text{кл}} \text{ [МПа]}, \quad (106)$$

которое является аналогом уравнения (105) при $a = 0$ и $c = -119$, причем в отличие от φ_n , увеличение $\varphi_{\text{кл}}$ приводит к повышению прочности полимеров.

Стеклование. Как неоднократно отмечалось, в рамках кластерной модели стеклование полимера при температуре T_c (а точнее, в некотором температурном интервале ΔT около T_c) рассматривается как неравновесный фазовый переход и ассоциируется с термофлуктуационным распадом областей локального порядка (кластеров). Важно отметить, что в данном случае речь идет о "замороженном" локальном порядке, наличие которого обусловлено высокой вязкостью полимерной матрицы, хотя степень такого "замороженного" порядка и является функцией температуры (см. рис. 2). Особенностью областей локального порядка такого типа являются большие времена жизни. Локальный порядок существует и выше T_c , что неоднократно предполагалось

для каучуков [56, 57] и недавно было продемонстрировано экспериментально [272]. В последнем случае речь идет о "динамическом" локальном порядке, области которого (ассоциаты) имеют малые времена жизни. В этом аспекте отметим, что наиболее правдоподобную модель флуктуационной сетки молекулярных зацеплений предложили Лобанов и Френкель [273], но при условии образования многофункциональных узлов такой сетки. Эти авторы предположили, что трехмерная физическая сетка (идентифицируемая здесь с макромолекулярными зацеплениями) является термически обратимой при переходе через T_{II} (температуру так называемого перехода "жидкость I – жидкость II"). Иначе говоря, есть основания рассматривать переход T_{II} как переход, обусловленный образованием флуктуационной сетки макромолекулярных зацеплений [274]. Величины T_{II} и T_c связаны между собой следующей аппроксимацией [57]:

$$T_{\text{II}} \cong 1,21 T_c. \quad (107)$$

В [275] показана зависимость изменения вязкости полистирола (ПС) от температуры, из которой видно, что при $T = 443$ К происходит резкое изменение наклона линейных графиков, т.е. это изменение, по существу, совпадает с T_{II} , равной для ПС ~ 435 К. Это означает, что вязкость полимерного расплава обусловлена двумя факторами: вязкостью собственно "бесструктурного ансамбля" макромолекул ($T > T_{\text{II}}$) и вязкостью, обусловленной образованием в определенных условиях ($T < T_{\text{II}}$) флуктуационной сетки зацеплений, причем переработку полимеров предпочтительнее вести при температурах выше T_{II} (или выше T_u — аналог T_{II} для аморфно-кристаллических полимеров, связанной с температурой плавления T_m аналогично уравнению (107)) [274].

Поскольку сетка макромолекулярных зацеплений является флуктуационной, то естественно проследить ее взаимосвязь с флуктуациями плотности $\psi(V)$ в полимерах, которые формально определяются уравнением (22). Статистическая механика показывает, что для жидкости в равновесном состоянии $\psi(V)$, когда $V \rightarrow \infty$ (т.е. в термодинамическом пределе), дается так [108]:

$$\psi(\infty) = \rho k T \chi_t, \quad (108)$$

где χ_t — изотермическая сжимаемость.

Уравнение (108) показывает, что флуктуации плотности обусловлены тепловой подвижностью атомов с энергией kT , но лимитированы объемной жесткостью (χ_t^{-1}). Оценка $\psi(\infty)$ при температуре $T_{\text{II}}(T_u)$ с помощью литературных данных для ρ и χ_t [276] показала, что величина $\psi(\infty)$ приблизительно постоянна для ряда полимеров при указанных температурах. Это наблюдение предполагает, что по достижении некоторого критического значения $\psi(\infty)$ образование областей локального порядка, т.е. флуктуационной сетки макромолекулярных зацеплений, невозможно из-за высокой тепловой подвижности макромолекул. И, наоборот, при значениях $\psi(\infty)$ ниже критических в расплаве полимера образуются области локального порядка (кластеры), которые в кластерной модели рассматриваются как многофункциональные узлы сетки зацеплений, т.е. образуются состояние, которое Бойер [275] определил как "жидкость с фиксированной структурой". Расчеты [274] критической температуры T_{kr} , при которой достигается кри-

Таблица 7. Рассчитанные величины $T_{\text{кр}}$, $T_{\text{II}}(T_u)$ и их относительные отклонения Δ [274]

Полимер	$T_{\text{кр}}$, К	$T_{\text{II}}(T_u)$, К	Δ , %
Полиметилметакрилат	398	415	4,1
Полистирол	462	433	6,2
Поликарбонат	488	502	2,8
Полиэтилен низкой плотности	488	480	1,7
Полиэтилен высокой плотности	496	480	3,3
Полипропилен	510	528	3,4
Полиамид-6	635	600	5,8

тическое значение $\psi(\infty)$, полагаемое константой, показали (табл. 7) хорошее соответствие с величиной $T_{\text{II}}(T_u)$ для ряда аморфных и аморфно-кристаллических полимеров (максимальное расхождение не превышало 6 %).

Таким образом, флуктуационную сетку макромолекулярных зацеплений можно рассматривать как переколяционную систему, образующуюся при охлаждении полимерного расплава по мере достижения некоторого критического значения флуктуационной плотности, т.е. критической тепловой подвижности макромолекул. Порогом переколяции по температурной шкале в этом случае является температура перехода T_{II} для аморфных или T_u для аморфно-кристаллических полимеров [274].

При рассмотрении особенностей процесса стеклования сетчатых и аморфно-кристаллических полимеров в рамках кластерной модели принято считать [277], что увеличение плотности сетки химических узлов v_c приводит к повышению T_c сетчатых полимеров. Наличие такой зависимости связано с ограничениями подвижности молекулярных цепей узлами химической сшивки [277, 278]. Этот вывод подкрепляется рядом экспериментальных результатов, где наблюдалось симбатное изменение v_c и T_c [278]. Вместе с тем обращают на себя внимание следующие факты. По данным работы [279] термическое старение эпоксидных полимеров при $T < T_c$ увеличивает T_c , оставляя неизменным v_c ; это позволяет предположить, что прямая взаимосвязь между T_c и v_c отсутствует, а может реализовываться через надмолекулярный уровень структурной организации сетчатых полимеров.

В работе [280] исследованы две серии эпоксиполимеров — непосредственно после изготовления (ЭАГ) и после естественного старения в атмосферных условиях в течение трех лет (ЭАГ_c). Значения T_c , v_c и $V_{\text{кл}}$ этих эпоксиполимеров приведены в табл. 8, из которой видно, что при старении v_c для большинства образцов уменьшается, а $V_{\text{кл}}$ увеличивается, особенно при большом отклонении состава эпоксидной композиции от стехиометрического соотношения. Таким образом, в рамках кластерной модели наблюдаемое изменение структуры полимера в процессе теплового старения можно трактовать как увеличение степени локального порядка, характеристикой которой служит $V_{\text{кл}}$ [166]. Поскольку это означает тенденцию перехода к более равновесной структуре, такая трактовка согласуется с существующими в настоящее время концепциями [138]. Увеличение $V_{\text{кл}}$ свидетельствует и об уменьшении относительного свободного объема f_c для сетчатых полимеров [172], что соответствует представлениям [279] о старении эпоксидных полимеров.

Значения T_c для состаренного эпоксиполимера выше, чем для исходного (табл. 8). Анализ данных табл. 8 показывает, что в процессе старения $V_{\text{кл}}$ и T_c изменяются симбатно, в то время как между v_c и T_c такая

Таблица 8. Параметры для эпоксиполимеров до и после старения [280]

$K_{\text{ст}}$	T_c , К	v_c , 10^{-26} м^{-3}	$V_{\text{кл}}$, 10^{-27} м^{-3}
0,50	342/363	4/3	1,3/4,7
0,75	372/383	10/5,3	2,3/5,4
1,0	399/408	11/7,44	3,3/5,8
1,25	378/398	10/11,7	2,4/6,0
1,50	343/408	8/10,4	1,6/5,7

Примечание: в числителе для образцов ЭАГ, в знаменателе для ЭАГ_c.

связь отсутствует. Следовательно, T_c не зависит непосредственным образом от v_c , а определяется характеристикой надсегментальной структуры.

На рисунке 17а приведены зависимости $T_c(V_c)$ для обеих серий ЭАГ, которые линейны и ложатся на одну прямую, что позволяет рассматривать процесс стеклования сетчатых полимеров как процесс термического распада "замороженного" локального порядка [41, 42].

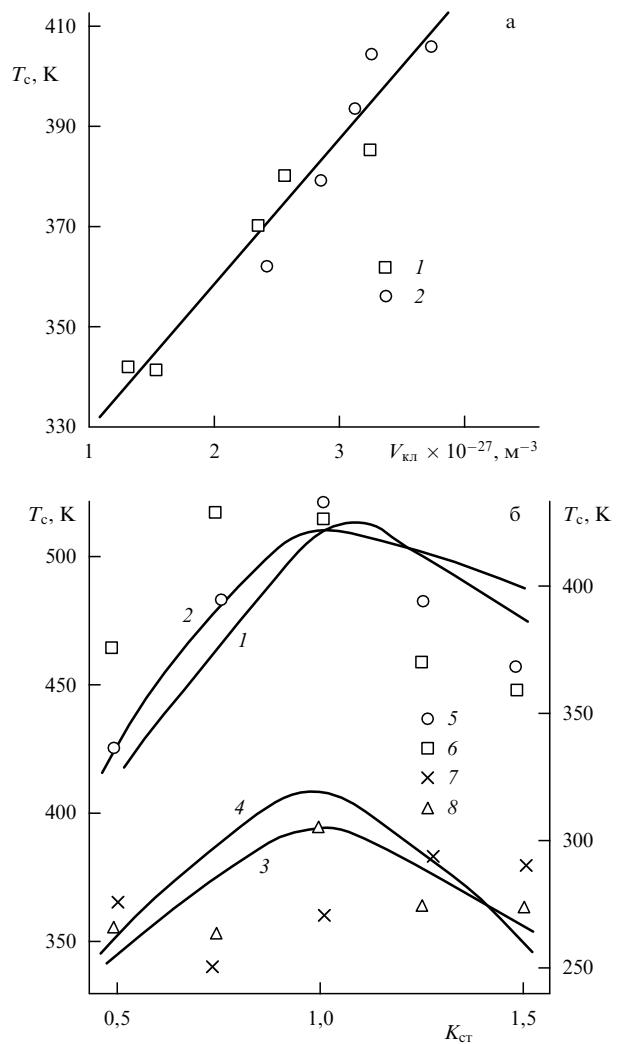


Рис. 17. Зависимость температуры стеклования T_c : (а) от плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений для эпоксиполимера отверженного ангидридом (1 — исходные образцы, 2 — после старения [280]); (б) от отношения отвердитель/олигомер $K_{\text{ст}}$, полученных экспериментально (1–4) и рассчитанных по уравнению (111) (5–8) для эпоксиполимеров, отверженных диамином (1, 2, 5, 6) и ангидридом (3, 4, 7, 8) при давлениях 0,1 МПа (1, 3, 5, 7) и 200 МПа (2, 4, 6, 8) [81].

Следовательно, полученные в работе [280] результаты свидетельствуют о том, что поведение температуры стеклования сетчатых полимеров определяется изменением плотности кластерной сетки макромолекулярных зацеплений.

В настоящее время для линейных аморфных полимеров установлено [110], что модуль упругости E и температура стеклования T_c изменяются симбатно. Это объясняется тем, что указанные параметры определяются симбатно изменяющимися характеристиками — энергией когезии и жесткостью цепи соответственно [81]. Однако для сетчатых, в частности, эпоксидных полимеров может наблюдаться различный (в том числе и антибатный) характер поведения E и T_c . Например, в [175, 281, 282] показано, что при изменении концентрации узлов химической сетки, достигаемом варьированием K_{ct} , модуль упругости при сжатии и скорость продольных ультразвуковых волн изменяются антибатно T_c . Этот эффект был объяснен в [81] с привлечением концепции флюктуаций плотности $\psi(\infty)$. Оценка $\psi(\infty)$ для ряда полимеров по имеющимся литературным данным [276] свидетельствует о том, что величина $\psi(\infty)$ приблизительно постоянна не только при T_{ll} , но и при T_c , что, впрочем, ожидалось в силу соотношения (107). Этот факт позволяет преобразовать уравнение (108) с учетом $\chi^{-1} = K_t$ (K_t — изотермический модуль всестороннего сжатия) к виду [81]

$$\psi_{kp} = \frac{\rho k T_c}{K_t}, \quad (109)$$

где ψ_{kp} — критическое значение $\psi(\infty)$ при T_c .

