

**ПРОБЛЕМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ПОЛИМЕРОВ****М. В. Волькенштейн****1. ВВЕДЕНИЕ**

Развитие химии, создавшей новую важнейшую область техники — промышленность синтетических полимерных материалов, развитие биологии, которое привело к физико-химическому истолкованию основных явлений жизни, поставили перед физикой новые проблемы, имеющие перво-степенный научный интерес.

Применение полимерных веществ (в отличие от других материалов, производимых химической промышленностью) основывается на их физических, а не химических свойствах. Практически наиболее важны механические, а также диэлектрические свойства полимеров. Речь идет о высокой эластичности каучуков, исключительной прочности пластмасс и синтетических волокон, о ценных электроизолирующих свойствах ряда технических полимеров. Существенно сочетание различных свойств в одном веществе: так, например, полимерный материал, используемый для автомобильной шины, должен обладать высокоэластичностью (т. е. большими обратимыми деформациями при малом модуле упругости) в широком температурном интервале и в широком интервале частот механического воздействия, а также большим сопротивлением износу, большой прочностью. Очевидно, что не менее важен малый удельный вес каучука. Только полимеры обладают подобными комплексами физических свойств; именно поэтому они приобрели громадную роль в современной технике. Ее настоящее и будущее развитие тесным образом связано с развитием молекулярной и теоретической физики. Основная проблема физики полимеров может быть сформулирована следующим образом: установление связи между химическим строением полимерных веществ и их физическими свойствами.

Физика полимеров есть часть технической физики. Ее содержание, однако, далеко не сводится к применению ранее установленных принципов в новой области техники. Напротив, специфика молекулярного строения полимеров (они построены из длинных цепочечных молекул, состоящих из очень большого числа атомов) и специфика их физических свойств уже потребовали разработки существенно новых теоретических представлений и, прежде всего, новых разделов статистической физики. В этом смысле можно говорить о некотором сходстве физики полимеров с физикой ферромагнетиков.

Технические задачи, связанные с ферромагнетизмом, привели к развитию специальной области теоретической физики, к созданию теории фазовых переходов второго рода, к представлениям о доменной структуре

ферромагнетиков, лежащим в основе теории технического намагничивания. Физика полимеров встречается с еще более сложными принципиальными проблемами, так как имеет дело с неограниченной совокупностью разнообразных веществ, находящихся как в кристаллическом, так и, главным образом, в аморфном состоянии. При этом значимость теоретических исследований в области физики полимеров определяется тремя факторами. Во-первых, теоретическая физика полимеров в будущем должна лечь в основу создания новых материалов с особо ценными свойствами, в основу дальнейшего развития полимерной техники. Во-вторых, построение теоретической физики полимеров означает принципиальное расширение молекулярной физики, ранее занимавшейся жидкостями и кристаллами, состоящими из малых молекул. Как уже сказано, такое расширение приводит к созданию новых представлений, имеющих, в конечном счете, общезначимое значение. И, наконец, именно через физику полимеров наука идет к решению самой важной проблемы естествознания — проблемы жизни. Основные вещества, из которых построены живые организмы (белки, нуклеиновые кислоты, углеводы и т. д.) — это полимерные, высокомолекулярные вещества. Для установления физико-химической природы явлений жизни — наследственности, мускульной деятельности, передачи нервных импульсов и т. д. необходима физическая теория макромолекул, в частности макромолекул полимерных электролитов, способных нести на себе электрические заряды.

Макромолекулярная природа живых организмов обязательна, именно в силу особенностей больших цепных молекул. Можно охарактеризовать специфические свойства макромолекул, определяющие их роль в биологических системах, следующим образом<sup>1</sup>:

Макромолекулы характеризуются высоким уровнем индивидуализации при одновременном сохранении цельности и непрерывности структуры. Этот уровень определяется как химическим и геометрическим распределением звеньев в полимерной цепи, так и многообразием конфигураций цепи в целом. В макромолекуле возможны существенные изменения в структуре звеньев, не нарушающие в то же время структуры цепи как целого. Макромолекулы полиэлектролитов обладают способностью превращения химической энергии в механическую и обратно, и тем самым обеспечивают существование механо-химических систем, работающих в изотермических и изобарических условиях. Многообразие внутренних и внешних структур макромолекул создает возможность запасаения в них богатой информации и последующей ее передачи в сопряженных реакциях. Макромолекулы обладают специальными возможностями участия в необратимых процессах, протекающих в открытых системах. Эти возможности создаются большим числом внутренних степеней свободы — конфигурационной лабильностью полимерных цепей. Наконец, макромолекулы характеризуются значительным геометрическим и энергетическим многообразием строения и свойств на надмолекулярном уровне — в агрегатах, ориентированных и кристаллических полимерах. Существенна присущая макромолекулам неравновесность ряда их агрегатов.

Попытаемся определить основные проблемы теоретической физики полимеров. Это — не простая задача, так как мы имеем дело с единым комплексом явлений, с трудом поддающимся расчленению.

Объектом исследования являются два типа совокупностей — ансамбль атомов или химических связей, объединенных в макромолекулярную цепь, и ансамбль таких цепей в блочном полимере. Для техники важен второй тип, однако для понимания свойств блочного полимера необходимо предварительное изучение специфических особенностей отдельной макромолекулы. Изолированные макромолекулы существуют только в растворах,

причем в низкомолекулярных растворителях. Эти растворы в течение долгого времени считались коллоидными; в дальнейшем было установлено, что они имеют молекулярную природу, а отличия в их поведении от поведения обычных растворов определяются длинноцепочечным строением макромолекул. Здесь существенную роль сыграли работы Штаудингера (см.<sup>2</sup>) и особенно В. А. Каргина и его сотрудников<sup>3</sup>.

Статистическая термодинамика растворов полимеров в основном разработана в настоящее время. Показано, что существенные отклонения в свойствах этих растворов от свойств идеальных растворов определяются гибкостью макромолекул, способных принимать множество различных конфигураций в растворе. Теория использует для подсчета статистической суммы так называемую решеточную модель жидкости. Раствор представляется в виде решетки, характеризуемой определенным координационным числом. В каждой ячейке решетки может находиться либо сегмент полимерной цепи, рассматриваемой как свободно сочлененная, либо молекула соответствующего растворителя. Статистическая теория позволяет интерпретировать наблюдаемые значения упругости пара, теплот и энтропий растворения. Основным результатом этих исследований состоит в том, что макромолекулы действительно являются гибкими образованиями, обладающими большим числом конфигураций. Конкретные значения параметров, характеризующих гибкость макромолекул, не могут быть, однако, непосредственно определены из термодинамического поведения растворов, так как при растворении число конфигураций, которые имела цепь в блочном полимере, в первом приближении не меняется. Статистическая термодинамика растворов полимеров изложена в ряде монографий (см.<sup>4,5,6</sup>). Здесь имеется ряд нерешенных задач; применимость решеточной модели ограничена и соответствующая теория не позволяет ответить на ряд вопросов, относящихся, в частности, к разбавленным растворам. Подробный анализ решеточной модели проведен Пригожиным<sup>7</sup>. Изучение растворов полимеров является основным методом определения молекулярного веса полимеров и их полидисперсности. От числа атомов в цепях зависит вязкость раствора, его осмотическое давление, интенсивность светорассеяния. Молекулярные веса определяются методами диффузии и седиментации в ультрацентрифуге (см.<sup>4, 6</sup>). Эти методы имеют, тем самым, большое практическое и теоретическое значение. Их разработка и дальнейшие уточнения требуют решения проблем гидродинамики растворов полимеров, встречающегося со значительными трудностями. Речь идет о кинетике движения гибкой макромолекулы, звенья которой взаимодействуют друг с другом. Несмотря на ряд существенных работ, сколько-нибудь совершенная теория указанных явлений пока не построена.

Те же методы, к которым надо добавить исследование динамического двойного лучепреломления (явление Максвелла) и асимметрии индикатрисы светорассеяния, дают ценные сведения о размерах и форме свободных макромолекул в растворе. Экспериментальные данные показывают, что гибкие макромолекулярные цепи в свободном состоянии свернуты в клубки, линейные размеры которых во много раз меньше периметрической длины цепи.

Основной физической характеристикой гибкой макромолекулы являются ее размеры. Цепная молекула представляет собой статистический ансамбль звеньев, обладающих до некоторой степени независимыми движениями. Конфигурационная статистика макромолекул требует решения специфических задач теории вероятностей, с которыми не приходится встречаться в других областях физики. Обзор состояния этой проблемы был дан нами в 1953 г.<sup>8</sup>. За истекшие годы конфигурационная статистика полимеров широко развилась. Она с успехом исследует размеры макромо-

лекул, их дипольные моменты, оптическую анизотропию, их поведение под воздействием растягивающей силы в зависимости от химического строения. Далее мы вернемся к этим вопросам.

Таким образом, проблемы, относящиеся к изолированным макромолекулам, имеют, с одной стороны, статистико-термодинамический, с другой — кинетический характер. То же самое относится к полимерам в блоке, с тем отличием, что здесь гораздо труднее провести экспериментальное разделение равновесных (термодинамических) и неравновесных (кинетических) свойств вещества. Эти свойства тесно связаны друг с другом и их раздельное рассмотрение означает определенное упрощение задачи. Такое упрощение, однако, необходимо.

Основные проблемы физики блочных полимеров связаны с изучением степени упорядоченности их аморфного и кристаллического состояний с исследованием особенностей межмолекулярного взаимодействия макромолекул, определяющего кооперативный характер их движения в блоке, а также внутримолекулярного взаимодействия, создающего кооперацию в пределах одной макромолекулярной цепи. Изучение термоэластических свойств каучука привело к установлению совершенно специфической энтропийной природы упругости каучука, к построению соответствующей статистической теории. Эта теория, однако, в ряде отношений не согласуется с опытом, что объясняется учетом межмолекулярного взаимодействия, «газовым» характером теории. В настоящее время мы еще не располагаем физической теорией, позволяющей связать высокоэластические свойства каучука с его строением. Создание такой теории было бы очень важно для техники. Ниже подробно рассматриваются относящиеся сюда вопросы.

Еще более сложны проблемы релаксационного, кинетического поведения блочных полимеров. Именно кинетические свойства существенны в технике, так как полимерный материал работает в определенном временном режиме. Как показали исследования С. Н. Журкова<sup>9</sup>, прочность полимерных, а также и иных материалов является кинетической характеристикой. Экспериментальное изучение кинетических свойств полимеров, начатое в классических работах А. П. Александрова и Ю. С. Лазуркина<sup>10</sup> и П. П. Кобеко и его сотрудников<sup>11,12</sup>, вскрыло основные черты явлений. Однако глубокое их теоретическое исследование встречается со значительными трудностями. Главная из них связана с нахождением спектра времен релаксации полимера, как функции химического строения макромолекул. Существенный шаг в этом направлении был сделан в работе В. А. Каргина и Г. Л. Слонимского<sup>13</sup> (см. также<sup>14</sup>). С релаксационными свойствами полимеров тесно связаны особенности их стеклообразного состояния. Изучение стеклообразного состояния полимеров имеет общее значение для понимания природы стекол. Эти вопросы также рассматриваются ниже.

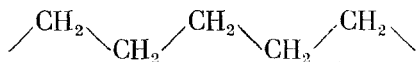
Целый ряд полимеров существует в кристаллическом состоянии. Именно это состояние присуще прочным волокнистым материалам, в частности, получаемым из стереорегулярных полимеров. Кристаллическое состояние полимеров характеризуется рядом особенностей, отличающих его от кристаллического состояния молекул. Теоретическое и экспериментальное исследование кристаллизации и плавления полимеров имеет первостепенное научное и техническое значение. Проблемы фазового состояния полимеров и характер наблюдающихся термодинамических переходов представляют большой интерес. Следует подчеркнуть, что трансформации, имеющие все черты термодинамического перехода, реализуются не только в блочных полимерах, но и в отдельных макромолекулярных цепях в растворе. Такие переходы типа порядок — беспорядок наблюдаются в белках и нуклиновых кислотах<sup>15</sup>. При этом регулярная спиральная

конфигурация макромолекулы превращается в конфигурацию беспорядочного клубка.

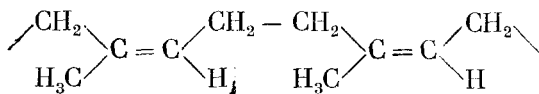
Приведенное здесь краткое перечисление теоретических проблем физики полимеров условно и далеко не охватывает всю рассматриваемую область. Все указанные проблемы тесно связаны друг с другом; так, например, физика упругости каучука использует как результаты конфигурационной статистики макромолекул, так и результаты исследования кристаллического и аморфного состояния блочных полимеров. Дальнейшее изложение представляет собой попытку охарактеризовать состояние теории применительно к некоторым из важнейших проблем физики полимеров. Эта попытка в известной степени субъективна, так как главное внимание уделено проблемам, которыми занимаются автор статьи и его сотрудники.

## 2. КОНФИГУРАЦИОННАЯ СТАТИСТИКА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Макромолекулы полимеров представляют собой длинные цепи, как правило, содержащие единичные связи C—C, C—O, Si—O и т. п. Таковы, например, важные в техническом отношении полимеры — полиэтилен



и натуральный каучук



Гибкость макромолекул, установленная при экспериментальном изучении растворов полимеров, определяется именно свойствами единичных связей. Как это показывают многочисленные данные, относящиеся к термодинамическим, оптическим и другим свойствам малых молекул с единичными связями, вокруг таких связей осуществляется внутреннее вращение частей молекулы, заторможенное в той или иной степени (см. <sup>16,17,18</sup>). Так, например, молекула этана  $\text{H}_3\text{C—CH}_3$  имеет конфигурацию, показанную на рис. 1. Очевидно, что конфигурации, полученные из изображенной на рисунке при поворотах вокруг оси C—C на  $120^\circ$  и  $240^\circ$ , эквивалентны исходной конфигурации. Однако для таких поворотов необходима энергия  $U_0$ , равная 2750 кал/моль.

Потенциал внутреннего вращения в этане может быть представлен в виде

$$U = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos 3\varphi), \quad (1)$$

где  $\varphi$  — угол внутреннего вращения, отсчитываемый от транс-конфигурации молекулы, изображенной на рис. 1.

Причины торможения внутреннего вращения в молекулах до сих пор не вполне выяснены. Торможение создается взаимодействием непосредственно друг с другом несвязанных атомов — в данном случае атомов водорода, связанных с различными атомами углерода. Взаимодействие не сводится, однако, к ван-дер-ваальсову отталкиванию атомов, но имеет более сложный характер. Полуэмпирическая теория торможения была разработана на основе представления о квадрупольном и октупольном взаимо-

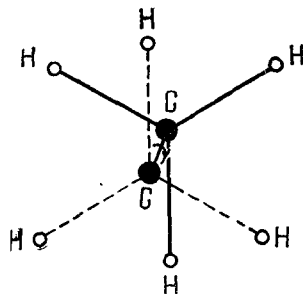


Рис. 1. Строение молекулы этана.

действии химических связей<sup>18,19</sup>. Роль ван-дер-ваальсова отталкивания была изучена в работах Мэзона и Кривого<sup>20</sup>. Недавно опубликована работа Полинга<sup>21</sup>, показавшего, что торможение внутреннего вращения определяется обменным отталкиванием связей С—Н, в которых, наряду с *s*- и *p*-, участвуют также *d*- и *f*-состояния электронов.

Если молекула, в которой возможно внутреннее вращение, имеет симметрию ниже  $C_3$ , то конфигурации, которым отвечают минимумы энергии внутреннего вращения  $U(\varphi)$ , неэквивалентны — они характеризуются различной симметрией и различной энергией. Такие конфигурации называются поворотными изомерами. Так, молекула *n*-бутана  $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$  существует в виде трех поворотных изомеров (см. рис. 2). Наименьшей энергией обладает транс-изомер бутана, энергии свернутых изомеров больше примерно на  $\Delta E = 800$  кал/моль. Существование поворотных изомеров доказывается методами колебательных спектров.

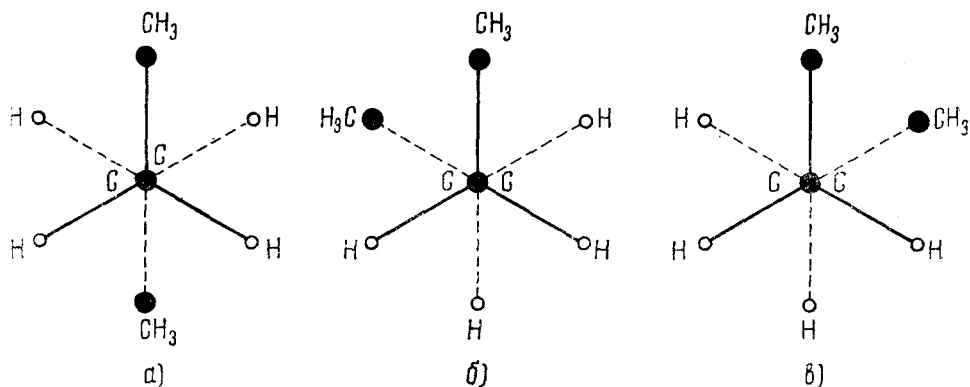


Рис. 2. Поворотные изомеры *n*-бутана: а — транс, б и в — свернутые.

путем измерения дипольных моментов и т. д. Очевидно, что при изменении температуры происходит изменение относительного содержания поворотных изомеров в соответствии с распределением Больцмана. Поворотные изомеры не могут быть разделены в газе или жидкости, так как скорость поворотной изомеризации, определяемая высотами потенциальных барьеров, имеет порядок величины  $10^{10}$  сек<sup>-1</sup>. При кристаллизации молекулы приобретают конфигурацию единственного наиболее стабильного изомера; так, нормальные парафины кристаллизуются в форме плоской зигзагообразной транс-цепи (изомер 2а в случае *n*-бутана).

Внутреннее вращение происходит и в полимерных цепях, содержащих единичные (в частности, С—С) связи. Осуществляясь в каждом звене цепи, внутреннее вращение имеет характер броуновского движения. Макромолекула непрерывно флуктуирует, приобретая множество различных конфигураций. Легко показать, что наиболее вероятное состояние такой цепи соответствует ее закручиванию в клубок. Если звенья обладают некоторой свободой вращения друг относительно друга, то степень корреляции между направлениями этих звеньев быстро убывает с увеличением расстояния между ними, отсчитываемого вдоль цепи. Достаточно удаленные друг от друга звенья ориентируются независимо. Поэтому можно заменить рассмотрение реальной цепи рассмотрением простой модели, состоящей из большого числа *Z* свободно-сочлененных сегментов длиной *b*. Статистическая задача сводится к нахождению функции распределения расстояний между концами такой цепи. Эта задача совершенно аналогична стохастической задаче о среднем пути, пройденном броуновской частицей.

Функция распределения расстояний является гауссовой<sup>8</sup>

$$W(h_x, h_y, h_z) = \left( \frac{3}{2\pi Zb^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2Zb^2} (h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)}, \quad (2)$$

и мы получаем, что

$$\bar{h} = 0, \quad (3)$$

$$\bar{h}^2 = Zb^2. \quad (4)$$

Таким образом, средние квадратичные размеры цепи уменьшены по сравнению с ее периметрическими размерами в  $\sqrt{Z}$  раз. Гауссово распределение (2) справедливо при условиях  $Z \gg 1$  и  $\sqrt{\bar{h}^2} \ll h_{\max} = Zb$ , т. е. для достаточно длинных и сильно закрученных цепей. Функция распределения в общем случае была получена Куном и Грюном<sup>22</sup> (см. <sup>8</sup>). Формула (4) не может быть сопоставлена с опытом — реальная цепь не является свободно-сочлененной и величины  $Z$  и  $b$  имеют неопределенный характер. Со статистической точки зрения полимерная цепь является цепью Маркова, так как ориентация каждого звена цепи зависит до некоторой степени от ориентации предыдущих звеньев. Если вращения вокруг отдельных связей независимы, то положение данного звена зависит от положений двух предшествующих. Расчет показывает, что для цепей с симметричным потенциалом внутреннего вращения ( $U(\varphi) = U(-\varphi)$ , например, полиэтилен) средняя квадратичная длина цепи равна (см. <sup>8</sup>)

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}, \quad (5)$$

где  $N$  — число звеньев в цепи,  $l$  — длина звена,  $\pi - \alpha$  — валентный угол в цепи, а  $\eta$  — средний косинус угла внутреннего вращения:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} d\varphi}{\int_0^{2\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} d\varphi}. \quad (6)$$

Первой работой, в которой учитывалась заторможенность внутреннего вращения в полимерной цепи, была работа С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля<sup>23</sup>. Рассматривалось не внутреннее вращение, а крутильные колебания около единственного положения равновесия. Из работы Бреслера и Френкеля следует формула

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{2}{1 - \eta}, \quad (7)$$

являющаяся частным случаем более общей формулы Тейлора (5) при  $\eta \cong 1$ , т. е. для очень жестких цепей.

Вычисление  $\eta$  в общем случае затруднительно, так как потенциал  $U(\varphi)$  неизвестен. К существенному упрощению задачи приводит поворотнo-изомерная теория, которая стала основой современной конфигурационной статистики полимерных цепей. Согласно этой теории полимерная цепь должна рассматриваться как равновесная смесь поворотных изомеров<sup>24, 8</sup>. Каждое звено при внутреннем вращении может принимать не любые положения, но лишь некоторые определенные, характеризующиеся различными значениями энергии. В самом деле, легко видеть, что в полиэтилене, например, возможны поворотные изомеры того же типа, что и в н-бутане (рис. 3, ср. с рис. 2). Сущест-

вание поворотной изомерии в полиэтилене непосредственно доказыва-  
ется методом инфракрасных спектров: при изменении температуры  
изменяются относительные интенсивности инфракрасных полос, отве-  
чающих различным поворотным изомерам<sup>25</sup>. Считая, что в полиэтилене

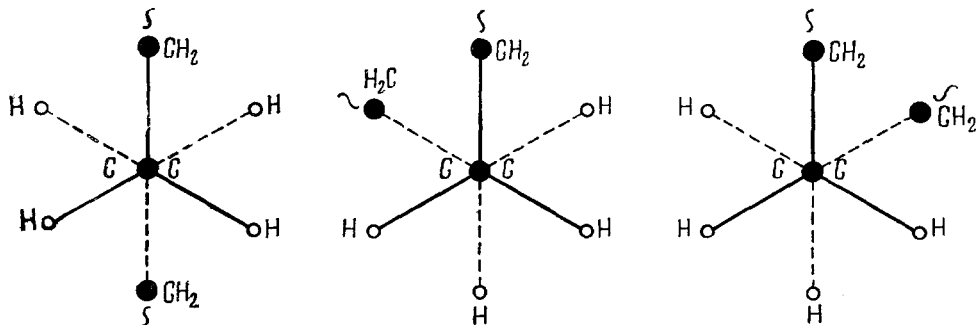


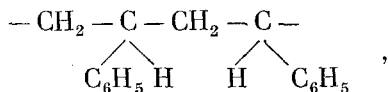
Рис. 3. Поворотные изомеры полиэтилена: ~— продолжение цепи.

реализуются изомеры с  $\varphi = 0^\circ, \pm 120^\circ$ , находим, пренебрегая различием  
в энтропиях поворотных изомеров,

$$\eta = \frac{1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}.$$

Таким образом, в этом случае размеры цепи определяются одним  
энергетическим параметром — разностью энергий поворотных изо-  
меров  $\Delta E$ . Величина  $\eta$  оказывается непосредственно зависящей от  
температуры. Эта зависимость исчезает только в случае свободного  
вращения — при  $\Delta E = 0$ .

Формула (5) получена для цепей с симметричными привесками.  
Если привески несимметричны, как, например, в полистироле,



потенциал  $U(\varphi)$  уже не удовлетворяет условию  $U(\varphi) = U(-\varphi)$  и  $\hbar^2$   
выражается иначе. Здесь приходится различать три случая. Во-первых,

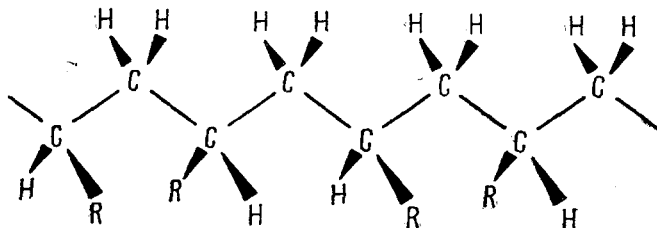


Рис. 4. Структура изотактического полимера.