Поскольку при типичных для стеклообразных полимеров значениях $\mu \cong 0,33$ выполняется примерное равенство $K_t \cong E$, то из уравнения (109) следует, что критерий постоянного ψ_{kp} неприменим к процессу стеклования исследованных в работах [175, 281, 282] эпоксиполимеров. Уменьшение E должно привести к снижению T_c , что не согласуется с экспериментальными данными. Для объяснения этого кажущегося противоречия в [81] сделано допущение, что узлы сетки химических связей ограничивают флюктуации сегментов в кластере, уменьшая тем самым флюктуации плотности, при сохранении основного постулата модели — расстеклование полимера определяется распадом "замороженного" локального порядка. Сходные представления развивались Флори [283], который предположил, что в каучуках физические зацепления, рассматриваемые многими авторами как области "короткоживущего" локального порядка, ограничивают флюктуацию узлов химических сшивок. Прямая взаимосвязь между v_c и T_c представляется маловероятной, поскольку стеклование является критическим явлением, при котором существенно изменяются все свойства полимера, тогда как величина v_c при переходе через T_c не изменяется. Поэтому, как и ранее, предполагается, что химическая сшивка влияет на формирование в полимерах физической надсегментальной структуры, выражаемой V_{kl} , а через нее — на величину T_c .

Выразить аналитически влияние v_c на ψ_{kp} трудно, однако можно предположить, что с ростом v_c ограничения ψ_{kp} усиливаются, т.е. ψ_{kp} становится меньше. В работе [81] учет этих ограничений выполнен эмпирически (как это сделал и Флори [283]), а именно введением в

правую часть уравнения (109) фактора Cv_c^n , где C и n — константы. В этом случае уравнение (109) для сшитых систем приобретает вид (с учетом хорошо известного соотношения между K_t и E [110]):

$$\psi_{kp} = \frac{3\rho k T_c (1 - 2\mu)}{E Cv_c^n}. \quad (110)$$

С использованием ряда простых предположений, описанных в [81], уравнение (110) можно преобразовать так:

$$T_c \cong 4,45 \times 10^{-21} K_t v_c^{1/2}, \quad (111)$$

где T_c — в кельвинах, K_t — в Па и v_c — в m^{-3} .

На рисунке 176 приведены экспериментальные зависимости $T_c(K_{ct})$ для эпоксиполимеров, которые в целом обнаруживают хорошее соответствие. Имеющиеся расхождения в случае системы ЭАГ, вероятно, связаны с использованными аппроксимациями.

Таким образом, наличие сетки химических узлов не только влияет на степень локального порядка (величину V_{kl}), что отмечалось и ранее [284], но и ограничивает тепловые флюктуации сегментов в кластерах. Этот эффект в значительной мере определяет формирование свойств сшитых систем, в частности, позволяет объяснить наблюдавшееся антибатное изменение E и T_c [81].

Обратимся теперь к трактовке характеристических температур для аморфно-кристаллических полимеров в рамках кластерной модели. Сложность структуры этого класса полимеров по сравнению с аморфными даже привела к вопросу, в какой мере представление об общей природе α - и β -переходов применимо к высококристаллическим полимерам [57]. Анализ большого числа теоретических и экспериментальных работ, посвященных релаксационным переходам в полиэтиленах, показывает, что их интерпретация весьма неоднозначна и остаются дискуссионными ряд важных вопросов [57]. Мы не будем рассматривать существующие доводы в пользу той или иной привязки релаксационных переходов в аморфно-кристаллических полимерах, поскольку имеется достаточно работ такого плана [57, 285, 286]. Напомним лишь основные положения формирования кластерной структуры в таких полимерах. Как уже отмечалось, натяжение аморфных цепей в процессе кристаллизации вызывает формирование областей локального порядка (кластеров) по аналогии с образованием жидкокристаллического порядка [287]. Таким образом, образование кластеров при $T < T_m$ также обусловлено "замораживанием" молекулярной подвижности из-за механического натяжения цепей [288]. По мере увеличения температуры натяжение цепей ослабевает, что вызывает снижение уровня локального порядка и соответствующий рост $C_m(\varphi_{pm})$. Отметим, что появление "подвижной фракции" C_m (или расстеклованной рыхлопакованной матрицы в аморфной фазе) для полиэтиленов относится к интервалу температур $\sim 140-170$ К [57]. При приближении к T_m уменьшение степени кристалличности вследствие поверхностного плавления кристаллитов и облегчения проскальзывания цепей через них кластеры распадаются и аморфная фаза становится расстеклованной (высокоэластичной). Завершение этого процесса практически совпадает с температурой плавления полимера. Таким образом, в аморфно-кристалличес-

ских полимерах процесс расстеклования как аморфной фазы, так и всего полимера ассоциируется с распадом "замороженного" локального порядка (с распадом кластеров), как и в аморфных стеклообразных полимерах [171]. В рамках такой структурной трактовки процесс стеклования происходит в очень широком интервале температур — для полиэтиленов от ~ 140 – 170 К до ~ 410 К [289]. По существу, в рамках кластерной модели переход при ~ 140 – 170 К в полиэтиленах является аналогом T'_c , а T_m — аналогом T_c . В этом аспекте T_c рассматривается как достижение структурой полимера своего "идеального" состояния, в котором отсутствует как локальный, так и дальний порядок [129, 259].

Диффузия. Теория свободного объема успешно используется для интерпретации диффузионных процессов в полимерах выше температуры стеклования. Однако ее применение к стеклообразному состоянию сталкивается с определенными трудностями [290]. В работах [66, 166] были рассмотрены диффузионные свойства полимеров ниже T_c в рамках двух взаимосвязанных моделей: модели флуктуационного свободного объема [110] и кластерной модели [55].

Характер зависимости коэффициента проницаемости по азоту P_{N_2} от доли флуктуационного свободного объема f_c , определенного по уравнению (61), свидетельствует о тесной связи процессов диффузии и долей свободного объема полимерных материалов. Введение в ПЭВП 0,05 вес.% Z приводит к экстремальному уменьшению P_{N_2} (см. табл. 3). Некоторые структурные характеристики для трех наиболее характерных систем ПЭВП + Z приведены в табл. 9. При практически неизменной степени кристалличности K коэффициент проницаемости по азоту для композиций ПЭВП + Z примерно в 17 раз ниже, чем для исходного ПЭВП. Уменьшение K для ПЭВП + Z, содержащей 1,0 вес.% Z, по сравнению с исходным ПЭВП на $\sim 16\%$ приводит не к росту, а к снижению P_{N_2} . Поэтому объяснение наблюдаемому эффекту следует искать в структурных изменениях некристаллических областей. Известно [291], что в аморфно-кристаллических полимерах процессы переноса реализуются, как правило, через аморфные области ПЭВП. Можно предположить, что реализация этих процессов происходит в рыхлоупакованной матрице, поскольку именно в ней концентрируется весь флуктуационный свободный объем. Зависимость P_{N_2} от φ_{pm} также оказалась линейной [166]. Отсюда следует, что предложенная выше структурная трактовка процессов диффузии в полиэтиленах корректна [68].

Таблица 9. Степень кристалличности K и размер кристаллитов L_{002} для композиций ПЭВП + Z

Содержание Z, вес.%	K	$L_{002}, \text{ \AA}$
0	0,68	280
0,05	0,65	250
1,0	0,52	265

Выше температуры стеклования существует определенное соотношение между отношением энергии активации диффузии к квадрату диаметра диффундирующими частицы E_D/d_D^2 и флуктуационным свободным объемом [290]. Это соотношение оказалось линейным и имеет ожидаемый характер: увеличение f_c приводит к снижению E_D/d_D . Данные относятся к температуре 293 К.

Учитывая линейную зависимость $f_c(\varphi_{pm})$ (см. рис. 9), можно утверждать, что аналогичная корреляция существует и между E_D/d_D^2 и φ_{pm} .

Термодинамические свойства. Рассмотрим влияние параметров кластерной структуры полимеров на изменение некоторых термодинамических свойств. При исследовании термического расширения полимеров наряду с необходимыми техническими характеристиками получают интересную физическую информацию [292]. Слуцкер и Филиппов [293] показали различие микро- и макрорасширения в аморфных полимерах и объяснили его определенной степенью упорядоченности цепных макромолекул. Иначе говоря, авторы работы [293] обнаружили взаимосвязь термического расширения и надмолекулярной структуры для ряда аморфных полимеров. Однако отсутствие количественной структурной модели для аморфного состояния полимеров не позволило им уточнить подробности подобной взаимосвязи. Поэтому ниже будет рассмотрена возможная взаимосвязь термического расширения и кластерной структуры эпоксиполимеров ЭДА и ЭАГ.

Изучение широкоугловых рентгенограмм этих эпоксиполимеров показало систематическое смещение центра тяжести аморфного гало вдоль оси θ по мере варьирования K_{ct} , что означает соответствующее изменение брэгговского интервала d_b , величина которого варьировалась в пределах 4,48–4,82 Å [96]. Как по смыслу гало в аморфных полимерах [294], так и по значениям d_b можно заключить, что регистрируются расстояния между осями соседних примерно параллельных макромолекул, т.е. межцепные расстояния D_m , которые можно оценить по известной формуле Кеезома [294]

$$D_m \cong 1,22d_b. \quad (112)$$

Как и в работе [293], были измерены величины микрорасширения (α_μ) и макрорасширения (α_m), причем величину α_μ для композиции ЭДА отсчитывали от состояния при $K_{ct} = 1,0$, а для композиции ЭАГ — от состояния при $K_{ct} = 1,25$, где d_b имели минимальные значения. Зависимости $\alpha_\mu(K_{ct})$ и $\alpha_m(K_{ct})$ для обеих исследуемых систем, как и для аморфных линейных полимеров, показали гораздо более сильные вариации α_μ по сравнению с α_m , хотя их ход идентичен [293]. Объяснить это различие можно в рамках кластерной модели, которая аналогична используемой в работе [293], за исключением типа областей локального порядка. Слуцкер и Филиппов предполагают, что последние являются аналогом кристаллита со сложенными цепями, тогда как кластеры являются аналогом КВЦ [55]. Следуя рассуждениям авторов работы [293], можно сказать, что термическое расширение кластера будет сильно анизотропным и для его описания можно использовать уравнение

$$3\alpha_m = 2\alpha_{\mu\perp} + 2\alpha_{\mu\parallel}, \quad (113)$$

где α_m — величина, определяемая из дилатометрических измерений, $\alpha_{\mu\perp}$ — величина, определяемая из рентгеноструктурных измерений. Уравнение (113) позволяет определить $\alpha_{\mu\parallel}$, и все полученные значения величин α приведены в табл. 10, из которой следует, что значения α_m , $\alpha_{\mu\perp}$ и $\alpha_{\mu\parallel}$ близки по абсолютной величине и по тенденциям изменения аналогичным значениям, приве-

Таблица 10. Динамические характеристики сетчатых полимеров

Композиция	K_{ct}	$\alpha_{\mu\perp} \times 10^2$	$\alpha_{\mu\parallel} \times 10^2$	$\alpha_m \times 10^2$
ЭДА	0,50	4,15	-2,03	2,09
	0,75	3,94	-2,09	1,93
	1,25	1,04	3,83	1,97
	1,50	2,07	1,83	1,99
ЭАГ	0,75	1,08	2,81	2,23
	1,0	0,43	4,30	1,72
	1,50	3,03	0,24	2,10

денным в работе [293]. Однако имеется и существенное различие, которое заключается в том, что значения $\alpha_{\mu\parallel}$ могут иметь как отрицательный, так и положительный знак. Одним из факторов, определяющих отрицательные значения $\alpha_{\mu\parallel}$, в работе [293] названа возможность конформационных транс-гош переходов, дополнительно усиливающих продольное сокращение макромолекулы. Очевидно, что положительный знак и достаточно высокие абсолютные величины $\alpha_{\mu\parallel}$ для эпоксидополимеров предполагают достаточно большую вероятность обратных (гош-транс) переходов при изменении K_{ct} . Длину волны λ_k для нерастяжимой нити, моделирующей участок макромолекулы при синусоидальной форме колебаний можно записать так [293]:

$$\lambda_k = \pi d_b \sqrt{\frac{\alpha_{\mu\perp}}{|\alpha_{\mu\parallel}|}}, \quad (114)$$

где α_μ — общее микросостояние полимера.

Исследования значений теплоты растворения аморфных полимеров выполнялись достаточно часто [292, 295, 296]. Предполагается, что доминирующий вклад в величину теплоты растворения ΔH_p вносит тепловой эффект перехода системы из метастабильного стеклообразного состояния в квазивесенное раствор [296]. При этом существенный вклад может дать компонента, определяемая структурой полимера, в частности, наличием упорядоченных областей [295]. Естественно проверить это положение на примере кластерной модели.

В работе [295] было указано на несколько общих особенностей поведения ΔH_p . Во-первых, выше температуры стеклования полимера T_c величина ΔH_p не зависит от температуры растворения T . Как отмечалось выше, кластерная модель предполагает термофлуктуационный распад кластеров при T_c , т.е. можно ожидать, что изменение поведения ΔH_p при T_c контролируется именно этим явлением. Во-вторых, повышение T_c сопровождается ростом ΔH_p при фиксированной T — в рамках кластерной модели полимеры с более высокой T_c обладают и более высокими значениями V_{kl} при фиксированной температуре (см. уравнение (63)). В-третьих, повышение температуры растворения приводит к уменьшению ΔH_p — кластерная модель предполагает уменьшение V_{kl} по мере роста T (см. рис. 2). Но наиболее интересной особенностью оказалась обнаруженная в работе [295] линейная зависимость ΔH_p от разности температур $T_c - T$. Такая зависимость предполагает, что ΔH_p не зависит от особенностей строения аморфных полимеров, а определяется только степенью приближения к T_c . Трактуя сегмент, входящий в кластер, как линейный дефект, можно рассчитать для него энергию диссоциации U согласно уравнению (48). Тогда энергия диссоциации U_{dis} на единицу объема полимера

рассчитывается следующим образом:

$$U_{dis} = UV_{kl}. \quad (115)$$

Расчет величин U_{dis} и линейная зависимость $\Delta H_p = f(T_c - T)$ для ПММА, ПК и ПАр [295] позволяют утверждать, что величина ΔH_p представляет собой энергию, необходимую для диссоциации кластеров. Последнее явление означает переход полимера из метастабильного стеклообразного состояния в квазивесенное (раствор или расплав).

И, наконец, оценим величину скачка теплоемкости ΔC_p при температуре стеклования T_c , используя предложенное Вундерлихом [297] выражение

$$\Delta C_p = R \frac{v_0}{v_h} \left(\frac{E_h}{RT_c} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_h}{RT_c}\right), \quad (116)$$

где R — газовая постоянная, v_0 — мольный объем, занимаемый макромолекулами, v_h — мольный свободный объем, E_h — энергия образования микрополости свободного объема.

Оценки легко выполнить, упростив формулу (116) и приняв $v_0/v_h = 5$ [297], $E_h/RT_c = \ln(1/f_c)$ [110] и $\exp(-E_h/RT_c) = f_c$ [110]. Полученные таким образом значения ΔC_p приведены в табл. 11. Проверить корректность такого расчета можно, воспользовавшись независимой оценкой ΔC_p по эмпирическому соотношению Бойера [298]:

$$\Delta C_p \cong \frac{104,25 \text{ Дж г}^{-1}}{T_c}. \quad (117)$$

Из таблицы 11 видно, что величины ΔC_p , рассчитанные по уравнениям (116) и (117), достаточно близки. Нетрудно также видеть, что уравнение (116) предполагает расчет ΔC_p , исходя только из одного параметра — f_c . Учитывая линейную корреляцию $f_c(\phi_{pm})$ (см. рис. 9), можно утверждать, что аналогичный результат даст расчет ΔC_p в рамках кластерной модели.

Таблица 11. Сравнение величин скачка теплоемкости ΔC_p при T_c , оцененных согласно уравнениям (116) и (117) для эпоксидополимеров

Полимер	K_{ct}	$\Delta C_p, \text{Дж г}^{-1} \text{К}^{-1}$	
		из уравнения (116)	из уравнения (117)
ЭДА	0,50	32,6	32,0
	0,75	26,6	28,6
	1,0	21,8	24,6
	1,25	18,8	25,7
	1,50	24,8	26,7
ЭАГ	0,50	29,3	30,4
	0,75	24,4	28,0
	1,0	22,9	26,1
	1,25	25,2	27,5
	1,50	31,0	30,2

Скейлинг молекулярных характеристик. Молекулярно-массовые характеристики являются специфическими параметрами полимеров и они существенно влияют практически на все свойства [299]. Как было показано выше, введение Z в ПЭВП приводит к экстремальному изменению многих свойств исходного полимера, поэтому в [300] было предпринято исследование молекулярно-массовых характеристик композиций ПЭВП + Z .

Согласно [301], среднюю молекулярную массу M_w ПЭВП можно оценить на основе эмпирического соотношения:

$$\lg M_w = \lg 129000 - 0,263 \lg(I_{21,6}^{190}), \quad (118)$$

где верхний и нижний индексы при I означают температуру в °C и нагрузку в Н его измерения соответственно.

Зависимость $M_w(C_Z)$, оцененная согласно уравнению (118), имеет максимум при $C_Z = 0,05\%$, когда M_w больше соответствующей величины для исходного ПЭВП примерно на 25 % (табл. 12). Согласно этим данным, введение Z в ПЭВП приводит к экстремальному увеличению молекулярной массы полимера. При этом механические характеристики изменяются так же, как они изменились бы при увеличении M_w . Так, в табл. 12 приведены данные зависимости ударной вязкости по Шарпи (A_p) от C_Z , которая имеет максимум. В [301] также приведено соотношение между вязкостью при ударном растяжении (a_p) ПЭВП и I :

$$\lg a_p = 1,492 - 0,22 \lg(I_{21,6}^{190}). \quad (119)$$

Зависимость рассчитанной по уравнению (119) величины a_p от C_Z (см. табл. 12) также аналогична зависимости $M_w(C_Z)$.

Таблица 12. Молекулярные и механические характеристики композиций ПЭВП + Z [300]

Содержание Z, вес. %	$M_w \times 10^{-5}$, г моль $^{-1}$	A_p , кДж м $^{-2}$	a_p , кДж м $^{-2}$
0	1,56	19,5	34,5
0,01	1,48	15,8	34,1
0,03	1,70	23,5	39,5
0,05	1,93	37,2	44,8
0,07	1,76	29,8	40,5
0,10	1,45	11,7	34,0
0,15	1,44	12,5	33,9
0,20	1,40	14,8	33,5
0,50	1,47	13,4	34,0
1,00	1,42	19,2	33,5

Примечание: M_w рассчитана по уравнению (118).

Однако полученные данные не позволяют утверждать, что при введении Z в ПЭВП действительно увеличивается M_w [99]. После обработки композиций ПЭВП + Z в кипящем ксиоле в течение 5 ч I и, следовательно, M_w , как это следует из уравнения (118), при C_Z , равном 0,01–0,15 %, принимали практически исходные значения [99, 300]. Режимы обработки (температура и продолжительность) композиций ПЭВП + Z в *n*-ксиоле были выбраны таким образом, чтобы могли разрушаться только межмолекулярные ван-дер-ваальсовы связи при сохранении ковалентных, что подтверждается равенством значений I для исходного ПЭВП до и после обработки в *n*-ксиоле. Следовательно, можно полагать, что при введении Z в ПЭВП его молекулярная масса не изменяется. Экстремальное увеличение значений M_w , оцененных по уравнению (118), можно объяснить увеличением V_{kl} .

Кавассалис и Нюланди [302] в рамках скейлинговых концепций показали справедливость следующего соотношения:

$$\frac{M_w^3}{M_p^2} \propto \eta_0, \quad (120)$$

5*

где η_0 — вязкость полимерного расплава при нулевом сдвиге.

Величину η_0 с достаточно хорошим приближением можно охарактеризовать значениями I , поскольку методики измерения последнего не связаны со сколько-нибудь значительными сдвиговыми напряжениями. Удобнее для этой цели использовать величину, обратную I , поскольку увеличение такого параметра соответствует росту η_0 . При этом I^{-1} отражает интегральное изменение как молекулярной массы полимера, так и плотности его сетки молекулярных зацеплений [300].

Соотношение между молекулярными характеристиками и η_0 , соответствующее уравнению (120), оказалось линейным и проходящим через начало координат, т.е. кластерная сетка композиций ПЭВП + Z может быть описана в рамках скейлинговой теории [302].

В заключение отметим, что в [303] полиэтилены рассматриваются как каучукоподобная аморфная матрица, в которой роль узлов сетки молекулярных зацеплений играют кристаллиты. Однако, как показали измерения I , максимальная вязкость композиций ПЭВП + Z сохраняется и в расплаве при температуре 190 °C, при которой кристаллиты существовать не могут. Кроме того, между значениями I ($T = 190$ °C) и M_{kl} ($T = 20$ °C) существует линейная корреляция [99]. Эти наблюдения говорят в пользу кластерной сетки зацеплений для полиэтиленов.

Структурная релаксация. Структурные изменения, сопровождающие процессы релаксации аморфных стеклообразных и аморфно-кристаллических полимеров, называются структурной релаксацией. Принципы структурной релаксации аморфных полимеров наглядно демонстрируются на рис. 18а, на котором приведены зависимости модуля упругости E и равновесного модуля E_∞ от величины V_{kl} для ПК и ПАр соответственно. Зависимости $E(V_{kl})$ распадаются на два линейных участка, границей которых служит температура стеклования рыхлоупакованной матрицы T_c' [60]. Таким образом, ниже T_c' величина E определяется суммарным вкладом как кластеров, так и рыхлоупакованной матрицы, а выше T_c' — только вкладом кластеров [91]. Такое положение совершенно объяснимо — выше T_c' модуль упругости расстеклованной матрицы составляет величину порядка 2 МПа [65], что в масштабе рис. 18а практически равно нулю. Особенно интересен тот факт, что вклад рыхлоупакованной матрицы в E , определяемый экстраполяцией графика $E(V_{kl})$ к $V_{kl} = 0$ не зависит от температуры. Такая ситуация не случайна и имеет фундаментальные причины, заслуживающие особого рассмотрения. Зависимость $E_\infty(V_{kl})$ для ПК, также приведенная на рис. 18а, отличается от зависимости $E(V_{kl})$ при $T < T_c'$ только нулевым вкладом рыхлоупакованной матрицы. По существу наблюдается параллельный перенос графика $E(V_{kl})$ и это обстоятельство указывает на то, что релаксационные процессы в аморфных полимерах при $T < T_c'$ полностью реализуются в рыхлоупакованной матрице.

На зависимостях $E(V_{kl})$ и $E_\infty(V_{kl})$ для ПЭВП, полученных в квазистатических испытаниях на растяжение, наблюдается принципиально отличающаяся картина по сравнению с поведением ПК и ПАр при $T < T_c'$. Протекание релаксационных процессов отражается в изменении наклона графика $E_\infty(V_{kl})$ по сравнению с $E(V_{kl})$. Если равенство нулю величин E и E_∞ при $V_{kl} = 0$

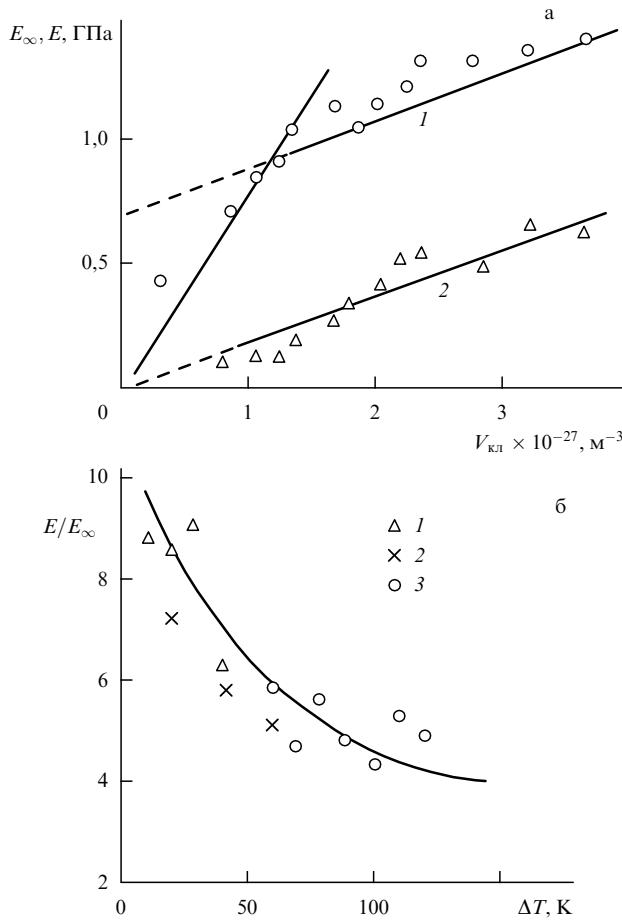


Рис. 18. Зависимости: (а) модуля упругости E (1) и равновесного модуля E_∞ (2) от плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки запечатлений для ПК; (б) отношения E/E_∞ от разности температур $\Delta T = T_c - T$ для ПК (1), ПАр (2) и от $(T_m - T)$ для ПЭВП (3).