привески ( $\text{C}_6\text{H}_5$  в полистироле) могут располагаться все по одну сто-  
рону цепи (рис. 4). Такие полимеры называются изотактическими.  
Во-вторых, может осуществляться регулярно чередование правых  
и левых привесков (рис. 5). Такие полимеры называются синдиотакти-  
ческими. Наконец, возможно нерегулярное расположение правых и левых  
привесков в атактическом полимере. Натта впервые синтезировал



стереорегулярные — изотактические и синдиотактические полимеры<sup>26</sup>. Это открытие очень важно как для техники, так и для теоретической физики и химии полимеров. Стереорегулярные полимеры оказались имеющими новые технические свойства. Обычный атактический полистирол — стеклообразная, аморфная пластмасса. Изотактический полистирол — кристаллический материал, из которого можно получить прочное волокно. В настоящее время найдены новые способы получения стереорегулярных полимеров. Установлено, что и атактические полимеры не

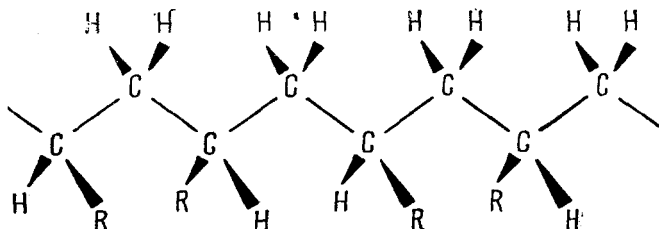


Рис. 5. Структура синдиотактического полимера.

имеют вполне беспорядочного строения. Они, по-видимому, состоят из целых блоков изотактических или синдиотактических звеньев. Синтез стереорегулярных полимеров представляет важный этап на пути познания природы биосинтеза. Биологические полимеры всегда характеризуются определенной стереоспецифичностью (см.<sup>1</sup>).

Т. М. Биштейн и О. Б. Птицын<sup>27, 28</sup> вывели формулы для стереорегулярных цепей  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$  и  $-\text{CHR}-\text{CHR}-$ . Приводим выражения для изотактической цепи  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ :

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 - \eta^2 - \varepsilon^2}{(1 - \eta)^2 + \varepsilon^2} \quad (8)$$

и для синдиотактической цепи  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 - (\eta^2 + \varepsilon^2)}{(1 - \eta)^2 + (\eta - \eta^2 - \varepsilon^2)^2} \quad (9)$$

Здесь  $\varepsilon = \sin \varphi$ . Тот же метод вычисления средних векторных характеристик был применен для вычисления дипольных моментов таких цепей<sup>29</sup>. Эффективный дипольный момент клубообразной макромолекулы с полярными привесками оказывается существенно зависящим от стереохимического строения цепи и от характера взаимодействия диполей.

Сравнение с опытом формул для  $\bar{h}^2$  и дипольного момента, полученных в указанных работах, не приводит к хорошему совпадению, хотя и позволяя объяснить наблюдаемые порядки величин. Как уже указывалось, упомянутые формулы получены в предположении о независимости внутренних вращений в отдельных звеньях. Это означает, что учитываются только взаимодействия атомов, непосредственно связанных с двумя соседними атомами цепи. Ясно, однако, что взаимодействия массивных соседних групп, не связанных с соседними атомами, должны играть существенную роль. При учете этих взаимодействий стохастическая задача расчета размеров или дипольных моментов перестает быть марковской и решается иным методом. О. Б. Птицын и Ю. А. Шаронов<sup>30</sup> (см. также<sup>27</sup>) решили эту задачу для цепей  $-\text{CH}_2-\text{CR}_2-$  и  $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ , пренебрегая взаимодействием метиленовых групп  $\text{CH}_2$  и учитывая только взаимодействие массивных боковых групп R. Иными словами, они учитывали корреляцию

внутренних вращений внутри одного мономера. Аналогичные расчеты были позднее опубликованы Лифсоном<sup>31</sup>.

Естественно, что формулы, полученные с учетом корреляции внутренних вращений, содержат больше параметров, чем формулы, не учитывающие такой корреляции. Наряду с  $\eta$  и  $\varepsilon$ , выражения для  $\bar{h}^2$  и  $\mu^2$  содержат величины  $\eta_1 = \cos \varphi_i \cos \varphi_{i+1}$  и  $\varepsilon_1 = \sin \varphi_i \sin \varphi_{i+1}$ , где  $\varphi_i$  и  $\varphi_{i+1}$  — углы вращения вокруг двух соседних связей в цепи, расположенных между R-группами. Для сравнения полученных формул с опытом необходимы более детальные сведения о поворотной изомерии в полимерах. Такие сведения можно получить из данных о строении полимерных цепей в кристаллическом состоянии, используя свойства симметрии. Как уже указывалось, при кристаллизации вещества, являющегося в аморфном состоянии смесью поворотных изомеров, в кристалле реализуется только один изомер. Полимеры, согласно рентгенографическим данным, кристаллизуются либо в виде плоских транс-цепей (полиэтилен, синдиотактический полибутadiен и т. д.), либо в виде спиралей (полиизобутилен, изотактический, полистирол и т. д.). Если два последовательных звена цепи характеризуются в кристаллическом состоянии углами поворота ( $\varphi_1, \varphi_2$ ), то из соображений симметрии следует, что в свободной цепи могут реализоваться также поворотные изомеры  $(-\varphi_1, -\varphi_2)$ . Углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  находятся из рентгенографических данных. Расчеты, выполненные О. Б. Птицыным и Ю. А. Шароновым, находятся в согласии с опытом. Так для полиизобутилена  $-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , используя кристаллографические данные, согласно которым  $\varphi = 82^\circ$  и  $\pi - \alpha = 114^\circ$ , Птицын и Шаронов находят отношение размеров, вычисленных с учетом корреляции, к размерам, вычисленным по формуле (5),  $(\bar{h}^2/\bar{h}_0^2)^{1/2} = 1,8$ . Опыт дает 1,9–2,3. Совпадения такого же характера получены и для других полимеров. Нужно подчеркнуть, что учет корреляции по-разному сказывается на размерах и на дипольных моментах. Так, для цепи  $-\text{CH}_2 - \text{CR}_2 -$  формулы, учитывающие корреляцию, могут быть написаны в виде (если считать валентные углы тетраэдрическими,  $\alpha = \alpha_T$ ):

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha_T}{1 - \cos \alpha_T} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} (1 + \Delta) = \bar{h}_0^2 (1 + \Delta), \quad (10)$$

$$\mu^2 = nm_0^2 \frac{1 + \eta}{1 - \eta} (1 - \Delta) = \mu_0^2 (1 - \Delta), \quad (11)$$

$$\Delta = \frac{\cos \alpha_T (\eta^2 - \eta_{II}) + \varepsilon_I}{1 - \eta^2}. \quad (12)$$

Здесь  $n$  — число полярных R-групп в цепи,  $m_0$  — дипольный момент R-группы. Рассмотрим две цепи с мономерными единицами, характеризующимися поворотными изомерами  $(\varphi, \varphi)$  и  $(\varphi, -\varphi)$  соответственно. Из соображений симметрии следует, что в первой цепи существуют также изомеры  $(-\varphi, -\varphi)$ , во второй  $(-\varphi, \varphi)$ .  $\eta = \cos \varphi$  в обоих случаях и, следовательно, величины  $\bar{h}_0^2$  и  $\mu_0^2$  одинаковы. Но, согласно (12), для первой цепи  $\Delta = 1$ , а для второй  $\Delta = -1$ . Следовательно, для первой цепи  $\bar{h}^2$  вдвое больше, чем вычисленное по формуле (5), а  $\mu^2 = 0$ . Напротив, для второй цепи  $\bar{h}^2 = 0$ , а  $\mu^2 = 2\mu_0^2$ .

Таким образом, поворотной-изомерная теория позволяет рассмотреть не только внутренние вращения в отдельных звеньях, но и корреляцию внутренних вращений. Однако учет корреляции в пределах одного мономера недостаточен. В действительности коррелированы внутренние вращения и в соседних мономерах и, строго говоря, во всей цепи. Поворотной-изомерное приближение позволяет учесть взаимодействие

внутренних вращений и в соседних мономерах. Ю. Я. Готлиб развил соответствующую теорию для цепей с симметричными привесками<sup>32</sup>. Для цепи  $-CR_2-CR_2-$  теория дает

$$\bar{h}_0^2 = q\bar{h}^2, \quad (13)$$

где  $\bar{h}^2$  — значение, вычисленное по формуле (5), и

$$q = e^{-\frac{\Delta U}{kT}}, \quad (14)$$

$\Delta U$  — разность энергий последовательностей одинаковых и различных поворотных изомеров. Очевидно, что такого рода корреляция существенна, если  $\Delta U$  не слишком мало по сравнению с  $kT$ .

Таким образом, современная конфигурационная статистика позволяет охарактеризовать размеры и дипольные моменты полимерных цепей, исходя из их химического строения. Теория в целом подтверждается опытом. То же относится к расчетам оптической анизотропии макромолекул<sup>33,34</sup>, находящей свое выражение в двойном лучепреломлении растянутых полимеров (фотоэластический эффект) и в двойном лучепреломлении полимерного раствора в потоке (эффект Максвелла). Существенно, что все характеристики макромолекул определяются молекулярными константами внутренних вращений и их корреляции. Специфические свойства макромолекулы в основном связаны с ее гибкостью.

Следует подчеркнуть, что проблемы конфигурационной статистики решаются пока что только в приближении поворотно-изомерной теории. Во всех статистических расчетах для макромолекул не учитывается кинетическая энергия внутреннего вращения (ср. формулу (6)). Между тем последовательное рассмотрение статистической задачи требует такого учета. Он оказывается весьма затруднительным даже в случае малых молекул (см., например,<sup>35</sup>); существенно, что при учете кинетической энергии необходимо, в сущности, решать уже не классическую, а квантовомеханическую задачу — квантовать внутреннее вращение в цепи и исследовать его взаимодействие с колебаниями. Этими проблемами пока никто, в сущности, не занимался. Между тем они тесно связаны с вопросами кинетического поведения макромолекулы, с ее спектром релаксации и определяемым им свойствами.

Все изложенное относилось, по существу, к модельным, скелетным цепям. Взаимодействующими считались только соседние части гибких макромолекулярных нитей. Для сравнения теории с опытом следует принять во внимание так называемые объемные эффекты — то обстоятельство, что ни одна пара звеньев полимерной цепи не может одновременно находиться в одном и том же элементе объема. Иными словами, следует учесть силы отталкивания, действующие между различными сегментами цепи, случайно сблизившимися на очень малые расстояния, и силы притяжения, действующие между ними на больших расстояниях. Модельная теория, не учитывающая объемных эффектов, аналогична теории идеальных газов.

Свойства реальных макромолекул в растворе необходимо рассматривать на основе теории, эквивалентной теории реальных газов. В теоретической физике полимеров найдены, однако, приближенные методы учета объемных эффектов. Следует подчеркнуть, что влияние этих эффектов на размеры цепей принципиально отлично от влияния на них фиксированных валентных углов, заторможенности внутреннего вращения и т. д. Указанные факторы влияют лишь на величину статистического элемента, не меняя общего вида функции распределения для размеров, которая остается гауссовой как для свободно-сочлененной цепи, так и для цепи

с фиксированными валентными углами и заторможенным вращением. Напротив, функция распределения для цепи с объемными эффектами не гауссова. Таким образом, учет объемных эффектов является принципиальной статистической проблемой.

В том же приближении, в котором рассматриваются взаимодействия дальнего порядка между сегментами полимерной цепи, должно учитывать и взаимодействия между сегментами цепи и молекулами растворителя. В хороших растворителях контакты полимер — растворитель более выгодны, чем контакты полимер—полимер и растворитель — растворитель, так как макромолекула иммобилизует максимальное количество растворителя, что увеличивает ее размеры. Обратная ситуация реализуется в плохих растворителях — макромолекула как бы выталкивает из себя растворитель, т. е. сжимается.

При определенных условиях сжатие макромолекулы в плохом растворителе полностью компенсирует ее расширение, вызванное внутримолекулярными объемными эффектами. Это происходит при характеристической для данной пары полимер — растворитель температуре, которая называется  $\theta$ -точкой или температурой Флори и аналогична точке Джоуля в реальных газах. В этой точке происходит инверсия эффективного исключенного объема макромолекулы. Размеры макромолекулы в  $\theta$ -точке определяются исключительно ее гибкостью. Сопоставление статистических формул, выведенных без учета объемных эффектов, с опытом возможно только в  $\theta$ -точке, в условиях идеального растворителя.