определяется низким ($\sim 2,1$ МПа [65]) модулем упругости рыхлоупакованной матрицы, которая при используемых температурах испытаний (293–363 К) является расстекленной [57], то уменьшение наклона указывает на изменение механизма структурной релаксации, которая теперь определяется второй компонентой структуры — кластерами.

Рассмотрим причины предполагаемого изменения механизма структурной релаксации. Ранее было показано [254, 304], что в процессе деформирования аморфных полимеров возможны два механизма: возникновение и "замораживание" неравновесных конформаций макромолекул (механизм I) и взаимное перемещение соединенных проходными цепями элементов надмолекулярной структуры (механизм II). По своей сути процессы релаксации противоположны процессам деформирования, и поэтому указанная трактовка может быть использована для объяснения полученных данных. Очевидно, что при застекленной рыхлоупакованной матрице структурная релаксация за счет перемещения кластеров затруднена (или, во всяком случае, требует очень больших промежутков времени) и поэтому релаксация реализуется возвратом цепей в неравновесных конформациях к равновесным (механизм I). При приложении напряжения этот процесс достаточно легко реализуется в рыхлоупакованной матрице, где значения f_c велики. В случае

расстекленной рыхлоупакованной матрицы (ПК и ПАр при $T > T'_c$ и ПЭВП) процессы релаксации в ней протекают очень быстро, вязкость ее значительно снижается [110] и появляется возможность перемещения кластеров (механизм II), что и определяет теперь процесс структурной релаксации. Зависимости $E(V_{\text{кл}})$ и $E_\infty(V_{\text{кл}})$ при $T > T'_c$ для ПК и ПЭВП практически совпадают, что подтверждает идентичность механизмов структурной релаксации. Отметим, что указанное совпадение зависимостей E и E_∞ от $V_{\text{кл}}$ для ПК при $T > T'_c$ и ПЭВП также являются косвенным подтверждением предложенной выше привязки температурных переходов для ПЭВП, где интервал $T \sim 140$ –170 К ассоциируется с T_m , а T — с T_c .

Еще одно подтверждение предполагаемой идентичности указывают данные, полученные в ударных испытаниях ПЭВП. Увеличение длины надреза уменьшает время до разрушения образцов, что приводит к росту E из-за незавершенности релаксационных процессов [47], а также и к механическому стеклованию части рыхлоупакованной матрицы, которая теперь дает существенный вклад в величину E .

В [182, 305] в качестве показателя, характеризующего зависимость релаксационных свойств от температуры, использована обратная величина относительного спада напряжения в течение определенной длительности его релаксации β :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{\sigma_h}{\sigma_h - \sigma_k}, \quad (121)$$

где σ_h — напряжение в момент нагружения, σ_k — напряжение через определенное время протекания релаксации.

В рамках предполагаемых механизмов структурной релаксации можно ожидать, что уменьшение размеров кластеров по мере роста T должно облегчить процесс, протекающий по механизму II, следовательно, можно ожидать корреляции между $1/\beta$ и F (напомним, что число сегментов в одном кластере равно $F/2$ [55]), что и оказалось оправданным [166], а величина $1/\beta$ стремится к единице при полном термофлуктуационном распаде кластеров, т.е. при $F \rightarrow 2$ и $T \rightarrow T_c$.

Глубину протекания релаксационных процессов можно выразить отношением E/E_∞ . Чем меньше E_∞ , тем полнее завершенность этих процессов и тем больше отношение E/E_∞ . Аналогичную трактовку предложил Бойд [285, 286], который показал, что величина пиков вторичной релаксации определяется разностью $E - E_\infty$. На рисунке 18б показана зависимость E/E_∞ от разности температур $T_c - T$ (для ПЭВП — от разности $T_m - T$), т.е. от степени приближения T к T_c (T_m). Как следует из рис. 18б, степень завершенности растет для всех трех указанных полимеров по мере приближения к T_c (T_m). Это может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, снижением вязкости расстекленной матрицы и, во-вторых, уменьшением объема кластеров по мере повышения T . Обе указанные причины способствуют облегчению перемещения кластеров по механизму II.

Таким образом, кластерная модель позволяет идентифицировать механизмы структурной релаксации полимеров. В случае застекленной рыхлоупакованной матрицы процесс релаксации реализуется конформационными перестройками в этой структурной компо-

ненте (механизм I), а в случае ее расстеклования — взаимными перемещениями кластеров (механизм II).

Крейзование. Как отмечалось выше, аморфные стеклообразные полимеры способны деформироваться такими локализованными механизмами пластической деформации, как крейзы [306] и полосы сдвига [307]. Это обстоятельство можно рассматривать как признак негомогенности структуры данных полимеров, подвергаемых воздействию силовых полей. Тем не менее при определенных условиях для описания поведения при деформировании этих же полимеров широкое распространение получили континуальные концепции механики полимеров [197], в связи с чем возникает вопрос об уровне размеров, при котором полимер еще можно рассматривать как гомогенное твердое тело. Как показали Феллерс и Хуанг [87] (см. уравнение (17)), негомогенность структуры полимера определяет его склонность к крейзованию — чем выше степень негомогенности, тем легче крейзуется полимер. Таким образом, появляется возможность получить непосредственную взаимосвязь структуры и склонности полимера к крейзованию. Ниже это будет сделано с привлечением теории флюктуации [87].

В рамках уравнения (17) свободный от "захлестов" объем V_0 рассматривается как случайная величина, что исключает ее связь со структурой полимера. В рамках кластерной модели объем V_0 можно представить себе как кубический объем рыхлоупакованной матрицы (по определению свободной от узлов кластерной сетки), ограниченный восемью кластерами, расположенными в вершинах этого куба. Его объем $V_{\text{стр}}$ можно легко определить как величину, обратную числу кластеров $N_{\text{кл}}$ на единицу объема полимера. Величина $N_{\text{кл}}$, согласно Флори, равна [56]

$$N_{\text{кл}} = \frac{2V_{\text{кл}}}{F}, \quad (122)$$

и

$$V_{\text{стр}} = \frac{F}{2V_{\text{кл}}}. \quad (123)$$

Полученную таким образом величину $V_{\text{стр}}$ можно сравнить с V_0 — объемом, необходимым для образования полости крейза, который оценивается из уравнения (17). Рассмотрим физический смысл входящих в это уравнение параметров. Напряжение крейзования σ_c допускает несколько трактовок. Совершенно понятно, что существуют напряжения зарождения крейза, его разрушения и т.д. [308, 309]. В настоящей трактовке в качестве σ_c было выбрано наибольшее главное напряжение σ_{yy} зарождения кластера, определяемое по методике [309]. Такой выбор обусловлен рассмотрением процесса зарождения полостей и, следовательно, крейза.

Более подробного рассмотрения требует и экспериментальное определение модуля упругости E , который, как отмечалось выше, примерно равен объемному модулю B в уравнении (17) (при $\mu \sim 0,33$). Как известно [47, 310], в ударных испытаниях полимеров наблюдается сильная зависимость E от деформации ε , обусловленная ангармонизмом межмолекулярных связей. Поскольку речь идет о зарождении крейзов, то корректным будет выбор величины E при деформации зарождения крейза ε_c . Для ПК и ПАр величину ε_c можно принять $\sim 0,02$ [220].

Сравнение величин E , определяемых по наклону линейного участка диаграммы нагрузка — время ($P-t$) в ударных испытаниях и оцененных методом упругого отскока [47] при $\varepsilon \cong 0,02$, показало, что первые значительно (примерно в 1,5 раза) выше вторых и это расхождение отразится на точности оценки V_0 по уравнению (17). И, наконец, как и ранее, в качестве T_0 принята температура стеклования T_c .

Расчеты V_0 по уравнению (17) с использованием величин E , оцененных по наклону линейного участка диаграммы $P-t$, дают завышенные значения этого параметра по сравнению с $V_{\text{стр}}$. Тем не менее отметим, что и в этом случае для V_0 и $V_{\text{стр}}$ получены величины одного порядка и с идентичным ходом температурной зависимости. Гораздо лучшее соответствие по указанным выше причинам дает использование величин E , полученных при $\varepsilon \cong \varepsilon_c$. В этом случае максимальное расхождение не превышает $\sim 22\%$.

Характерно, что величина $V_{\text{стр}}$ не изменяется с температурой, являясь, таким образом, свойством полимера. Соотношения между $V_{\text{кл}}$ и F для ПК и ПАр хорошо аппроксимируются прямыми линиями [221]. Это означает, что повышение $V_{\text{кл}}$ по мере снижения температуры (рис. 2а) происходит присоединением сегментов к уже существующим кластерам, а не образованием новых. Экстраполяция графиков $V_{\text{кл}}(F)$ к $F=0$ дает конечную величину V_3 , которая является характеристикой сетки "захлестов" с плотностью $\sim 0,4 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$, что близко к экспериментальному значению V_3 [66].

По существу, аналогичная трактовка взаимосвязи процессов крейзования и сетки зацеплений ("захлестов") предложена в работе [311]. Однако в отличие от приведенной выше модели, она имеет умозрительный и качественный характер.

Таким образом, величина $V_{\text{стр}}$ в силу своего соответствия V_0 характеризует степень склонности полимера к крейзованию. Наглядным примером является сравнение значений V_0 для ПК и ПАр ($\sim 6,0 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ и $\sim 3,9 \times 10^3 \text{ \AA}^3$ соответственно) и значения V_0 для полистирола (ПС), полученные в работе [87] ($\sim 450 \times 10^3 \text{ \AA}^3$). Понятно, что ПС обладает гораздо более сильной тенденцией к крейзованию, чем ПК и ПАр, что неоднократно подтверждалось на опыте [312, 313]. Отметим также, что уменьшение V_0 снижает тот критический уровень размеров, выше которого к полимеру могут применяться континуальные концепции. На практике это реализуется деформированием ПК диффузным сдвигом [314], а ПС — сильно локализованными "грубыми" полосами сдвига [307].

Физическое (тепловое) старение. Исследованию процесса теплового (физического) старения аморфных полимеров посвящено значительное число работ. Очень часто такие исследования выполнялись на примере ПК, что дает нам хорошую основу для сравнения. Установлено, что влияние теплового старения на структуру и свойства аморфных полимеров обусловлено термодинамической неравновесностью стеклообразного состояния и сам процесс старения можно рассматривать как медленное приближение к равновесию системы с широким распределением времени релаксации [315]. Результаты работ [138, 316] предполагают, что при старении аморфных полимеров ниже их температуры стеклования T_c происходит уплотнение жидкокристаллической упаковки этих полимеров, что опять-таки приближает их структуру к

равновесному стеклообразному состоянию. О конкретных путях реализации указанного приближения существует два основных мнения. Первое из них [317] заключается в том, что старение определяет изменения в свободном объеме. Второе [318], — что эффекты старения обусловлены термообратимыми молекулярными перестройками. В работе [319] уточняется, что эти эффекты в случае ПК обусловлены снижением подвижности фенильных групп и дальнейшим упорядочением цепей полимера. Еще одно уточнение этих процессов дали авторы работы [320]. Они предположили, что при старении происходят относительно тонкие изменения конформаций, более слабые, чем, например, переход от цис- к трансконформациям. Они предположили также, что уменьшение свободного объема является проявлением процесса старения, а не основной причиной изменения физических свойств полимера. Ниже на примере ПК будет рассмотрено, насколько эти предположения и выводы согласуются с кластерной моделью.

Зависимости $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки от температуры испытаний T для исходного и состаренного ПК показывают, что величина $V_{\text{кл}}$ выше для состаренного ПК, т.е. для него выше степень локального порядка. Эта тенденция полностью согласуется с приближением структуры аморфного полимера при тепловом старении к равновесному состоянию, поскольку таковым будет полностью упорядоченное состояние. Из сравнения зависимостей $V_{\text{кл}}(T)$ и $F(T)$ следует, что при старении число кластеров на единицу объема полимера остается примерно постоянным, но число сегментов в кластере увеличивается, т.е. кластеры становятся более стабильными. Кроме того, увеличение числа сегментов в кластере при старении согласуется с выводами работы [320] о том, что структурные изменения обусловлены относительно тонкими конформационными изменениями.

Зависимости флюктуационного свободного объема f_c от T приведены на рис. 19, откуда видно, что величина f_c для исходного ПК выше, чем для состаренного, во всем

интервале температур. Это подтверждает выводы работы [317]. Антибатность графиков $V_{\text{кл}}(T)$ и $f_c(T)$ предполагает возможность корреляции между этими параметрами. Это предположение подтверждают графики, приведенные на рис. 19 (кривые 3, 4). Однако зависимости $f_c(V_{\text{кл}})$ не совпадают для исходного и состаренного ПК. Для одной и той же величины $V_{\text{кл}}$ значения f_c будут меньше для состаренного ПК. Поскольку весь флюктуационный свободный объем концентрируется в рыхлоупакованной матрице, то это означает, что в процессе теплового старения происходит ее уплотнение. Такой вывод полностью согласуется с данными для отожженного ПАр, полученными методом аннигиляции позитронов [147]. Далее, представляет интерес экстраполяция графиков рис. 19 (кривые 3, 4) к значениям $f_c = 0$ и $V_{\text{кл}} = 0$. Очевидно, что при $f_c = 0$ должна быть получена плотноупакованная структура полимера, по сути дела, один гигантский кластер [171, 321]. Величина $V_{\text{кл}}$ для такой структуры по аналогии с уравнением (9) может быть оценена как $L/l_{\text{ст}}$, что для ПК (исходного или состаренного) дает значение $7,04 \times 10^{-27} \text{ м}^{-3}$. Экстраполяция к $f_c = 0$ дает близкое значение, $\sim 6,8 \times 10^{-27} \text{ м}^{-3}$ [321]. Экстраполяция зависимости $f_c(V_{\text{кл}})$ к $V_{\text{кл}} = 0$ дает величину флюктуационного свободного объема полимера при температуре стеклования T_c . Эта величина различна для исходного ($\sim 0,150$) и состаренного ($\sim 0,133$) ПК. Хотя эти значения и превышают универсальную величину Симхи–Бойера ($\sim 0,113$ [298]), но полностью согласуются с расчетами Санчеса (0,105–0,159 [174]).

Как известно [140], для большинства аморфных стеклообразных полимеров не выполняется критерий Пригожина–Дефая, а это означает, что для характеристики структуры этих полимеров одного параметра порядка недостаточно. Справедливость этого довода на примере ПК наглядно демонстрируют графики $f_c(V_{\text{кл}})$. Очевидно, что разные значения f_c при одном и том же $V_{\text{кл}}$ означают, что кроме $V_{\text{кл}}$ требуется еще один параметр порядка, характеризующий состояние рыхлоупакованной матрицы.

Тепловое старение сетчатых полимеров (ЭАГ и состаренный в течение 3-х лет ЭАГ_c) рассмотрено в [322]. Как было показано выше, в стеклообразном состоянии полимеров модуль упругости E определяется суммарным вкладом кластеров и рыхлоупакованной матрицы (E_{pm}), если последняя расстеклена, то $E_{\text{pm}} = 0$ (рис. 18а). Таким образом, зависимость $E(V_{\text{кл}})$ позволяет определить величину E_{pm} экстраполяцией графиков к $V_{\text{кл}} = 0$. Зависимости E и E_{pm} от $K_{\text{ст}}$ для ЭАГ и ЭАГ_c показывают, что в процессе теплового старения наблюдается существенное снижение модуля упругости, которое почти полностью обусловлено уменьшением E_{pm} . Поскольку все эффективные релаксаторы концентрируются в рыхлоупакованной матрице, то очевидно, что наблюдаемый эффект старения вызван релаксацией напряжения в рыхлоупакованной матрице [322].

Анализ зависимостей $F(K_{\text{ст}})$ для ЭАГ и ЭАГ_c показал, что в процессе теплового старения наблюдается некоторое снижение F . Этот факт совместно с данными зависимостей $V_{\text{кл}}(K_{\text{ст}})$ предполагает, что в процессе старения сетчатых полимеров происходит не увеличение числа сегментов в уже имеющихся кластерах (ср. с данными для ПК), а рост числа нестабильных кластеров [322]. Полученный результат объясняет

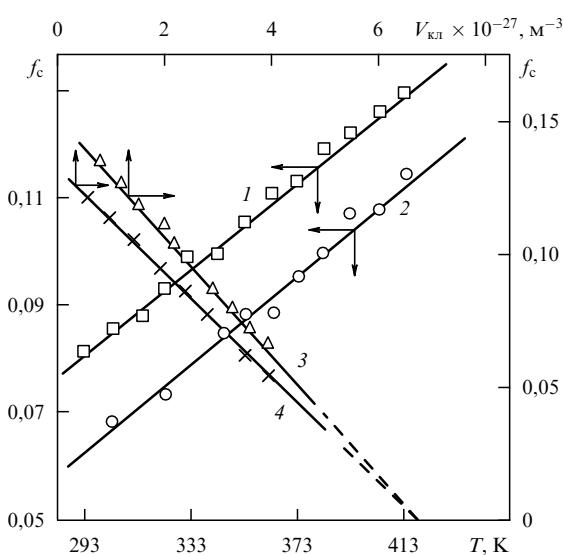


Рис. 19. Зависимости относительного флюктуационного свободного объема f_c от температуры T (1, 2) и от плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений (3, 4) для исходного (1, 3) и состаренного (2, 4) ПК [321].

появление "зуба текучести" на кривых $\sigma - \varepsilon$ состаренных эпоксиполимеров и его исчезновение после достижения текучести [279].

Таким образом, трактовка процесса теплового старения ниже T_c аморфных стеклообразных полимеров в рамках кластерной модели позволяет количественно характеризовать происходящие структурные изменения [171, 321, 322].

Пластификация. Пластификацией называется введение в полимер органических соединений с целью придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки [323]. Из-за большой практической важности эффекта пластификации в последние примерно 40 лет исследованию различных его аспектов неизменно уделяется значительное внимание. Был обнаружен так называемый эффект антипластификации — увеличение жесткости и прочности полимеров при увеличении в них концентрации пластификатора [323]. В настоящее время наиболее аргументированным является подход, основанный на предположении о возникновении (или видоизменении) упорядоченности при введении небольших количеств пластификатора, что и вызывает повышение жесткости полимера [324–326]. Дальнейшее увеличение количества пластификатора не приводит к упорядочению структуры полимера: жесткость полимера уменьшается, прочность снижается. Однако до настоящего времени эти структурные изменения описывались только на качественном уровне. Ниже рассмотрим количественное описание структурных изменений в ПК при введении в него дибутилфталата (ДБФ), которые и определяют хорошо известные эффекты пластификации и антипластификации [171].

На рисунке 20а представлено влияние содержания ДБФ в ПК на $V_{\text{кл}}$ и число сегментов в одном кластере $F/2$. Обращает на себя внимание разное концентрационное поведение величин $V_{\text{кл}}$ и $F/2$. Первая из них монотонно уменьшается по мере увеличения $C_{\text{ДБФ}}$. Иначе говоря, уровень локального порядка в ПК монотонно снижается пластификатором. Однако экстремальное увеличение числа сегментов в кластере говорит о перестройке последних. Одновременное рассмотрение зависимостей $V(C_{\text{ДБФ}})$ и $F/2(C_{\text{ДБФ}})$ предполагает, что введение пластификатора приводит к разрушению менее стабильных (с меньшим $F/2$) кластеров и одновременному формированию более стабильных (с большим $F/2$) структур.

Зависимости E , T_c и σ_t от содержания пластификатора $C_{\text{ДБФ}}$ показывают, что если два последних параметра монотонно уменьшаются по мере роста $C_{\text{ДБФ}}$, то величина E проходит через максимум при $C_{\text{ДБФ}} \sim 2,5\%$, что соответствует максимуму $F/2$ на рис. 20а [171].

Если предположить, что значения T_c и σ_t полностью определяются величиной $V_{\text{кл}}$ (т.е. уровнем локального порядка), то связь E и структуры носит более сложный характер. Первое предположение подтверждают графики $T_c(V_{\text{кл}})$ и $\sigma_t(V_{\text{кл}})$, показанные на рис. 20б. Видно, что оба указанных графика линейны. Кроме того, экстраполяция зависимости $T_c(V_{\text{кл}})$ к $V_{\text{кл}} = 0$ демонстрирует, что при отсутствии локального порядка температура стеклования ПК будет равна температуре испытаний (293 К), т.е. ПК при таких условиях станет каучукоподобным. Иначе говоря, условием расстеклования аморфного полимера является распад локального порядка. Естественно, что при этих же условиях $\sigma_t = 0$,

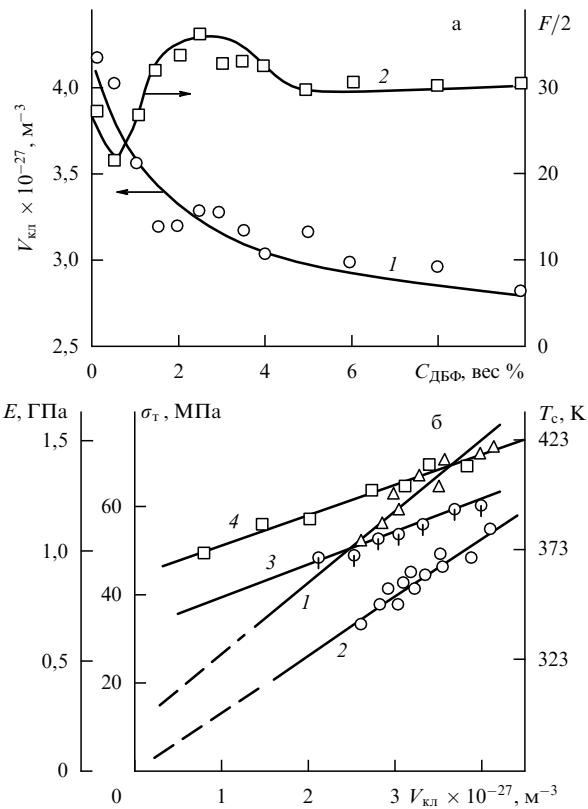


Рис. 20. Зависимости: (а) плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений (1) и числа сегментов в кластере $F/2$ (2) от содержания дибутилфталата $C_{\text{ДБФ}}$; (б) температуры стеклования T_c (1), предела текучести σ_t (2) и модуля упругости E (3, 4) от плотности $V_{\text{кл}}$ кластерной сетки зацеплений для ПК, пластифицированного дибутилфталатом [171]. Кривая 3 — без ДБФ, кривая 4 — с 10 % ДБФ.

что и демонстрирует экстраполяция графика $\sigma_t(V_{\text{кл}})$ к $V_{\text{кл}} = 0$ (рис. 20б). В отличие от кривых 1, 2 зависимости модуля упругости E от $V_{\text{кл}}$ для исходного ПК и ПК, содержащего 2,5 и 10 % (кривые 3, 4), при $V_{\text{кл}} \rightarrow 0$ экстраполируются к ненулевым значениям E . Сравнение кривых, приведенных на рис. 20б (3, 4), позволяет утверждать, что, во-первых, антипластифицированный ПК имеет наименьшую величину E_{pm} при $V_{\text{кл}} = 0$. Это предполагает, что эффект антипластификации обусловлен не только формированием более стабильных кластеров, но и "раздергиванием" рыхлоупакованной матрицы, в результате чего снижается ее жесткость. Во-вторых, для антипластифицированного ПК наклон прямой $E(V_{\text{кл}})$ наибольший, что в конечном счете компенсирует указанный выше эффект уменьшения жесткости рыхлоупакованной матрицы, т.е. наиболее стабильные кластеры являются и наиболее жесткими. В-третьих, при одинаковых наклонах величина E_{pm} для пластифицированного ПК больше, чем для исходного. Можно предположить, что повышенная жесткость рыхлоупакованной матрицы пластифицированного ПК обусловлена заполнением полостей свободного объема пластификатором, о чем говорит и монотонное снижение коэффициента газопроницаемости по мере роста $C_{\text{ДБФ}}$. Указанные графики (см. рис. 20) дают наглядное количественное описание структурных изменений ПК при его пластификации ДБФ, согласующееся с данными, полученными другими авторами.

6. Заключение

Работа посвящена изложению физических основ кластерной модели стеклообразных полимеров, находящихся в аморфном состоянии. Анализ экспериментальных данных и теоретических работ показывают возможность реализации локального порядка в аморфных полимерах. Как результат, получены доказательства предположения о том, что: а) узлы сетки макромолекулярных зацеплений в некристаллических областях аморфо-кристаллических полимеров представляют собой области локального порядка (кластеры); б) изменение плотности кластерной сетки зацеплений оказывает влияние на структуру и свойства полимера. При этом наиболее вероятным типом надсегментальных упорядоченных структур в аморфном состоянии полимеров является аналог кристаллита с вытянутыми цепями. Рассмотрение с этих позиций двух основных модельных подходов к областям локального порядка в стеклообразных полимерах — со сложенными ("пачки") и вытянутыми (кластеры) цепями — приводит к выводу о разной их реакции на механическое деформирование. Если "пачки" при больших деформациях способны к разворачиванию складок в распрымленные конформации, то кластеры такой возможности не имеют и деформирование полимера может происходить только путем распрымления проходных цепей. Исходя из этих предположений и аналогии с кристаллическими телами, в которых всякое прерывание дальнего порядка является дефектом, предлагается локально упорядоченные области в стеклообразных полимерах рассматривать как структурные дефекты в том смысле, что они нарушают полный беспорядок. В этой связи входящий в кластер сегмент можно рассматривать как линейный дефект — аналог дислокации в кристаллических твердых телах.