Приближенная термодинамическая теория объемных эффектов была предложена Флори<sup>36</sup> и развита в последующих работах его школы<sup>37,38,39</sup>. Относительное увеличение линейных размеров макромолекулы вследствие объемных эффектов  $a$  удовлетворяет приближенному уравнению

$$a^5 - a^3 = \frac{3\sqrt{3}}{\pi^2} Z, \quad (15)$$

где

$$Z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{N^{\frac{1}{2}} v}{b^3}, \quad (16)$$

$N$  — число сегментов в цепи,  $b$  — длина,  $v$  — эффективный исключенный объем сегмента.  $Z$  выражает число столкновений в единице объема, занимаемого макромолекулой. Более строгий вывод уравнения типа<sup>15</sup> дан в работе<sup>40</sup> (см. также<sup>8</sup>). Функция распределения длин цепи с объемными эффектами вычислена Петерлином<sup>41</sup>. Эти теоретические расчеты оказались очень важными для интерпретации экспериментальных результатов исследования размеров и формы макромолекул методом светорассеяния, а также для истолкования вискозиметрических и диффузионных измерений (см., например,<sup>42,43,44</sup>). Эти методы, а также двойное лучепреломление в потоке были особенно эффективно использованы при исследованиях растворов полимеров В. Н. Цветковым и его сотрудниками<sup>45,46,47</sup>. Достаточно полная теория объемных эффектов пока не построена. Существующие расчеты достаточно строгие только для малой области температур, расположенной в окрестностях  $\theta$ -точки; в остальных случаях до сих пор приходится ограничиваться грубыми оценками.

Мы не касаемся здесь очень интересных и важных исследований в области конфигурационной статистики полиэлектролитов, выполненных, главным образом, А. Качальским и его сотрудниками<sup>48,9,50</sup>. Ограничимся указанием на негауссов характер функции распределения для заряженной полимерной цепи, развертываемой вследствие электростатического отталкивания звеньев.

## 3. ФИЗИКА УПРУГОСТИ КАУЧУКА

Современная теория высокоэластичности каучукоподобных полимеров основывается на конфигурационной статистике макромолекул. Вулканизированный каучук способен испытывать обратимые деформации на сотни процентов при весьма малом значении модуля упругости, близком к модулю упругости идеального газа. Растяжение каучука и его возвращение в исходное состояние сопровождаются специфическими термическими эффектами, не имеющими аналогии у каких-либо иных твердых тел. При адиабатическом растяжении каучук нагревается. Кусок резины, растянутый постоянной силой, сокращается при нагревании и, следовательно, напряжение в нем возрастает. Внутренняя энергия каучука мало зависит от растяжения. В этом смысле каучук подобен идеальному газу (см. <sup>51</sup>).

Основные термодинамические соотношения для растяжения каучука следующие: работа изотермической деформации  $dL$ , вызванной силой  $f$ ,

$$dA = f dL = dF = dE - T dS. \quad (17)$$

Мы пренебрегли членом  $p dV$ , так как каучук практически несжимаем. Из (17) следует

$$f = \left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_T = \left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_T \quad (18)$$

и, так как

$$\left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_T = - \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_L, \quad (19)$$

имеем

$$\left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_T = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L}. \quad (20)$$

Как показывает опыт, для целого ряда различных каучуков справедливо соотношение

$$f \cong T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V,L} = - T \left( \frac{dS}{dL} \right)_T \quad (21)$$

и, значит,

$$\left( \frac{\partial E}{\partial L} \right)_T \cong 0. \quad (22)$$

Следовательно, упругость каучука имеет, подобно упругости идеального газа, не энергетический, а энтропийный характер. Из приведенных соотношений непосредственно вытекают указанные термомеханические свойства резин <sup>51</sup>.

Таким образом, возвращающая сила в каучуке вызвана уменьшением энтропии при растяжении, т. е. переходом системы из более вероятного в менее вероятное состояние. Аналогия в свойствах каучука и идеального газа заставляет думать, что каучук состоит из большого числа элементов, изменяющих свое относительное расположение при растяжении. Физическое содержание указанной аналогии только к этому и сводится. Очевидно, что такими статистическими элементами являются независимые сегменты гибких макромолекул, а уменьшение энтропии каучука при его растяжении означает переход от более вероятных, свернутых в клубок конфигураций макромолекул к менее вероятным — вытянутым конфигурациям. Именно на этой основе была построена молекулярная статистическая теория упругости каучука в работах Гута и Марка <sup>52</sup> и Куна <sup>53</sup>, позволившая получить приближенно правильное описание зависимости напряжения от деформации и давшая

правильный порядок величины модуля упругости. Эта теория излагается теперь в ряде монографий<sup>51, 4, 54</sup>. Ниже мы приводим краткое изложение наиболее совершенного варианта так называемой сеточной теории высокоэластичности, принадлежащего Джемсу и Гуту<sup>55, 56</sup>.

Свободная энергия системы выражается через ее статистическую сумму  $Q$ ,

$$F = -kT \ln Q, \quad (23)$$

и, следовательно,

$$f = \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)_{V, T} = -kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial L} \right)_{V, T}. \quad (24)$$

Образец вулканизированного каучука рассматривается как сетка из полимерных цепей, соединенных в некоторых местах вулканизационными сшивками-узлами. Если эти узлы достаточно редки, то расположенные между ними цепи подобны свободным макромолекулам и их размеры описываются гауссовой функцией распределения. Сетка заканчивается в фиксированных точках, расположенных на поверхности образца. При растяжении образца средние значения координат любой внутренней точки сетки изменяются в том же отношении, что и соответствующие размеры образца. Статистическая сумма такой гауссовой изотропной сетки приводится к виду

$$Q = K_1 \exp \left\{ -\frac{K}{2} (L_x^2 + L_y^2 + L_z^2) \right\}. \quad (25)$$

где  $L_x, L_y, L_z$  — размеры растянутого образца, который был взят в нерастянutom состоянии в виде единичного куба,  $K_1$  — константа, а  $K$  имеет значение

$$K = \sum_{\tau > \nu} \sum \frac{(\mathbf{r}_{\tau\nu}^{(0)})^2}{Z_{\tau\nu} b^2}. \quad (26)$$

Здесь  $\mathbf{r}_{\tau\nu}^{(0)}$  — вектор, соединяющий средние положения  $\tau$ -й и  $\nu$ -й внутренних или фиксированных точек в нерастянutom образце,  $Z_{\tau\nu}$  — число статистических сегментов длины  $b$  в цепи, проходящей между этими точками. Пренебрегая очень малой сжимаемостью каучука, имеем при одностороннем растяжении

$$L_x L_y L_z = L_x^3 L = V. \quad (27)$$

Следовательно,

$$Q = K_1 \exp \left\{ -\frac{K}{2} (2L_x^2 + L_z^2) \right\} = K_1 \exp \left\{ -\frac{K}{2} \left( L^2 + \frac{V}{L} \right) \right\} \quad (28)$$

и согласно (24)

$$f = KkT \left( L - \frac{V}{L^2} \right). \quad (29)$$

Это — основное соотношение сеточной теории. Мы видим, что зависимость  $f(L)$  имеет специфический нелинейный характер, что при малых растяжениях подтверждается опытом (см. <sup>51</sup>). Для единичного куба формула (29) выражает условное напряжение. Модуль упругости

$$\epsilon = \left( \frac{df}{dL} \right)_{L=1} = 3KkT. \quad (30)$$

Опыт в общем подтверждает линейную зависимость модуля от температуры. Величина  $K$  оценена в теории Джемса и Гута<sup>57</sup>. Она близка к половине общего числа цепей в рассматриваемом образце.

Кратко описанная нами сеточная теория каучука построена без учета внутри- и межмолекулярных взаимодействий. В этом смысле она подобна теории идеального газа. Бестелесные цепи, из которых построена сетка, предполагаются состоящими из свободно-сочлененных звеньев. Цепи подчиняются гауссовой статистике так же, как и свободные макромолекулы в идеальных растворителях. Связь между цепями учитывается только посредством условий сшивки. Такое рассмотрение, естественно, приводит к чисто энтропийному механизму растяжения полимера при постоянном объеме.

«Газовая» сеточная теория недостаточна в двух отношениях. Во-первых, она не учитывает взаимодействий близко расположенных атомов полимерной цепи. Эти взаимодействия, как уже указывалось, приводят к заторможенности внутреннего вращения, к поворотной изомерии. Внутримолекулярные взаимодействия близких атомов должны проявляться в изменении энергии полимерных цепей при их растяжении, вследствие чего механизм растяжения полимеров не может быть чисто энтропийным. Учет этих эффектов не требует еще отказа от сеточной теории и может быть проведен в ее рамках. При этом обычное выражение конфигурационной статистической суммы растянутого полимера, получаемое в сеточной теории, приобретает смысл выражения полной статистической суммы.

Во-вторых, сеточная теория не учитывает межмолекулярных взаимодействий и объемных эффектов. Эти взаимодействия должны приводить к отклонениям от гауссовой статистики уже в области малых растяжений и, следовательно, к изменению характера зависимости напряжения от деформации. Учет этих взаимодействий означает существенные изменения теории упругости каучука — переход от «газовой» теории к теории конденсированной среды.

Указанные соображения не представляли бы особого интереса, если бы сеточная теория согласовывалась с опытом. Однако существенные расхождения с опытом наблюдаются уже в той же области растяжений, в которой не приходится ожидать отклонений от гауссовой статистики связанных с конечными размерами цепей. Теоретическая кривая  $f(L)$  при удлинениях на 100—200% идет заметно выше экспериментальной. Это показано на рис. 6. Теория вообще не претендует на объяснение еще более значительных расхождений в области больших растяжений, определяемых кристаллизацией.

Таким образом, в области умеренных растяжений для получения данной деформации требуется меньшая сила, чем предсказываемая теорией. Это расхождение убывает и может вовсе исчезнуть при набухании полимера в низкомолекулярном растворителе<sup>58,65</sup>. Величина модуля упругости следующая из сеточной теории, оказывается зависящей только от числа сшивок в образце, т. е. от степени вулканизации. Несмотря на отсутствие необходимых экспериментальных данных, можно думать, что модуль не должен быть совершенно независимым от химического строения макромолекул. Наконец, сеточная теория оказывается неспособной объяснить некоторые тонкие эффекты, связанные с тепловым расширением образца (см. <sup>66</sup>).

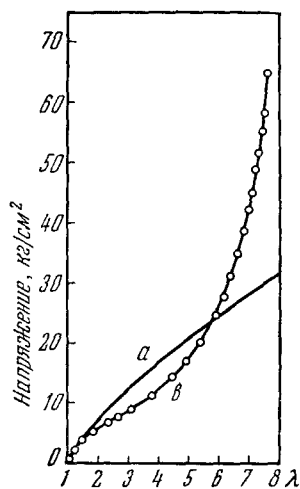


Рис. 6. Зависимость напряжения от деформации в натуральном каучуке, вулканизованном 8% серы: а — теоретическая, в — экспериментальная кривые.

Влияние внутримолекулярных взаимодействий на растяжение каучука может быть рассмотрено на основе поворотно-изомерной теории. Считая полимерную цепь смесью поворотных изомеров, мы приходим к следующим выводам о механизме растяжения цепи<sup>24</sup>. При растяжении осуществляются два процесса. Во-первых, происходит перераспределение поворотных изомеров по цепи так, чтобы ее длина увеличилась, но без изменения относительного содержания тех или иных поворотных изомеров. Этот процесс происходит без изменения внутренней энергии цепи и соответствующий механизм растяжения является чисто энтропийным. Во-вторых, при растяжении цепи происходит переход поворотных изомеров, отвечающих более свернутым конфигурациям, в поворотные изомеры, отвечающие более вытянутым конфигурациям. При этом должна выделяться или поглощаться энергия поворотной изомеризации  $\Delta E$ . Если  $\Delta E$  отлична от нуля, механизм растяжения полимера является не только энтропийным, но и энергетическим.