При трактовке экспериментальных данных предлагается рассматривать ту особенность описания структуры аморфного состояния стеклообразных полимеров в рамках кластерной модели, что кластерная модель не опровергает большое количество полученных ранее результатов (при рассмотрении параметра Грюнайзена, коэффициента Пуассона, уравнения Муни–Ривлина, флуктуационного свободного объема, переколяционных моделей и других данных), а дает им рациональное объяснение и является своего рода унифицированной моделью описания структуры. Несомненным достоинством такого подхода является то, что параметры кластерной модели могут быть получены из независимых испытаний разными методами.

Применение кластерной модели для описания процессов, протекающих в аморфных полимерах, показало, что модуль упругости контролируется жесткостью некристаллической компоненты и можно количественно определить вклад кристаллических и аморфных областей в суммарную величину упругости, текучести и разрушения. Процесс расстеклования ассоциируется с распадом "замороженного" локального порядка (с распадом кластеров) и поэтому происходит в широком интервале температур. При этом процесс текучести контролируется не расстеклованием рыхлоупакованной матрицы, а потерей кластерами устойчивости (стабильности). Анализ скейлинга молекулярных характеристик и структурной релаксации показал, что кластерная модель позволяет идентифицировать их механизм. В случае

застеклованной рыхлоупакованной матрицы процесс релаксации реализуется конформационными перестройками в этой структурной компоненте (механизм I), а в случае ее расстеклования — взаимными перемещениями кластеров (механизм II). Рассмотрение крейзования, физического старения и пластификации выявило, что параметры этих процессов взаимосвязаны с параметрами кластерной модели и возможна количественная характеристика происходящих структурных изменений.

Обобщение большого фактического материала дает основание утверждать, что на сегодня нет причин подвергать сомнению наличие локального порядка в структуре аморфных стеклообразных полимеров. Основным дискутируемым вопросом остается выбор модели. В качестве одного из вариантов кластерная модель обладает рядом несомненных достоинств: а) ее параметры определяются независимыми методами; б) она количественно описывает большой набор свойств; в) хорошо согласуется с современными физическими концепциями; г) может быть использована для моделирования структуры полимеров при прогнозировании их свойств.

Основным фактором, который определяет взаимосвязь локального порядка и фрактальной природы структуры полимеров в конденсированном состоянии, является то, что обе указанные особенности отражают фундаментальное свойство этого состояния — его термодинамическую неравновесность, а неравновесные процессы, как показано в [327], формируют фрактальные структуры. Физическое описание таких структур в полимерах в рамках представления о локальном порядке дает кластерную модель структуры аморфного состояния, которая количественно идентифицирует ее элементы. Поскольку эти модели рассматривают структуру как бы с двух сторон, то они превосходно дополняют друг друга.

Как известно [191], структуры, которые ведут себя как фрактальные на малых и как однородные на больших масштабах длины, называют однородными фракталами. Такими фракталами являются переколяционные кластеры у порога переколяции. Как было показано выше (см. раздел 4), кластерная система является переколяционной и в силу этого — однородным фракталом. Таким образом, наличие локального порядка в конденсированном (стеклообразном) аморфном состоянии полимеров определяет их структуру. Между стеклообразными полимерами и однородными фракталами имеется аналогия, суть которой в том, что для описания структуры стеклообразных полимеров требуется более одного параметра порядка, поскольку они не подчиняются критерию Пригожина–Дефая. Что касается евклидовых объектов, то они обладают трансляционной симметрией и, как следствие, для их описания достаточно одного показателя, а именно, евклидовой размерности d . Фрактальные объекты обладают дилатационной симметрией, вследствие чего для их характеристики требуется не менее трех размерностей — хаусдорфовой d_f , спектральной d_s и евклидовой d . Если принять $d = 3$, то как минимум потребуется еще две размерности: d_f и d_s .

Представляя собой количественную трактовку, кластерная модель предназначена для аналитического описания соотношений структура–свойство полимеров. И в этой связи одним из перспективных направлений исследования локального порядка (кластеров) может быть рассмотрение их как диссипативных структур. Такой

подход позволяет использовать математический аппарат синергетики для описания структуры полимеров. Неоспоримым достоинством этого направления в науке о полимерах является возможность исследования взаимосвязей между исходной и полученной в результате различных воздействий (механического, теплового и др.) структурами. Если исходить из предположения о наборе структурных образований в полимере, находящемся в аморфном стеклообразном состоянии (т.е. некоего их распределения), то весьма перспективным представляется использование мультифрактального подхода к параметризации структуры полимеров.

Список литературы

1. Каргин В А, Китайгородский А И, Слонимский Г Л *Коллоидный журнал*. **19** (2) 131 (1957)
2. Yoon D Y, Flory P J *Polymer* **18** 509 (1977)
3. Boyer R F *J. Macromol. Sci. Phys.* **B** **12** (2) 253 (1976)
4. Fischer E W et al., in *33rd IUPAC Int. Symp. Macromol., Montreal, July 8–13, 1990: Book Abstr.* (1990) p. 335
5. Crist B, Tanzer J D, Graessley W W *J. Polymer Sci. B* **25** 545 (1987)
6. Callea K P et al. *J. Polymer Sci. B* **25** 651 (1987)
7. Йех Т С *Высокомолек. соед. А* **21** 2433 (1979)
8. Fischer E W Z. *Naturforsch. A* **12** 753 (1957)
9. Keller A *Philos. Mag.* **2** 1171 (1957)
10. Till P H J. *Polymers Sci.* **24** (106) 301 (1957)
11. Pechhold V W *Kolloid Z. Z. Polymere* **228** (1–2) 1 (1968)
12. Кауш Г *Разрушение полимеров* (М.: Мир, 1981)
13. Антипов Е М и др. *Высокомолек. соед. Б* **17** (3) 172 (1975)
14. Поддубный В И, Лаврентьев В К *Высокомолек. соед. Б* **32** (5) 354 (1990)
15. Овчинников Ю К и др. *Высокомол. соед. А* **20** 1742 (1978)
16. Антипов Е М и др. *Высокомолек. соед. А* **20** 1727 (1978)
17. Кашаев Р С и др. *Высокомолек. соед. Б* **26** (2) 115 (1984)
18. Федотов В Д, Кадиевский Г М *Высокомолек. соед. А* **20** 1565 (1978)
19. Федотов В Д и др. *Высокомол. соед. А* **19** 327 (1977)
20. Ращупкин В П и др. *Высокомолек. соед. Б* **14** 484 (1972)
21. Grubb D T, Yoon D Y *Polymer Commun.* (3) 84 (1986)
22. Jager E, Muller J, Jungnickel B Y *Prog. Colloid Polymer Sci.* **71** 145 (1985)
23. Овчинников Ю К, Маркова Г С, Каргин В А *Высокомолек. соед. А* **11** 329 (1969)
24. Gervinska L, Fischer E W *J. Non-Cryst. Solids* **75** (1–3) 63 (1985)
25. Takeuchi Y, Yamamoto F, Shuto Y *Macromolecules* **19** 2059 (1986)
26. Muzeau E, Johari G P *Chem. Phys.* **149** (1–2) 173 (1990)
27. Bouda V *Polymer Degrad. Stab.* **24** (4) 319 (1989)
28. Каргин В А и др. *ДАН СССР* **167** 384 (1966)
29. Каргин В А, Берестнева З Я, Калашников В Т *Успехи химии* **36** (2) 203 (1967)
30. Надежин Ю С, Сидоревич А В, Ашеров Б А *Высокомолек. соед. А* **18** 2626 (1976)
31. Китайгородский А И *Смешанные кристаллы* (М.: Наука, 1983)
32. Fischer E W, Dettenmaier M J. *Non-Cryst. Solids* **31** (1–2) 181 (1978)
33. Wendorff J H *Polymer* **23** 543 (1982)
34. Хоникомб Р В *Пластическая деформация металлов* (М.: Мир, 1972)
35. Argon A S *Philos. Mag.* **28** 839 (1973)
36. Argon A S *J. Macromol. Sci. Phys.* **B** **8** 573 (1973)
37. Bowden P B, Raha S *Philos. Mag.* **29** 149 (1974)
38. Escaig B *Ann. Phys. (Paris)* **3** 207 (1978)
39. Pechhold W R, Stoll B *Polymer Bull.* **7** (4) 413 (1982)
40. Синани А Б, Степанов В А *Механика композитных матер.* (1) 109 (1981)
41. Алигулиев Р М, Хитеева Д М, Оганян В А *Высокомолек. соед. Б* **30** (4) 268 (1988)
42. Алигулиев Р М и др. *ДАН АзССР* **45** (5) 28 (1989)
43. Перепечко И И, Максимов А В *Высокомолек. соед. Б* **31** (1) 54 (1989)
44. Козлов Г В, Белошенков В А, Варюхин В И *ПМТФ* **37** (3) 115 (1996)
45. Иванова В С и др. *Синергетика и фракталы в материаловедении* (М.: Наука, 1994)
46. Иванова В С *Синергетика: Прочность и разрушение металлических материалов* (М.: Наука, 1992)
47. Козлов Г В, Сандитов Д С *Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров* (Новосибирск: Наука, 1994)
48. Сандитов Д С, Козлов Г В *Физика и химия стекла* **21** 547 (1995)
49. Haward R N *J. Polymer Sci. B* **33** 1481 (1995)
50. Haward R N *Polymer* **28** 1485 (1987)
51. Boyce M C, Parks D M, Argon A S *Mech. Mater.* **7** (1) 15 (1988)
52. Boyce M C, Parks D M, Argon A S *Mech. Mater.* **7** (1) 35 (1988)
53. Haward R N *Macromolecules* **26** 5860 (1993)
54. Бартенев Г М, Френкель С Я *Физика полимеров* (Л.: Химия, 1990)
55. Белоусов В Н и др. *ДАН СССР* **313** (3) (1990)
56. Flory P J *Polymer J.* **17** (1) 1 (1985)
57. Берштейн В А, Егоров В М *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров* (Л.: Химия, 1990)
58. Graessley W W *Macromolecules* **13** 372 (1980)
59. Перепечко И И, Старцев О В *Высокомолек. соед. Б* **15** (5) 321 (1973)
60. Белоусов В Н, Коцев Б Х, Микитаев А К *ДАН СССР* **270** (5) 1145 (1983)
61. Аржаков С А, Бакеев Н Ф, Кабанов В А *Высокомолек. соед. А* **15** 1154 (1973)
62. Нарасава И *Прочность полимерных материалов* (М.: Химия, 1987)
63. Козлов Г В, Сандитов Д С *Высокомолек. соед. Б* **35** 2067 (1993)
64. Gent A N, Madan S J. *Polymer Sci. B* **27** 1529 (1989)
65. Graesley W W, Edwards S F *Polymer* **22** 1329 (1981)
66. Wu S J. *Polymer Sci. B* **27** 723 (1989)
67. Будтов В П *Физическая химия растворов полимеров* (СПб.: Химия, 1992)
68. Машуков Н И и др. *Лакокрасочные материалы и их применение* (1) 16 (1992)
69. Баринов В Ю *Высокомолек. соед. Б* **23** (1) 66 (1981)
70. Flory P J *Pure Appl. Chem.* **56** (3) 305 (1984)
71. Машуков И И и др. *Докл. Адыгск. АН* (Черкесск) **2** (3) 66 (1997)
72. Forsman W C *Macromolecules* **15** 1032 (1982)
73. Aharoni S M *Macromolecules* **16** 1722 (1983)
74. Гладышев Г П *Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов* (М.: Наука, 1988)
75. Gladyshev G P *J. Theor. Biol.* **75** (4) 425 (1978)
76. Гладышев Г П, Гладышев Д П "О физико-химической теории биологической эволюции", Препринт (М.: Олимп, 1993)
77. Gladyshev G P *J. Biol. Systems* **1** (2) 115 (1993)
78. Гладышев Г П, Гладышев Д П *ЖФХ* **68** 790 (1994)
79. Гладышев Г П *Изв. РАН. Сер. Биол.* (31) 5 (1995)
80. Баронин Д В, Козлов Г В, Новиков В У, в кн. *Симп. "Синергетика 96"*, Москва, 12–14 ноября 1996 (1996) с. 221
81. Белошенко В А, Козлов Г В, Липатов Ю С *ФТТ* **36** 2903 (1994)
82. Matsuoka S, Bair H E J. *Appl. Phys.* **48** 4058 (1977)
83. Wu S J. *Appl. Polymer Sci.* **46** 619 (1992)
84. Привалко В П, Липатов Ю С *Высокомолек. соед. А* **13** 2733 (1971)
85. Gladyshev G P *J. Biol. Phys.* **20** (2) 213 (1994)
86. Козлов Г В, Белоусов В Н, Микитаев А К *Физика и техника высоких давлений* **8** (1) 64 (1998)
87. Fellers J F, Huang D C *J. Appl. Polymer Sci.* **23** 2315 (1979)
88. Lin Y-H *Macromolecules* **20** 3080 (1987)
89. Андранинова Г П, Каргин В А *Высокомолек. соед. А* **12** (1) 3 (1970)
90. Козлов Г В, Белошенко В А, Варюхин В Н *УФЖ* **41** (2) 218 (1996)
91. Шогенов В Н и др. *Высокомолек. соед. А* **33** (1) 155 (1991)
92. Thierry A, Oxborough R J, Bowden P B *Philos. Mag.* **30** 527 (1974)
93. Charlesby A, Jaroszkiewicz E M *Eur. Polymer J.* **21** (1) 55 (1985)
94. Белошенко В А и др. *Физика и техника высоких давлений* **4** (3–4) 113 (1994)
95. Белошенко В А и др. *Физика и техника высоких давлений* **5** (2) 75 (1995)