Количественная теория растяжения поворотно-изомерной цепи представляет собой теорию кооперативного процесса, так как на поведение каждого звена цепи в поле внешней силы влияет состояние всех остальных звеньев цепи<sup>67</sup>. Для решения задачи о длине растягиваемой цепи, как функции действующей силы, приходится пользоваться специфическим математическим аппаратом, представляющим собой модификацию метода цепей Маркова<sup>68</sup>. Теория особенно наглядна для одномерной модели поворотно-изомерной цепи. В этой модели каждое звено изображается вектором стандартной длины  $l$ , направленным вправо или влево. Поворотная изомерия моделируется различной вероятностью одинакового или противоположного направления двух соседних векторов. В отсутствие внешней силы вероятности правых и левых векторов одинаковы, и средняя длина цепи равна нулю. Если приложена сила  $f$ , направленная слева направо, то вероятность ориентации вектора  $l$  вдоль силы увеличивается

в  $e^{\frac{fl}{kT}}$  раз, вероятность противоположного направления вектора во столько же раз убывает. Средняя длина цепи, состоящей из  $N$  звеньев, оказывается равной<sup>67</sup>

$$\bar{h} = Nl \frac{\text{sh } a}{\sqrt{\text{sh}^2 a + \omega^2}}, \quad (31)$$

где  $a = fl/kT$ ,  $\omega = \exp(-\Delta F/kT)$ ,  $\Delta F$  — разность свободных энергий поворотных изомеров. Из (31) следует, что при  $a = f = 0$   $\bar{h} = 0$ , при  $f \rightarrow \infty$   $\bar{h} \rightarrow Nl$ , т. е. цепь вытягивается полностью. При  $\Delta F \rightarrow \infty$  (абсолютно жесткая цепь)  $\bar{h} = Nl$  независимо от  $f$ . Если оба поворотных изомера равновероятны, что соответствует случаю свободного вращения,  $\Delta F = 0$ ,  $\omega = 1$  и

$$\bar{h} = Nl \text{th } a \quad (32)$$

— формула, аналогичная выражению для парамагнитного момента единицы объема вещества, состоящего из атомов в состоянии  $^2S$  (например, атомы щелочных металлов)<sup>69</sup>:

$$M = N\mu \text{th } \frac{\mu H}{kT}. \quad (33)$$

Совпадение формул (32) и (33) определяется тем, что в данном случае речь идет о спине, равном  $1/2$ , который может иметь только две ориентации во внешнем поле. Теория растяжения одномерной цепи эквивалентна теории ферромагнетизма Изинга, в применении к одномерной модели<sup>70</sup> (см. также<sup>71</sup>). Растяжение цепи оказывается типичным коопе-



ративным процессом. Дальнейшее рассмотрение полимерной цепи в трехмерном пространстве подтверждает выводы, полученные при исследовании одномерной модели <sup>72</sup>. При малых силах  $fl \ll kT$   $a \ll 1$  и из (31) следует

$$\bar{h} \cong Nl \frac{a}{w}. \quad (34)$$

В то же время средняя квадратичная длина одномерной цепи в отсутствие силы

$$\bar{h}_0^2 = Nl^2 \frac{1+\eta}{1-\eta}, \quad (35)$$

где

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\cos 0^\circ + \cos \pi \cdot w}{1+w} = \frac{1-w}{1+w}$$

и, следовательно,

$$\bar{h}_0^2 = Nl^2 \frac{1}{w}. \quad (36)$$

Подставляя (34) в (36), находим

$$\bar{h} \cong \frac{f}{kT} \bar{h}_0^2. \quad (37)$$

При  $N \gg 1$  эта формула может быть переписана в виде

$$f = \frac{kT}{\bar{h}_0^2} h. \quad (38)$$

Здесь  $f$  — средняя сила, стягивающая концы цепи, если они разведены на расстояние  $h$ . Для трехмерной цепи справедлива аналогичная формула:

$$f = \frac{3kT}{\bar{h}_0^2} h. \quad (39)$$

Формула (18) может быть написана для отдельной цепи в виде

$$f = \left( \frac{\partial F}{\partial h} \right)_T = \left( \frac{\partial F}{\partial h} \right)_T - T \left( \frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = f_{\text{энерг}} + f_{\text{энтр}}, \quad (40)$$

откуда находим выражение для энергетической силы

$$f_{\text{энерг}} = f + T \left( \frac{\partial S}{\partial h} \right)_T = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_h \quad (41)$$

или, подставляя (39),

$$f_{\text{энерг}} = fT \frac{\partial \ln \bar{h}_0^2}{\partial T}. \quad (42)$$

Формула (42), полученная в работе <sup>73</sup>, не зависит от используемой модели, но является вполне строгой. Она связывает энергетическую упругую силу, определяемую поворотной изомеризацией при растяжении, с зависимостью средней квадратичной длины свободной макромолекулы от температуры. Это естественно, так как изменение «невозмущенных» размеров цепи при изменении температуры также определяется явлением поворотной изомеризации. Если, как это обычно бывает, более вытянутым конфигурациям цепи отвечает меньшая энергия, то  $\frac{\partial \ln \bar{h}_0^2}{\partial T}$ , а следовательно, и  $f_{\text{энерг}}$  отрицательны и энергетическая сила способствует растяжению. В работе <sup>73</sup> показано, что если разность энергий поворотных изомеров порядка  $kT$ , то  $f_{\text{энерг}}$  имеет тот же порядок

величины, что и  $f$ . Наличие энергетической силы не меняет, однако, выражения для полной упругой силы типа<sup>38</sup> в гауссовой области растяжений, так как энтропийная и энергетическая силы, связанные с поворотной изомеризацией, компенсируют друг друга<sup>73</sup>. Энергетическая сила в блочном полимере выражается сходным образом. Из формул (18) и (29) следует

$$f_{\text{энерг}} = -fT \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_V. \quad (43)$$

Сеточная теория для цепей с заторможенным внутренним вращением дает<sup>74</sup>

$$K = \frac{\text{const}}{h_0^2(T)}. \quad (44)$$

Из формул (43) и (44) вновь следует (41), уже применительно к блоку<sup>66</sup>. Таким образом, теория приводит не к чисто энтропийной природе упругости каучука. Экспериментальная проверка теории основывается на уравнении (18)

$$f_{\text{энерг}} = f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, L}. \quad (45)$$

Однако измерение величины  $\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, L}$  затруднительно. Удобнее пользоваться приближенным уравнением

$$f_{\text{энерг}} \cong f - T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, \lambda}. \quad (46)$$

Здесь  $p$  — давление,  $\lambda = \frac{L}{L_0}$ ,  $L_0$  — длина нерастянутого образца (при выводе формулы (29) мы принимали  $L_0 = 1$ ). Термодинамическое равенство

$$\left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{V, L} \cong \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_{p, \lambda} \quad (47)$$

вытекает из реальных свойств каучука<sup>58, 4</sup>, но не следует из сеточной теории, противоречащей в этом отношении опыту<sup>66</sup>. В простейшем случае трех поворотных изомеров, соответствующих углам  $0^\circ$ ,  $\pm 120^\circ$ , причем энергия свернутых изомеров превышает энергию транс-изомера на  $\Delta E$  (полиэтилен), имеем<sup>73</sup>

$$\bar{h}_0^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{2 + w}{3w} \quad (48)$$

и, согласно (42),

$$f_{\text{энерг}} = -f \frac{1}{1 + w/2} \frac{\Delta E}{kT}. \quad (49)$$

Поворотная изомеризация при растяжении полимеров непосредственно доказывается зависимостью инфракрасных спектров полимеров от растяжения<sup>75</sup>. Теория этого явления дана в работе<sup>76</sup>. Особенно ясен результат, полученный при исследовании гуттаперчи. Этот полимер существует в двух кристаллических модификациях, соответствующих более и менее свернутому поворотным изомерам. Устойчива первая модификация, вторая — метастабильна. Однако при растяжении гуттаперчи, находящейся в стабильной модификации в ее инфракрасном спектре поглощения возникают полосы, отвечающие более вытянутому изомеру<sup>77</sup>.

В недавней работе Флори, Хёве и Чиферри<sup>78</sup> поворотной-изомерная теория растяжения была подтверждена путем прямого измерения энерге-

тической силы. Изучались шитые полидиметилсилоксан и полиэтилен. В первом случае  $f_{\text{энерг}} \cong 0$ , во втором  $f_{\text{энерг}} \cong -f/2$ . Равенство  $f_{\text{энерг}}$  нулю в полидиметилсилоксане согласуется с общепринятыми представлениями о малой заторможенности внутреннего вращения вокруг связей Si—O. Интерпретируя экспериментальные данные для полиэтилена с помощью уравнения (49) и полагая, что  $\Delta F \cong \Delta E$ , Флори и соавторы получают  $\Delta E = 540$  кал/моль, что согласуется со спектроскопическими данными для разностей энергий поворотных изомеров в низкомолекулярных парафинах<sup>79</sup> и в полиэтилене<sup>25</sup>.

Дальнейшее развитие теории внутримолекулярных взаимодействий в полимерах и их влияния на упругие свойства требует конкретизации расчетов в применении к отдельным полимерам.

Обратимся теперь к межмолекулярному взаимодействию. Еще Джи<sup>58</sup> указывал, что расхождения между сеточной теорией и опытом связаны с наличием определенной корреляции цепей по отношению друг к другу. Такая корреляция означает известную степень локальной упорядоченности цепей. Это, естественно, должно влиять на энтропию сетки и ее изменения при деформации. Цепи как бы помогают друг другу растягиваться.

В недавней работе В. А. Каргина, А. И. Китайгородского и Г. Л. Слонимского<sup>80</sup> с большой определенностью указано на значительную упорядоченность аморфных полимеров по сравнению с низкомолекулярными веществами. Упорядоченность задается цепным строением макромолекул. Даже в отсутствие значительных межмолекулярных сил в неполярных полимерах цепи стремятся уложиться параллельно и, по-видимому, в аморфном полимере фигурируют не отдельные цепи с независимыми друг от друга конфигурациями, но пачки цепей, обладающих единой конфигурацией. Именно это обстоятельство подчеркивается в работе<sup>80</sup>. Недавно В. А. Каргин с сотрудниками непосредственно показали наличие пачек в аморфных полимерах методом электронной микроскопии. Они показали также, что пачки способны изгибаться, как целое<sup>81</sup>. Таким образом, можно думать, что в аморфном блочном полимере цепи изгибаются совместно с другими цепями, входящими в ту же пачку. В сущности, элементом статистического ансамбля является именно пачка, а не отдельная цепь. Не представляется, следовательно, возможным считать, что конфигурации цепей в аморфной сетке полностью аналогичны конфигурациям изолированных макромолекул в растворе — цепи в сетке не подчиняются гауссовой статистике. Поворотная изомеризация при растяжении должна происходить в соседних цепях согласованно. Пачечная структура аморфного полимера означает, что внутримолекулярные объемные эффекты сравнительно слабо влияют на растяжение образца. Таким образом, дальнейшее развитие теории упругости блочных полимеров связано с учетом кооперативных явлений — «взаимопомощи» цепей при растяжении. В пользу изложенных представлений свидетельствуют данные структурного анализа и органической кристаллохимии<sup>80, 81, 82, 83</sup>, знак расхождения кривых  $f(L)$ , полученных на опыте и из «газовой» сеточной теории, а также уже указывавшееся нами обстоятельство лучшего соответствия сеточной теории опыту для набухших полимеров. Естественно, что набухание должно уменьшать роль межмолекулярной кооперации.

Теория кооперативных явлений встречается с большими трудностями уже в случае систем, состоящих из малых молекул. Тем не менее, можно думать, что основная теоретическая проблема статистической термодинамики каучука будет решена в недалеком будущем.

Все изложенное касалось термодинамически равновесного поведения каучуков. Не менее, если не более важное значение имеют их кинетические

свойства, определяющие зависимость напряжения и деформации от времени (см.<sup>10,11,12,13,14,51,54</sup>). Мы не имеем возможности рассмотреть все эти вопросы. Некоторые проблемы, связанные с релаксационными свойствами полимеров, обсуждаются в следующем разделе.

#### 4. СТЕКЛОВАНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ПОЛИМЕРОВ

Каучукоподобные свойства полимеров связаны не столько с химическим строением индивидуального вещества, сколько с общим цепным строением макромолекул. В принципе любой полимер может оказаться каучукоподобным в определенном температурном интервале — проявлению высокоэластичности обычно препятствует кристаллизация полимера. Все некристаллические полимеры ниже некоторой температуры являются хрупкими, стеклообразными веществами; при температурах, превышающих температуру стеклования  $T_g$ , они переходят в вязкоэластическое состояние. Для осуществления высокоэластичности необходимо создать

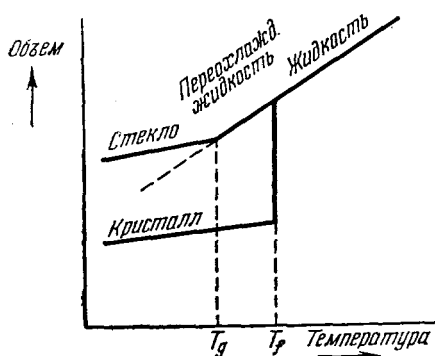


Рис. 7. Кристаллизация и стеклование.

поперечные сшивки между цепями, препятствующие течению — именно в этом заключается вулканизация каучука. Наконец, при еще более высоких температурах, полимер становится вязкотекучим.

Общие характеристики стеклования полимеров не имеют, как показывает опыт, принципиальных отличий от характеристик стеклования низкомолекулярных жидкостей. Рассмотрим природу стеклообразного состояния. Этому состоянию, по-видимому, не отвечает даже относительный минимум термодинамического потенциала. Переход из жидкого в стеклообразное состояние

и обратно не является термодинамическим, что непосредственно доказывается зависимостью температуры перехода  $T_g$  от скорости охлаждения или нагревания. Чем медленнее происходит охлаждение, тем ниже температура стеклования  $T_g$ . Поведение вещества при кристаллизации и стекловании может быть иллюстрировано графиком, изображающим зависимость удельного объема от температуры (рис. 7). При кристаллизации в точке замерзания  $T_f$  происходит скачкообразное изменение объема, напротив, в точке стеклования  $T_g$  нет разрыва кривой  $V(T)$ , а наблюдается только ее излом. Пунктиром показана зависимость  $V(T)$  для переохлажденной жидкости. Мы видим, что стеклообразное состояние не совпадает с состоянием переохлажденной жидкости.

При стекловании непрерывны значения объема, теплосодержания, энтропии. Напротив, величины коэффициентов объемного расширения  $\alpha$ , коэффициента сжимаемости  $\chi$ , теплоемкости  $C_p$  испытывают разрыв. При размягчении поливинилацетата наблюдался максимум на кривой  $C_p(T)$ , подобный имеющемуся в  $\lambda$ -точке<sup>54</sup>. Эти факты заставляли считать стеклование фазовым переходом второго рода. Однако, как уже сказано, этот переход не является термодинамическим, равновесным. Согласно современным представлениям, в развитии которых важную роль сыграли работы П. П. Кобеко (см.<sup>12</sup>), стеклование связано с замедлением молекулярной перестройки. При понижении температуры замедляется движение молекул. Время перехода молекулы  $\tau$  из одного равновесного положения в другое и тем самым вязкость жидкости резко зависят от температуры.

Согласно Я. И. Френкелю<sup>85</sup>

$$\tau = A e^{\frac{U}{kT}}, \quad (50)$$

где  $U$  — энергия активации, необходимая для преодоления некоторого потенциального барьера, отделяющего одно положение равновесия от другого. При данной скорости охлаждения наступает такой момент, когда в результате сильного возрастания  $\tau$  перестройка молекул уже не успевает следовать за понижением температуры. Структура вещества становится неравновесной. При температуре ниже  $T_g$  структура стекла близка к структуре жидкости вблизи  $T_g$ . Кинетические представления о природе стеклообразного состояния были развиты в работах П. П. Кобеко<sup>12</sup>, Тула<sup>86</sup>, Кауцманна<sup>87</sup>, Дэвиса и Джонса<sup>88,89</sup>. Используя методы термодинамики необратимых процессов, Дэвис и Джонс показали, что релаксационный механизм описанной природы должен приводить к соотношению между скачками  $\alpha$ ,  $\chi$  и  $C_p$ , подобному соотношению, отвечающему фазовому переходу второго рода:

$$\Delta C_p \Delta \chi = TV (\Delta \alpha)^2. \quad (51)$$

Модельная кинетическая теория стеклования была предложена в работе М. В. Волькенштейна и О. Б. Птицына<sup>90</sup>. Рассматриваются кинетические единицы (молекулы низкомолекулярной жидкости, звенья полимерной цепи), которые могут находиться в двух состояниях, с различной энергией, разделенных активационным барьером. Решение соответствующего кинетического уравнения, учитывающего изменение температуры во времени, приводит к условию стеклования

$$\left( \frac{d\tau}{dT} \right)_{T=T_g} = -\frac{1}{q}, \quad (52)$$

где  $q$  — скорость охлаждения системы. Это решение получено в единственном предположении о том, что кинетические свойства системы, характеризующие  $\tau$ , зависят от  $T$  сильнее, чем равновесные. Теория показывает, что при охлаждении до  $T = T_g$ , удовлетворяющей условию (52), замораживается равновесная концентрация кинетических единиц в обоих рассматриваемых состояниях и прекращаются изменения удельного объема и теплосодержания, связанные с описанным механизмом. Согласно (52) само значение  $T_g$  зависит от скорости охлаждения. Теория дает качественное объяснение всем явлениям, наблюдаемым при переходе в стеклообразное состояние, и, в частности, объясняет зависимость положения и высоты максимума на кривой  $C_p(T)$  от скорости нагревания. Теория объясняет также ход концентрации водородных связей при стекловании<sup>91</sup>, исследованный в работах<sup>92,93</sup>, а также зависимость  $T_g$  от давления, изученную Н. И. Шишкиным<sup>94</sup>. Теория предсказывает гистерезисные явления при охлаждении и последующем нагревании, что было подтверждено рядом опытов, в частности, путем исследования зависимости от температуры оптических свойств вещества — оптической активности<sup>95</sup> и интенсивности люминесценции пластмасс с введенными в них люминофорами<sup>96</sup>. Изложенные теоретические представления легли в основу теории молекулярного рассеяния света в стеклах<sup>97</sup>.

Однако простая модельная теория, учитывающая только один релаксационный процесс с единственным временем релаксации  $\tau$ , является недостаточной. Естественно, что она дает только качественное, но не количественное согласие с опытом, так как реальное вещество характеризуется не одним временем релаксации, но сложным релаксационным спектром. Это в особенности относится к полимерам.

Не все низкомолекулярные вещества способны стекловаться. Легко стеклуются соединения, образующие межмолекулярные водородные связи — спирты, углеводы. В то же время стеклуются и низкомолекулярные углеводороды, межмолекулярное взаимодействие которых имеет дисперсионную природу и является относительно слабым. Стеклование, таким образом, определяется не столько силами межмолекулярного взаимодействия, сколько подвижностью молекул.

В отличие от низкомолекулярных веществ, практически все полимеры могут быть получены в стеклообразном состоянии. Это объясняется, по-видимому, большими значениями  $\tau$  и более резкой зависимостью  $\tau$  от температуры. Молекулярная теория релаксационных свойств полимеров пока не построена и ее создание встречает значительные трудности. Модельные и феноменологические теории недостаточны для истолкования экспериментальных данных, получаемых при исследовании полимеров методами механических и электрических потерь, с помощью поглощения и дисперсии ультразвука и методом ядерного парамагнитного резонанса. Бюхе предпринял попытку рассмотреть влияние подвижности макромолекулярных цепей на процесс стеклования полимеров<sup>98</sup>, однако эти работы не позволяют пока связать характеристики стеклования с химическим строением макромолекул. Между тем необходимость построения молекулярной теории стеклования полимеров непосредственно вытекает из нужд техники. В настоящее время значительные усилия прилагаются для получения теплостойких пластмасс, характеризующихся высокими  $T_g$ . Наряду с получением теплостойких пластиков, в других случаях (при создании новых эластических материалов) оказывается, наоборот, необходимым получить полимеры с низкими  $T_g$ . Здесь речь идет о морозостойкости каучуков, о сохранении высокоэластичности при низких температурах. Понижение  $T_g$  достигается, с одной стороны, выбором соответствующего полимера, с другой, — посредством пластификации. Пластификация состоит во введении в полимер низкомолекулярных веществ. Происходящее при этом понижение  $T_g$  было объяснено в работе С. Н. Журкова<sup>99</sup> на основе представления о блокировании полярных групп полимера малыми молекулами. В. А. Каргин выдвинул другую точку зрения, согласно которой основная роль пластификатора состоит в раздвижении полимерных цепей<sup>100</sup>. Можно думать, что для полярных полимеров основную роль играет механизм Журкова, для неполярных — механизм Каргина.

Недавно были опубликованы теоретические работы Гиббса и Ди Марцио<sup>101,102,103</sup>, в которых развиваются представления о природе стеклования, существенно отличные от изложенных. В этих работах статистический расчет проводится с помощью решеточной модели. Цепи, располагающиеся в решетке, характеризуются определенной жесткостью. Вслед за Флори, применившим тот же метод в теории кристаллизации полимеров<sup>104</sup>, Гиббс и Ди Марцио выражают жесткость цепи через поворотную изомерию. Одной из ориентаций звена цепи по отношению к двум предыдущим приписывается энергия, отличная от равных друг другу энергий остальных дискретных ориентаций в решетке. Между цепями имеется взаимодействие, энергия которого пропорциональна числу вакантных мест в решетке — числу свободных ячеек, так как эта энергия определяется числом ван-дер-ваальсовых связей, разорванных при введении данного числа вакансий. Подсчитывается сумма состояний для цепей, как функция температуры. При понижении температуры увеличивается жесткость цепей (уменьшается доля поворотных изомеров с повышенной энергией) и уменьшается число вакансий, т. е. увеличивается энергия межмолекулярного взаимодействия. Как показывает рассмотрение статистической суммы, при некоторой температуре  $T'$  число возможных беспорядочных упаковок цепей

в решетке становится меньше единицы. Иными словами, при  $T = T'$  прекращается изменение конфигураций цепей. Свободная и внутренняя энергия, энтропия, объем системы изменяются при переходе через  $T'$  непрерывно, производные этих величин по температуре —  $C_p$  и  $\alpha$  — изменяются в  $T'$  скачком. Таким образом, статистическая термодинамика приводит к существованию фазового перехода второго рода в  $T'$ . Теория дает значение  $T'$ , в зависимости от жесткости цепей и энергии межмолекулярного взаимодействия. Гиббс и Ди Марцио высказывают гипотезу об идентичности  $T'$  «равновесной» температуре стеклования. Релаксационные явления, практической роли которых они не отрицают, должны, по мнению Гиббса и Ди Марцио, исключаться при достаточно медленном охлаждении. Иными словами, в основе стеклования лежит истинный термодинамический переход 2-го рода; стеклообразное состояние в принципе равновесно и является четвертым агрегатным состоянием вещества. Это состояние характеризуется наиболее устойчивой аморфной упаковкой длинных цепных молекул и присуще именно полимерам, состоящим из макромолекул, жесткость которых зависит от температуры.

Гипотеза Гиббса и Ди Марцио вызывает серьезные возражения. Во-первых, попытки количественного сопоставления теории с экспериментальными данными, относящимися к стеклованию<sup>102</sup>, мало убедительны. Во-вторых, опыт показывает, что по мере уменьшения скорости нагревания стекла скачок  $C_p$  убывает, не стремясь к конечному пределу, который должен был бы соответствовать фазовому переходу 2-го рода. В-третьих (и это наиболее существенное возражение), экспериментальные данные свидетельствуют о том, что характер стеклования полимеров и низкомолекулярных соединений идентичен. Стеклоутятся вещества, состоящие из малых молекул со слабым межмолекулярным взаимодействием, например, разветвленные парафины. Между тем, для теории Гиббса и Ди Марцио существенно именно наличие длинноцепочечных молекул. Наконец, вряд ли возможно представить себе четвертое агрегатное состояние вещества, обладающее симметрией жидкости. Таким образом, в настоящее время нет оснований отказываться от представления о чисто кинетической природе стеклования. Не ясно, может ли экспериментально наблюдаться эффект, рассчитанный Гиббсом и Ди Марцио, возможно, что он действительно существует, но в интервале температур, лежащем далеко от интервала стеклования. Во всяком случае работы Гиббса и Ди Марцио представляют значительный принципиальный интерес. Используемая для расчетов модель в явной форме учитывает кооперативность процесса перегруппировок цепей в аморфном полимере, определяемую внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Дальнейшее развитие как кинетической теории стеклования, так и термодинамической теории фазовых переходов в полимере тесно связано с рассмотрением кооперативных процессов.

## 5. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Рентгенографические данные указывают на существование трехмерного кристаллического порядка в ряде полимеров; об этом свидетельствуют резкие линии на дебаеграммах. Наблюдаются рефлексы от достаточно большого числа плоскостей<sup>105,106</sup>. Кристаллические полимеры имеют важнейшее техническое значение, так как из них состоят синтетические и природные волокнистые материалы и прочность волокон существенным образом связана с их кристаллическим строением. Кристаллически также такие важные пластики, как полиэтилен, политетрафторэтилен (тефлон) и многие другие. Подробные исследования механических свойств кристаллических полимеров, доказавшие, в частности, наличие процесса

рекристаллизации при растяжении, были проведены В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой<sup>107</sup>.