96. Козлов Г В и др. *Докл. НАН Украины. Сер. Б* (12) 126 (1994)
97. Машуков Н И и др., в кн. *Тез. Докладов VI Всесоюзн. координац. совещ. по спектроскопии полимеров* (Минск, 1989) с. 81
98. Машуков Н И и др. "Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода", Препринт ИХФ АН СССР (М.: ИХФ АН СССР, 1990)
99. Машуков Н И и др. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* (8) 1915 (1990)
100. Машуков Н И и др. *Лакокрасочные материалы и их применение* (5) 38 (1990)
101. Машуков Н И и др., в сб. *Теория и практика катализитических реакций и химии полимеров* (Чебоксары: Изд-во ЧГУ, 1990)
102. Машуков Н И и др. *Пластические массы* (5) 61 (1991)
103. Машуков Н И, Гладышев Г П, Козлов Г В *Высокомолек. соед. А* **33** 2538 (1991)
104. Уайт Р, Джебелл Т *Дальний порядок в твердых телах* (М.: Мир, 1982)
105. Boyer R F *Polymer Engng. Sci.* **8** (3) 161 (1968)
106. Белоусов В Н, Козлов Г В, Машуков Н И *Докл. Адыгск. АН* (Черкесск) **2** (2) 74 (1996)
107. Козлов Г В, Мильман Л Д, Микитаев А К "Локальный порядок в аморфно-кристаллическом полимере", Деп. ВИНИТИ РАН № 622-Б97 (1997)
108. Curro J J, Roe R-J *Polymer* **10** 1424 (1984)
109. Rathje J, Ruland W *Colloid Polymer Sci.* **254** (3) 358 (1976)
110. Сандитов Д С, Бартенев Г М *Физические свойства неупорядоченных структур* (Новосибирск: Наука, 1982)
111. Rathje J, Ruland W *Colloid Polymer Sci.* **254** (3) 358 (1976)
112. Вундерлих Б *Физика макромолекул* (М.: Мир, 1979–1984)
113. Seguela R, Rietsch F *Polymer* **27** 703 (1986)
114. Wedgewood A R, Seferis J C *Pure Appl. Chem.* **55** 873 (1983)
115. Okada T, Mandelkern L *J. Polymer Sci. A-2* **5** (2) 239 (1967)
116. Jones T E et al. *J. Chem. Phys.* **88** 3338 (1988)
117. Яворский Б М, Детлаф А А *Справочник по физике* 2-е изд. (М.: Наука, 1964)
118. Кособудский И Д и др. *Высокомолек. соед. А* **27** 689 (1985)
119. Гладышев Г П и др. "Физико-химические свойства полиэтилена, стабилизированного ингибиторами "нецепного" типа", Препринт ОИХФ АН СССР (Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1985)
120. Пискорский В П, Липанов А М, Балусов В А *ЖВХО* **32** (1) 47 (1987)
121. Бельй В А и др. *ДАН СССР* **302** (2) 355 (1988)
122. Привалко В П и др. *Высокомолек. соед. А* **20** 2777 (1978)
123. Козлов Г В и др. *Докл. НАН Украины. Сер. Б* (11) 102 (1995)
124. Boyer R F, Miller R L *Macromolecules* **10** 1167 (1977)
125. Miller R L, Boyer R F *J. Polymer Sci. B* **22** 2043 (1984)
126. Miller R L, Boyer R F, Heijboer J J. *J. Polymer Sci. B* **22** 2021 (1984)
127. Баланкин А С *Синергетика деформируемого тела Ч. I* (М.: МО СССР, 1991)
128. Баланкин А С и др. *Докл. РАН* **326** 463 (1992)
129. Козлов Г В и др. *Физика и техника высоких давлений* **5** (3) 59 (1995)
130. Олейник Э Ф и др. *ДАН СССР* **286** 135 (1986)
131. Melot D et al. *J. Polymer Sci. B* **32** 1805 (1994)
132. Никольский В Г и др. *Высокомолек. соед. А* **25** 2366 (1983)
133. Flory P J *Brit. Polymer J.* **8** (1) 1 (1976)
134. Lin C et al. *Phys. Rev. B* **29** 5060 (1984)
135. Козлов Г В, Белощенко В А, Липская В О *УФЖ* **41** (2) 222 (1996)
136. Гинье А *Рентгенография кристаллов. Теория и практика* (М.: Физматгиз, 1961)
137. Majid C A et al. *Radiat. Phys. Chem.* **16** (5) 379 (1980)
138. Petric S E B *J. Macromol. Sci. Phys. B* **12** (2) 225 (1976)
139. Ball R C *Physica D* **38** (1) 13 (1989)
140. Song H-H, Roe R-J *Macromolecules* **20** 2723 (1987)
141. Murthy N S et al. *Macromolecules* **26** 1712 (1993)
142. Kumar S, Adams W W *Polymer* **28** 1497 (1987)
143. Белощенко В А, Козлов Г В *Механика композитных матер.* **30** (4) 451 (1994)
144. Козлов Г В, Шогенов В Н, Микитаев А К *ДАН СССР* **298** (1) 142 (1988)
145. Козлов Г В, Новиков В У *Материаловедение* (8–9) 3 (1997)
146. Liu R S, Li J Y *Mater. Sci. Engng. A* **114** (1) 127 (1989)
147. Александян Г Г и др. *Химическая физика* **5** 1224 (1986)
148. Макклинток Ф, Аргон А *Деформация и разрушение материалов* (М.: Мир, 1970)
149. Мильман Л Д, Козлов Г В, в сб. *Поликонденсационные процессы и полимеры* (Нальчик: Изд-во КБГУ, 1986) с. 130
150. Шогенов В Н, Козлов Г В, Микитаев А К *Высокомолек. соед. А* **31** 1766 (1989)
151. Песчанская Н Н, Берштейн В А, Степанов В А *ФТТ* **20** 3371 (1978)
152. Сандитов Д С, Козлов Г В *Физика и химия стекла* **19** 593 (1993)
153. Карери Дж *Порядок и беспорядок в структуре материи* (М.: Мир, 1985)
154. Иванова В С и др. *Докл. РАН* **330** (1) 222 (1993)
155. Novikov V, Gazaev M, Kozlov G, in *Second Symposium "Advances in Structured and Heterogeneous Continua"*, Moscow, Russia, 14–16 Aug., 1995 Abstracts (1995) p. 45
156. Козлов Г В и др. "Поведение диссипативных полимерных матриц", Деп. ВИНИТИ № 2944-В95 (1995)
157. Boyer R F *Macromolecules* **25** 5326 (1992)
158. Козлов Г В, Белоусов В Н, Микитаев А К *Изв. вузов, Северо-кавказский регион, Сер. Естеств. науки* (1–2(86)) 71 (1994)
159. Белоусов В Н, Козлов Г В, Липатов Ю С *ДАН СССР* **318** 615 (1991)
160. Mark J E, Sullivan J L *J. Chem. Phys.* **66** 1006 (1977)
161. Sanjuan J, Llorente M A *J. Polymer Sci. B* **26** 235 (1988)
162. Knopoff L, Shapiro J N *Phys. Rev. B* **1** 3893 (1970)
163. Sharma B K *Acoust. Lett.* **4** (2) 19 (1980)
164. Sharma B K *Acoust. Lett.* **4** (1) 11 (1980)
165. Олемский А И, Кацнельсон А А, Умрихин В В *ФТТ* **27** 318 (1985)
166. Sanditov D S et al. *Ukrain. Polymer J.* **1** (3–4) 241 (1992)
167. Козлов Г В, Микитаев А К *Высокомолек. соед. Б* **29** (3) 214 (1987)
168. Козлов Г В, Шетов Р А, Микитаев А К *ДАН СССР* **290** 885 (1986)
169. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945)
170. Ферри Дж *Вязкоупругие свойства полимеров* (М.: ИИЛ, 1963)
171. Сандитов Д С и др. *Физика и химия стекла* **20** (1) 3 (1994)
172. Белоусов В Н и др. *Украинский химический журнал* **62** (1) 1 (1996)
173. Липатов Ю С *Успехи химии* **47** (2) 332 (1978)
174. Sanchez I C *J. Appl. Phys.* **45** 4204 (1974)
175. Белощенко В А, Козлов Г В, Варюхин В И *Физика и техника высоких давлений* **4** (2) 70 (1994)
176. Аверкин Б А и др. *Высокомолек. соед. А* **31** 2173 (1989)
177. Ягфаров М Ш *Высокомолек. соед. А* **30** 79 (1988)
178. Yagpharov M J. *Therm. Anal.* **31** 1073 (1986)
179. Козлов Г В и др. *Высокомолек. соед. Б* **31** 417 (1989)
180. Козлов Г В и др. *Изв. вузов, Северо-кавказский регион, Сер. Естеств. науки* (1–2(86)) 54 (1994)
181. Баланкин А С *ДАН СССР* **319** 1098 (1991)
182. Филинов Е М *Высокомолек. соед. А* **29** 975 (1987)
183. Hong S-D et al. *J. Polymer Sci. B* **21** 1647 (1983)
184. Lamarre L, Sung C S P *Macromolecules* **16** 1729 (1983)
185. Yu W-C, Sung C S P *Macromolecules* **21** 365 (1988)
186. Robertson R E, Simha R, Curro J G *Macromolecules* **17** 911 (1984)
187. Козлов Г В и др. *Физика и химия стекла* **20** 519 (1994)
188. Jean Y C, Sandreczki T C, Ames D P J. *Polymer Sci. B* **24** 1247 (1986)
189. Deng Q, Zandiehnadem F, Jean Y C *Macromolecules* **25** 1090 (1992)
190. Bantle S et al. *Polymer* **23** 1889 (1982)
191. Соколов И М *УФН* **150** 221 (1986)
192. Маневич Л И и др. *ДАН СССР* **289** 128 (1986)
193. Maryolina A, Wu S *Polymer* **29** 2170 (1988)
194. Машуков Н И и др. "Флуктуационная сетка молекулярных зацеплений как переколяционная система", Деп. ВИНИТИ № 1537-В94 (1994)
195. Козлов Г В и др. *Инженерно-физический журнал* **71** (2) 241 (1998)
196. Козлов Г В и др. *Изв. вузов, Северо-кавказский регион, Сер. Естеств. науки* (3–4 (83–84)) 88 (1993)
197. Бакнелл К Б *Ударопрочные пластики* (Л.: Химия, 1981)