В большинстве случаев полимеры не являются нацело закристаллизованными, о чем свидетельствует, например, присутствие на рентгенограмме, наряду с резкими кольцами, и диффузного гало, характерного для аморфного вещества. Эмпирическая величина «степени кристалличности» полимера определяется из соотношения интенсивности резких колец и диффузного гало. Существенно, что полученные таким образом значения степени кристалличности согласуются со значениями, определенными dilatометрически, из сопоставления плотностей аморфного и частично-закристаллизованного полимера. Наконец, совершенно независимый способ определения степени кристалличности методом инфракрасных спектров дает те же результаты. Этот метод основан на различии спектров кристаллического и аморфного полимера<sup>108</sup>; смысл этого различия раскрывается при исследовании кристаллов и расплавов аналогично построенных низкомолекулярных веществ и сводится к влиянию поворотной изомерии на спектры. Как низкомолекулярные вещества, состоящие из достаточно длинных молекул (например, парафины), так и полимеры, кристаллизуются в виде одного определенного поворотного изомера. В расплаве, в аморфном веществе фигурирует смесь поворотных изомеров. Поэтому спектры кристаллического и аморфного полимера различны.

Таким образом, понятие степени кристалличности оказывается имеющим реальный физический смысл. Ширина рентгеновских максимумов в неполностью закристаллизованных полимерах отвечает малым размерам кристаллитов — порядка нескольких сотен ангстрем. Те же размеры кристаллических образований следуют из результатов, полученных при исследовании рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами<sup>109, 110, 111</sup>. Детали строения кристаллитов полностью расшифрованы для многих полимеров<sup>106, 112</sup>. Наряду с не полностью кристаллическими полимерами, имеющими характер поликристаллов, содержащих значительную долю аморфного материала, в последние годы получены практически целиком закристаллизованные поликристаллические полимеры. Таковы стереорегулярные полимеры<sup>26</sup> (см. выше). Наконец, получены и монокристаллы полимеров — полиэтилена и ряда белков<sup>113, 114</sup>. Эти монокристаллы дают хорошие лауэграммы. Для многих полимеров характерно образование сферолитных кристаллов, легко наблюдаемых с помощью поляризационного микроскопа. Изучая срезы полимеров с помощью электронного микроскопа, В. А. Каргин обнаружил в них монокристаллические образования.

Основная физическая проблема, связанная с кристаллическими полимерами, состоит в следующем. Каковы структурные, термодинамические и кинетические особенности системы, состоящей из длинноцепочечных макромолекул, определяющие ограничения кристаллизации и специфические термические свойства? Решение этой проблемы имеет общетеоретическое и важное практическое значение.

В обычных условиях эксперимента не полностью кристаллические полимеры обладают не определенной температурой плавления, но достаточно широким температурным интервалом плавления. Этот интервал зависит от условий и, в частности, от температуры кристаллизации<sup>115</sup>, которая оказывается лежащей вне интервала температур плавления. Это указывает на неравновесность полимера в данных условиях — нет такой температуры, при которой кристаллический и аморфный полимеры находились бы в равновесии. Кинетика кристаллизации полимера существенно осложнена тем обстоятельством, что кристаллизоваться должны именно цепные молекулы, звенья которых не могут перемещаться независимо. Скорость нуклеации зависит от наличной степени кристалличности; мы



имеем здесь дело со специфическим кооперативным процессом. И нуклеация и рост кристаллитов происходят в очень вязкой среде и являются медленными процессами. Переохлаждение аморфного полимера реализуется без особых затруднений. Кинетическая теория кристаллизации полимеров, разрабатываемая в настоящее время<sup>116,117</sup>, еще далеко не полностью учитывает эти обстоятельства. Тем не менее ясно, что указанные особенности частично кристаллических полимеров имеют кинетическое происхождение и могут исчезнуть при постановке опытов, обеспечивающей переход к равновесию. Если проводить нагревание достаточно медленно, то наблюдаются температуры плавления, не зависящие от предшествующей истории образца и хорошо воспроизводимые. Существенно при этом, чтобы исследуемый полимер не был ориентированным, т. е. чтобы кристаллиты в нем были расположены беспорядочно, иначе можно найти аномально высокие  $T_{пл}$ <sup>117,118,119</sup>. Очевидно, что зависимость  $T_{пл}$  от истории образца имеет не термодинамический, а кинетический характер. Кривые зависимости относительного объема полимера от температуры, полученные при достаточно медленном нагревании, отчетливо указывают на нормальный термодинамический переход первого рода, характеризуемый определенной  $T_{пл}$ <sup>117</sup>. При медленном нагревании осуществляется отжиг неравновесного, переохлажденного аморфного материала, что может сопровождаться даже повышением степени кристалличности. Действительно, в процессе обработки некоторых волокнистых материалов применяется нагрев, повышающий степень кристалличности и прочность материала. Техническая значимость обсуждаемых вопросов очевидна. Повышение кристалличности при нагревании, а также при набухании полимера устанавливается методами структурного исследования: методом инфракрасных спектров<sup>120</sup> и рентгенографическим<sup>121</sup>. Таким образом, аморфные области в кристаллическом полимере находятся в неравновесном состоянии. Кристаллизация в этих областях затруднена кинетическими причинами. В этом смысле полимеры подобны другим поликристаллическим веществам, содержащим аморфный материал, образующий дефекты структуры. Однако дефектность поликристаллических полимеров особенно значительна. В. А. Каргин указывал, что кристаллические полимеры наименее упорядочены по сравнению с любыми другими кристаллами (и в то же время аморфные полимеры наиболее упорядочены по сравнению с любыми другими аморфными веществами).

Вторая причина неполной кристаллизации имеет уже не кинетический, но структурный характер. Даже если отвлечься от нарушений регулярности реальных полимерных цепей — от разветвлений, случайных привесков к цепи, отвлечься от неоднородности цепей в смысле их длины (молекулярного веса), структура макромолекул в большинстве случаев такова, что система оказывается неоднородной и неспособной к полной кристаллизации. Рассмотрим, например, полистирольную цепь (стр. 146), содержащую  $N$  звеньев. Так как фенильная группа  $C_6H_5$  может находиться в двух положениях — справа и слева от основной цепи — возможно  $2^{N-1}$  стереоизомерных модификаций макромолекулы (мы считаем ее число симметрии равным 2). При достаточно больших  $N$  в данном образце все макромолекулы могут оказаться различными. Это еще не означает полной невозможности кристаллизации. Во-первых, современные исследования в области синтеза полимеров указывают на то, что далеко не все  $2^{N-1}$  стереоизомеров действительно реализуются. Нерегулярные, атактические полимеры, по-видимому, состоят из блоков изотактических и синдиотактических звеньев и имеют поэтому не вполне беспорядочную структуру. Очевидна возможность частичной упорядоченной упаковки таких цепей. Во-вторых, опыт показывает, что в случае достаточно длинных (хотя и низкомолекулярных)

цепей могут образовываться дефектные кристаллы, содержащие в одной ячейке молекулы, с несколько отличающимся строением<sup>123</sup>. Структурные факторы, таким образом, не уничтожают, но ограничивают кристалличность. Наличие структурных ограничений непосредственно подтверждается фактами практически полной кристалличности стереорегулярных полимеров. Атактический полистирол аморфен; изотактический может быть полностью кристалличен.

Кристаллический полимер, содержащий аморфный материал, должен рассматриваться как однофазная система, находящаяся обычно в неравновесном состоянии. Это — сильно дефектный поликристалл и, естественно, что дефекты — аморфные участки — не могут считаться отдельной фазой.

Главной структурной особенностью рассматриваемых систем является малость размеров кристаллов по сравнению с периметрической длиной полимерных цепей. Ранее общепринятой была точка зрения, согласно которой одна и та же цепь проходит через ряд кристаллических и аморфных участков (см., например,<sup>4,12</sup>). Однако структура монокристаллов Келлера свидетельствует о другой возможности. Линейные размеры этих кристаллов также значительно меньше длины цепей, но цепи уложены в них целиком, в виде своего рода «гармошки». Возможно, что и в поликристаллах цепи целиком уложены либо в кристаллических, либо в аморфных участках. Теоретическое исследование этих вопросов чрезвычайно важно. Пока что совершенно не ясно, почему макромолекулам выгодно многократно изгибаться при образовании кристалла. Несомненно лишь, что гибкость макромолекул играет здесь определяющую роль, так же как и в других физических свойствах полимеров.

Таким образом, природа кристаллического состояния полимеров представляет важную и интересную физическую проблему. Ее сложность определяется сочетанием кинетических и термодинамических факторов. Как уже указывалось, для полимеров в ряде случаев характерна сферолитная структура. До сих пор недостаточно ясны причины этого обстоятельства, механизм возникновения и роста сферолитов. Возможно, что здесь существенную роль играет большая вязкость среды и локальная ее анизотропия, связанная с цепным строением макромолекул.

Конфигурация полимерных цепей в кристаллических областях определяется, по-видимому, двумя факторами — внутримолекулярным и межмолекулярным<sup>123</sup>. Первый фактор определяет наиболее устойчивый поворотный изомер, стабилизация которого в кристалле создает плоскую зигзагообразную или спиральную структуру цепи. Вторым фактором определяет наиболее плотную упаковку макромолекул в кристалле, в соответствии с представлениями, развитыми А. И. Китайгородским<sup>83</sup>. Реальная конфигурация цепей в кристаллах, устанавливаемая методом рентгенографии, возникает в результате конкуренции двух указанных факторов. Очевидно, что теоретическое рассмотрение этой конфигурации весьма существенно для понимания строения кристаллических и аморфных полимеров, и, следовательно, существенно для дальнейшего развития конфигурационной статистики полимерных цепей. Изучение структуры и подвижности макромолекул в состоянии их плотнейшей упаковки очень интересно также и в биологическом аспекте. Структура биологических полимеров на надмолекулярном уровне имеет если не кристаллический, то, во всяком случае, высокоупорядоченный характер, например, фибриллярная структура белков. Строение отдельных макромолекул биологических веществ — белков, ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты) — определяется теми же факторами, что и строение обычных полимеров. Для биополимеров характерна спиральная структура —  $\alpha$ -спираль Полинга и Кори для полипептида, двойная спираль Уотсона и Крика для ДНК, — стабилизированная водород-

ными связями. Как уже указывалось, такая структура может кооперативно разрушаться при определенной температуре<sup>15</sup>. Теория фазового перехода спираль — беспорядочный клубок в отдельной макромолекулярной цепи была недавно предложена Зиммом<sup>124</sup>. (см. также<sup>125</sup>). Наличие высокой подвижности макромолекул в кристаллическом полимере при достаточно высокой температуре непосредственно доказывается методом ядерного парамагнитного резонанса. Речь идет о процессе ориентационного плавления по Я. И. Френкелю<sup>85</sup>. А. И. Китайгородский называет соответствующее состояние вещества газокристаллическим.

Теория плавления кристаллических полимеров была развита в ряде работ. Даже при медленном нагревании зачастую наблюдается интервал  $T_{пл}$  порядка нескольких градусов. Это, естественно, объясняется малостью и разнообразием размеров кристаллитов и их значительной дефектностью. При малых размерах кристаллитов существенную роль в процессе плавления играет свободная энергия их поверхности. Равновесное плавление частично кристаллического полимера является диффузным фазовым переходом первого рода<sup>126</sup>. Плавление заканчивается при вполне определенной температуре.

Флори предложил статистическую теорию, связывающую интервал плавления с дефектностью кристалла<sup>127,117</sup>. Исходя из представления о цепях, проходящих через кристаллические и аморфные участки, Флори получает следующее выражение:

$$\frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T_{пл}^0} = \frac{R}{h} \left\{ \frac{1}{n\lambda} + \frac{1}{n-\lambda+1} \right\}, \quad (53)$$

где  $T_{пл}^0$  — температура плавления для чистого полимерного кристалла бесконечной длины,  $h$  — теплота плавления, приходящаяся на одну структурную единицу,  $n$  — число таких единиц в цепи,  $\lambda$  — доля полимера в аморфном состоянии. Понижение  $T_{пл}$  по сравнению с идеальным кристаллическим полимером тем больше, чем короче цепи. Теория показывает, что введение растворителя увеличивает разность  $T_{пл} - T_{пл}^0$ . Введение в цепь инородных звеньев (сополимеризация) влияет сходным образом. Наличие в реальном полимере цепей различной длины приводит к расширению интервала плавления, которое заканчивается при температуре, характерной для наиболее длинных цепей.