198. Козлов Г В, Белоусов В Н, Микитаев А К *ДАН СССР* **274** (2) 338 (1984)
199. Jang B Z, Uhlmann D R, Van der Sande J B *J. Appl. Polymer Sci.* **29** 3409 (1984)
200. Козлов Г В, Шетов Р А, Микитаев А К *Высокомолек. соед. А* **28** 1848 (1986)
201. Donald A M, Kramer E J *J. Polymer Sci. B* **20** 899 (1982)
202. Donald A M, Kramer E J *J. Polymer Sci. B* **20** 1129 (1982)
203. Donald A M, Kramer E J *Polymer* **23** 461 (1982)
204. Kramer E J *Polymer Engng. Sci.* **24** 741 (1984)
205. Henkee C S, Kramer E J *J. Polymer Sci. B* **22** 721 (1984)
206. Yang A C-M et al. *Macromolecules* **19** 2010 (1986)
207. Donald A M *J. Mater. Sci.* **20** 2630 (1985)
208. Berger L L, Kramer E J *Macromolecules* **20** 1980 (1987)
209. Plummer C J G, Donald A M *J. Polymer Sci. B* **27** 325 (1989)
210. Plummer C J G, Donald A M *Macromolecules* **23** 3929 (1990)
211. Haward R N, Murphy B M, White E E T J. *Polymer Sci. A-2* **9** 801 (1971)
212. Hoare J, Hull D *J. Mater. Sci.* **10** 1861 (1975)
213. Сердюк В Д, Коса П Н, Козлов Г В *Физика и техника высоких давлений* **5** (3) 37 (1995)
214. Jud K, Kausch H, Williams J G *J. Mater. Sci.* **16** (1) 204 (1981)
215. Kausch H *Pure Appl. Chem.* **55** 833 (1983)
216. Козлов Г В, Микитаев А К *Изв. СКНЦ ВШ, Сер. Естествен. науки* (3(59)) 66 (1987)
217. Уорд И *Механические свойства твердых полимеров* (М.: Химия, 1975)
218. Kambour R P, Gruner C L *J. Polymer Sci. B* **16** 703 (1978)
219. Kambour R P *Polymer Commun.* **24** 292 (1983)
220. Kambour R P *Polymer Commun.* **25** 357 (1984)
221. Willbourn A H *Polymer* **17** 965 (1976)
222. Микитаев А К, Козлов Г В, Шогенов В Н *Пластичные массы* (2) 32 (1985)
223. Brown N *Mater. Sci. Engng.* **8** (1) 69 (1971)
224. Lee W A, Sewell J H *J. Appl. Polymer Sci.* **12** 1397 (1968)
225. Termonia Y, Smith P *Macromolecules* **21** 2184 (1988)
226. Donald A M, Kramer E J *J. Mater. Sci.* **16** 2967 (1981)
227. Baskes M I *Engng. Fract. Mech.* **6** (1) 11 (1974)
228. Termonia Y, Smith P *Macromolecules* **20** 835 (1987)
229. Козлов Г В и др. *Высокомолек. соед. Б* **29** 311 (1987)
230. Aharoni S M *Macromolecules* **18** 2624 (1985)
231. *Сверхвысокомодульные полимеры* (Под ред. А Чифферри, И Уорда) (Л.: Химия, 1983)
232. Brown D J *Polymer Commun.* **26** (2) 42 (1985)
233. Bott P A, Duckett R A, Ward I M *Polymer* **28** (2) 257 (1987)
234. Raha S, Bowden P B *Polymer* **13** (4) 174 (1972)
235. Kahar N, Duckett R A, Ward I M *Polymer* **19** (2) 136 (1978)
236. Милагин М Ф, Шишкун Н И *Высокомолек. соед. А* **14** 357 (1972)
237. Ломоносова Н В *Высокомолек. соед. А* **20** 2270 (1978)
238. Милагин М Ф, Шишкун Н И *Высокомолек. соед. А* **30** 2249 (1988)
239. Andrews E H *Pure Appl. Chem.* **39** (1–2) 179 (1974)
240. Krigbaum W R, Roe R-G, Smith K J *Polymer* **5** (3) 533 (1964)
241. Popli R, Mandelkern L *J. Polymer Sci. B* **25** 441 (1987)
242. Peacock A J, Mandelkern L *J. Polymer Sci. B* **28** 1917 (1990)
243. Пахомов П М и др. *Высокомолек. соед. А* **26** 1288 (1984)
244. Козлов Г В и др., в кн. *Матер. научн.-техн. конф. по естеств. наукам* (Нальчик: Изд-во КБГУ, 1992) с. 34
245. Levene A, Pullen W J, Roberts J J. *Polymer Sci. A-2* **3** (2) 697 (1965)
246. Козлов Г В и др. *Докл. НАН Украины. Сер. Б* (11) 79 (1996)
247. Качанова И М, Ройтбурд А Л *ФТТ* **31** (4) 1 (1989)
248. Hartman B, Lee G F, Cole R F *Polymer Engng. Sci.* **26** (8) 554 (1986)
249. Козлов Г В и др., в кн. *Матер. научн.-техн. конф. по естеств. наукам* (Нальчик: Изд-во КБГУ, 1992) с. 61
250. Козлов Г В и др. *Механика композитных матер.* **32** (2) 270 (1996)
251. Карцовник В И, Волков В Н, Розенберг В А *Высокомолек. соед. Б* **19** (4) 280 (1977)
252. Газаев М А и др. *Физика и техника высоких давлений* **6** (1) 7 (1996)
253. Бекичев В И *Высокомолек. соед. А* **16** 1479 (1974)
254. Бекичев В И *Высокомолек. соед. А* **16** 1745 (1974)
255. Панин В Е, Лихачев В А, Гриняев Ю В *Структурные уровни деформации твердых тел* (Новосибирск: Наука, 1985)
256. Баланкин А С *Письма в ЖТФ* **16** (7) 14 (1990)
257. Иванова В С, Встовский Г В, в кн. *Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка Т. 24* (Под ред. Л А Петровой) (М.: ВИНТИИ, 1990) с. 43
258. Машуков Н И и др. *Изв. АН СССР. Сер. Хим.* 2143 (1990)
259. Белоусов В Н и др. *Докл. РАН* **328** 706 (1993)
260. Каргин В А, Соголова Т И *ЖФХ* **27** 1039 (1953)
261. Бернштейн В А и др. *Высокомолек. соед. А* **31** 776 (1989)
262. Di Benedetto A T, Trachte K L *J. Appl. Polymer Sci.* **14** 2249 (1970)
263. Сандитов Д С, Мантатов В В *Высокомолек. соед. Б* **32** 869 (1990)
264. Beatty C L, Weaves J L *Polymer Engng. Sci.* **18** 1109 (1978)
265. Bersted B H *J. Appl. Polymer Sci.* **23** (1) 37 (1979)
266. Wool R P, Boyd R H *J. Appl. Phys.* **51** 5116 (1980)
267. Козлов Г В, Белоусов В Н, Липатов Ю С *Докл. АН УССР. Сер. Б* (6) 50 (1990)
268. Машуков Н И и др. *Вопросы оборонной техники. Сер. 15* (3 (97)) 13 (1991)
269. Mikos A G, Peppas N A *J. Chem. Phys.* **88** 1337 (1988)
270. Козлов Г В и др. *Докл. НАН Украины. Сер. Б* (5) 100 (1995)
271. Schrager M *J. Appl. Polymer Sci.* **22** 2379 (1978)
272. Крысок Б Э, Сандаков Г И *Высокомолек. соед. А* **37** 615 (1995)
273. Лобанов А М, Френкель С Я *Высокомолек. соед. А* **22** 1045 (1980)
274. Enns J B, Boyer R F, in *Proc. 17th Int. Symp., Midland Mich., Aug. 18–21, 1985* (New York, 1987) p. 221
275. Boyer R F *J. Macromol. Sci. Phys. B* **18** (2) 461 (1980)
276. Калинчев Э Л, Саковцева М Б *Свойства и переработка термопластов* (Л.: Химия, 1983)
277. Иржак В И, Розенберг Б А, Ениколопян Н С *Сетчатые полимеры: Синтез, структура, свойства* (М.: Наука, 1979)
278. Timm D C, Ayorinde A J, Foral R F *Brit. Polymer J.* **17** (2) 227 (1985)
279. Chang T-D, Brittain J O *Polymer Engng. Sci.* **22** 1221 (1982)
280. Козлов Г В и др. *Докл. НАН Украины. Сер. Б* (10) 117 (1995)
281. Белошенко В А и др. *Механика композитных матер.* **26** (2) 195 (1990)
282. Белошенко В А и др. *Физика и техника высоких давлений* **3** (4) 24 (1993)
283. Flory P J *J. Chem. Phys.* **66** 5720 (1977)
284. Стоянов О В, Дебердеев Р Я *Высокомолек. соед. Б* **29** (1) 22 (1987)
285. Boyd R H *Polymer* **26** 323 (1985)
286. Boyd R H *Polymer* **26** 1123 (1985)
287. Папков С П *Высокомолек. соед. А* **19** (1) 3 (1977)
288. Журков С Н, Егоров Е А *ДАН СССР* **152** 1155 (1963)
289. Бартенев Г М, Шут Н И, Касперский А В *Высокомолек. соед. Б* **30** (5) 328 (1988)
290. Aharoni S M *J. Appl. Polymer Sci.* **23** (1) 223 (1979)
291. Peterlin A *J. Macromol. Sci. Phys. B* **11** (1) 57 (1975)
292. Годовский Ю К *Теплофизика полимеров* (М.: Химия, 1982)
293. Слуцкер А И, Филиппов В Э *Высокомолек. соед. А* **30** 2386 (1988)
294. Вайнштейн Б К *Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах* (М.: Изд-во АН СССР, 1963)
295. Волынская А В, Годовский Ю К, Папков В С *Высокомолек. соед. А* **21** 1059 (1979)
296. Липатов Ю С и др. *Высокомолек. соед. А* **28** 573 (1986)
297. Wunderlich B *J. Chem. Phys.* **61** 1052 (1960)
298. Boyer R F *J. Macromol. Sci. Phys. B* **7** 487 (1973)
299. Нильсен Л *Механические свойства полимеров и полимерных композиций* (М.: Химия, 1978)
300. Машуков Н И и др. *Пластичные массы* (11) 21 (1990)
301. Попова Г С и др. *Анализ полимеризационных пластмасс* (Л.: Химия, 1988)
302. Kavassalis T A, Noolandi J *Macromolecules* **21** 2869 (1988)
303. Mills P J, Hay J N, Haward R N *J. Mater. Sci.* **20** 501 (1985)
304. Аржаков С А, Кабанов В А *Высокомолек. соед. Б* **13** (5) 318 (1971)
305. Аскадский А А, Матвеев Ю И *Химическое строение и физические свойства полимеров* (М.: Химия, 1983)
306. Kambour R P *J. Polymer Sci.: Macromol. Rev.* **7** 1 (1973)
307. Kramer E J *J. Polymer Sci. B* **13** 509 (1975)

308. Fraser R A W, Ward I M *J. Mater. Sci.* **12** 459 (1977)
309. Ishikawa M, Ogawa H *J. Macromol. Sci. Phys. B* **19** 421 (1981)
310. Козлов Г В, Штетов Р А, Микитаев А К *Высокомол. соед. А* **29** 1109 (1987)
311. Michler G H *Macromol. Chem., Macromol. Symp.* **45** (1) 39 (1991)
312. Plati P E, Williams J G *Polymer Engng. Sci.* **15** (6) 470 (1975)
313. Козлов Г В, Шогенов В Н, Микитаев А К, в сб. *Поликонденсационные процессы и полимеры* (Нальчик: Изд-во КБГУ, 1984) с. 35
314. Li J C M, Wu J B C *J. Mater. Sci.* **11** 445 (1976)
315. Berens A R, Hodge I M *Macromolecules* **15** 756 (1982)
316. Chan A H, Paul D R J. *Appl. Polymer Sci.* **24** 1539 (1979)
317. Morgan R J, O'Neal J E *J. Polymer Sci. B* **14** 1053 (1976)
318. Wyzgorski M G *J. Appl. Polymer Sci.* **25** 1455 (1980)
319. Aoki Y, Brittain J O *J. Polymer Sci. B* **15** 199 (1977)
320. Bubeck R A, Yusar H Y *Polymer Commun.* **30** (1) 25 (1989)
321. Козлов Г В и др. *Материаловедение* (в печати)
322. Козлов Г В и др. *Высокомолек. соед. Б* **38** 1423 (1996)
323. Барштейн Р С, Кирилович В И, Носовский Ю Е *Пластификаторы для полимеров* (М.: Химия, 1982)
324. Перепечко И И, Яковенко С С *Высокомолек. соед. А* **23** 1166 (1981)
325. Звонкова Е М и др. *Высокомолек. соед. А* **26** 1228 (1984)
326. Звонкова Е М, Звонков В В, Кербер М Л *Высокомолек. соед. А* **27** 595 (1985)
327. Новиков В У, Козлов Г В *Успехи химии* **69** (6) 576 (2000)

A cluster model for the amorphous state of a polymer

G.V. Kozlov

*Kabardino-Balkariya State University
ul. Chernyshevskogo 173, 360004 Nal'chik, Russian Federation
Tel. (7-866) 225-44 75*

V.U. Novikov

*Moscow State Open University
ul. P. Korchagina 22, 129805 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 909-30 15
E-mail: vknovik@cityline.ru*

Some aspects of local order in the amorphous state of a glassy polymer are discussed. The physical principles behind a cluster model involving a new concept of a structural defect are presented. A comparative analysis of three major approaches to describing the amorphous state of a polymer is given. It is shown that the cluster model is a unified model which presents a new explanation for many previous results on polymer structure and processes and which, unlike previous approaches, has the advantage of being quantitative. Possible future directions in polymer structure studies are discussed.

PACS numbers: **61.41.+e, 61.43.-j, 61.43.Bn, 61.43.Hv, 61.46.+w**

Bibliography — 327 references

Received 6 July 2000, revised 21 November 2000