Основные результаты теории Флори могут быть получены и из общих термодинамических соображений<sup>4</sup>. Эта теория дает разумное объяснение понижению  $T_{пл}$ , определяемому присутствием растворителя, неоднородностью полимера и конечностью длины его цепей. Однако теория Флори не является полной статистической теорией растворов кристаллических полимеров. Она не отвечает на вопрос о зависимости степени кристалличности и размеров кристаллитов от концентрации растворителя. Величины, характеризующие степень кристалличности и размеры кристаллитов, входят как независимые переменные в выражение для свободной энергии и находятся только раздельно. Между тем эти величины связаны друг с другом. Идеальная статистическая теория должна была бы автоматически приводить к определенным значениям указанных величин при заданных температуре и концентрации. Такая теория необходимым образом должна базироваться на конкретном молекулярном механизме процесса и учитывать его кооперативный характер. Флори развил также статистико-термодинамическую теорию кристаллизации полимеров при растяжении<sup>128</sup>.

Было предпринято несколько попыток выяснить молекулярный механизм плавления полимеров, связав его с гибкостью макромолекул. Еще в 1943 г. Банн высказал предположение о том, что особенности плавления кристаллических полимеров определяются внутренним вращением

в цепях<sup>106</sup>. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын предложили поворотной-изомерную теорию плавления<sup>129</sup>. Механизм плавления состоит в переходе от единственного поворотного изомера, реализующегося в кристалле, к смеси изомеров в расплаве, обладающей повышенной энтропией и энергией. Теория связывает  $T_{пл}$  полимера с гибкостью цепей и с энергией межмолекулярного взаимодействия. Чем более гибки цепи и чем больше, следовательно, относительное содержание свернутых поворотных изомеров, тем ниже, при прочих равных условиях,  $T_{пл}$  полимера. Из теории вытекает зависимость теплоты плавления от гибкости цепей — разности энергий поворотных изомеров.

Несмотря на очевидную правильность физической идеи, работа<sup>129</sup> имеет главным образом качественное значение. Теория ограничивается рассмотрением отдельной цепи и не учитывает кооперативного характера процесса.

Те же представления о поворотной изомерии были использованы в упоминавшейся ранее работе Флори<sup>104</sup>, построившего количественную статистическую теорию. Исходя из решеточной модели, Флори показал, что при достаточной жесткости цепей устойчивым оказывается кристаллическое, упорядоченное состояние полимера. Грубо говоря, если цепи достаточно жестки, то они могут заполнить решетку только укладываясь параллельно, подобно спичкам в спичечной коробке. Так как жесткость зависит от температуры, с повышением которой увеличивается доля метастабильных поворотных изомеров,  $T_{пл}$  оказывается связанной с разностью энергией поворотных изомеров. Межмолекулярное взаимодействие теорией Флори не учитывается. М. В. Волькенштейн показал, что теория Флори не дает количественного согласия с опытом; такое согласие может быть получено, если наряду с поворотной изомерией учесть возбуждение крутильных колебаний<sup>130</sup>. Дальнейшее развитие теории требует рассмотрения межмолекулярного взаимодействия (ср.<sup>103</sup>).

Очевидно, что строгая статистическая теория как кристаллического, так и аморфного состояний полимеров будет основываться на последовательном рассмотрении внутри- и межмолекулярной кооперативности.

Мы видим, что между проблемами, описанными в различных разделах этой статьи, имеется тесная связь. Поэтому теоретическая работа в любой области физики полимеров имеет общее значение. Состояние физики полимеров в настоящее время позволяет верить в быстрое развитие молекулярной теории, которая в недалеком будущем должна оказать серьезную помощь технике.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия биологич., № 1 (1958).
2. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, М.—Л., 1935.
3. В. А. Каргин, С. Попков, З. А. Роговин, Ж. физ. хим. 10, 607 (1937); В. А. Каргин, А. А. Тагер, Ж. физ. хим. 15, 1029, 1036 (1941).
4. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
5. A. R. Miller, Theory of Solutions of high polymers, Oxford, 1948.
6. H. A. Stuart, Das Makromolekül in Lösungen, Springer Verlag, 1953.
7. J. Prigogine, The molecular theory of solutions, Amsterdam, 1957.
8. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, УФН, 49, 501 (1953).
9. С. Н. Журков, Б. Н. Нарзуллаев, ЖТФ 23, 1677 (1953).
10. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, ЖТФ 9, 1249 (1939).
11. П. П. Кобеко, Е. В. Кувшинский, Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физич., № 6, 329 (1937).
12. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, изд. АН СССР, 1952.
13. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Ж. техн. физ. 9, 1791 (1939); 11, 341 (1941); Докл. АН СССР 62, 239 (1948); Ж. физ. хим. 23, 526 (1949).

14. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, ЖТФ 23, 1936 (1953).
15. P. Doty, J. Am. Chem. Soc. 76, 4493 (1954); 78, 498 (1956); J. Polymer Sci. 23, 851 (1957). Coll. Czechosl. chem. commun. 22, special issue (1957).
16. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, изд. АН СССР, 1955.
17. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ 1957.
18. E. Lassetre, L. Dean, J. Chem. Phys. 17, 317 (1949).
19. Tang Au Chin, J. Chin. Chem. Soc. 18, 2 (1951).
20. E. Mason, M. Kreevoy, J. Am. Chem. Soc. 77, 5818 (1955); 79, 4851 (1957).
21. L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. 44, 211 (1958).
22. W. Kuhn, F. Grün Koll, Zeits. 101, 248 (1942).
23. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, ЖЭТФ 9, 1094 (1939).
24. М. В. Волькенштейн, ДАН 78, 879 (1951); Ж. физ. хим. 26, 1072 (1952).
25. И. И. Новак, ЖТФ 24, 18 (1954); 25, 1854 (1955).
26. G. Natta, J. Polymer Sci. 16, 143 (1955); Makromol Chem. 16, 213 (1955); Atti accad. naz. Lincei 352, 61 (1955); J. Am. Chem. Soc. 77, 1708 (1955); Angew. Chem. 68, 393 (1956); G. Natta, P. Corradini, Makromol. Chem. 16, 77 (1955); J. Polymer Sci. 20, 251 (1956).
27. М. В. Волькенштейн, J. Polymer Sci. 29, 441 (1958).
28. Т. М. Бириштейн, О. Б. Птицын, Ж. физ. хим. 26, 1215 (1952).
29. Т. М. Бириштейн, О. Б. Птицын, Ж. физ. хим. 28, 2131 (1954).
30. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ, 27, 2744, 2762 (1957).
31. S. Lifson, J. Chem. Phys. 29, 80 (1958).
32. Ю. Я. Готлиб, ЖТФ (в печати).
33. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, ДАН 99, 935 (1954).
34. Ю. Я. Готлиб, ЖТФ 27, 707 (1957); 28, 801 (1958).
35. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, Гостехиздат, 1956.
36. P. Flory, J. Chem. Phys. 17, 303 (1949).
37. P. Flory, T. Fox, J. Polymer Sci. 5, 745 (1950).
38. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys. 26, 1067 (1957).
39. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys. 21, 1716 (1953).
40. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН 86, 493 (1952).
41. A. Peterlin, Coll. Czechosl. chem. commun, 22, special issue (1957).
42. A. Petelin, Viskosität und Form.; H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren B. 2, Springer Verlag, 1953.
43. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem. 59, 1166 (1955).
44. C. Loncheux, G. Weil, H. Benoit, J. Chem. phys. et phys. chem. biolog. 55, 540 (1958).
45. В. Н. Цветков, Успехи химии и технологии полимеров 2, 171, Гостехиздат (1957).
46. В. Н. Цветков, J. Polymer Sci. 23, 151 (1957); 30, 297 (1958).
47. В. Н. Цветков, С. И. Клепин, ЖТФ, 28, 1019 (1958).
48. A. Katchalsky, J. Polymer Sci. 7, 393 (1951); 12, 159 (1954).
49. R. M. Fuoss, J. Polymer Sci. 12, 185 (1954).
50. A. Katchalsky, S. Lifson, J. Polymer Sci. 11, 409 (1953); 13, 43 (1954).
51. Р. Трелоар, Физика упругости каучука, ИЛ, 1953.
52. E. Guth, H. Mark, Mh. Chem. 65, 93 (1934).
53. W. Kuhn, Koll. Zeits. 76, 258 (1936).
54. H. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren B. 4, Springer Verlag, 1956.
55. H. James, E. Guth, J. Polymer Sci. 4, 153 (1949).
56. H. James, E. Guth, J. Chem. Phys. 11, 455 (1943).
57. H. James, E. Guth, J. Chem. Phys. 21, 1039 (1953).
58. G. Gee, Trans. Faraday Soc. 42, 585 (1946).
59. L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc. 40, 59 (1944).
60. P. Flory, Ind. Eng. Chem. 38, 417 (1946).
61. P. Flory, N. Rabjohn, M. Schaffer, J. Polymer Sci. 4, 225 (1949).
62. J. Schaeffgen, P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 72, 689 (1950).
63. R. Rivlin, D. Saunders, Phil. Trans. Roc. Soc. A 243, 251 (1951).
64. S. Gumbrell, L. Mallins, R. Rivlin, Trans. Faraday Soc. 49, 1425 (1953).
65. F. Baldwin, J. Ivory, R. Anthony, J. Appl. Phys. 26, 750 (1955). Русский перевод в сборнике «Проблемы современной физики», № 12, 1956.
66. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ (в печати) (1959).
67. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН 91, 1313 (1953); ЖТФ 25, 647 (1955).
68. E. Montroll, Ann. of Mathem Statistics. 18, 78 (1947).

69. С. В. Вонсовский, Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, 1948.
70. G. Newell, E. Montroll, Rev. Mod. Phys. 25, 353 (1953).
71. Ю. Б. Румер, УФН 53, 245 (1954).
72. Т. М. Бирштейн, ЖТФ (в печати).
73. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ 25, 662 (1955).
74. H. James, Частное сообщение.
75. Н. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, ЖТФ 25, 2486 (1955); Труды X Совещания по спектроскопии, Львов, 1957.
76. О. Б. Птицын, ЖТФ (в печати).
77. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, ЖТФ 28, 1753 (1958).
78. P. Flory, H. Eyring, Cifeggi, J. Polymer Sci (в печати).
79. N. Sheppard, G. Szasz, J. Chem. Phys. 17, 86 (1949).
80. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колл. Ж. 19, 131 (1957).
81. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, № 1, 97 (1958).
82. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. АН СССР (1952), стр. 231.
83. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, изд. АН СССР, 1955.
84. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Статья в Сборнике трудов, посвященном 70-летию А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1950.
85. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1946.
86. A. Tool, J. Res. Nat. Bur. Stand. 37, 73 (1946).
87. W. Kautzmann, Chem. Rev. 43, 219 (1948).
88. R. Davies, G. Jones, Advances in Physics 2, 370, (1953).
89. G. Jones, Glass London, Methuen, N. Y., Wiley, 1956.
90. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН 103, 795 (1955); ЖТФ, 26, 2204 (1956).
91. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Труды X Конференции по спектроскопии, Львов, 1957.
92. С. Н. Журков, Б. Я. Левин, Вестник ЛГУ № 3, 45 (1950).
93. Е. Ф. Гросс и Я. И. Рыскин, Сборник трудов, посвященный 70-летию А. Ф. Иоффе, изд. АН СССР, 1950, стр. 249.
94. Н. И. Шишкин, ЖТФ 25, 188, 196, 204 (1955); 26, 1461 (1956).
95. Н. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, И. А. Болотина, ЖТФ 25, 1861 (1955).
96. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Разговорова, Оптика и спектроскопия 4, 414 (1958).
97. М. В. Волькенштейн, ДАН 116, 207 (1957); Сборник трудов памяти Г. С. Ландсберга (в печати).
98. F. Buesche, J. Chem. Phys. 21, 1850 (1953).
99. С. Н. Журков, Труды I и II конференций по высокомолекулярным соединениям, изд. АН СССР, М.—Л., 1945, стр. 66.
100. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, АН СССР 73, 967 (1950).
101. J. Gibbs, J. Chem. Phys. 25, 185 (1956).
102. J. Gibbs, E. DiMarzio, J. Chem. Phys. 28, 373 (1958).
103. E. DiMarzio, J. Gibbs, J. Chem. Phys. 28, 807 (1958).
104. P. Flory, Proc. Roy. Soc. A 234, 60 (1956). Русский перевод в сборнике «Проблемы современной физики», № 12, 1956.
105. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952.
106. Ч. Бун, Химия больших молекул, Сборник, № 2, ИЛ, 1948.
107. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, ДАН СССР 88, 867 (1953), Ж. физ. хим. 27, 1039, 1208, 1213, 1325 (1953).
108. В. Н. Никитин, Е. И. Покровский, ДАН СССР 95, 109 (1954); Изв. АН СССР, серия физич., № 6, 735 (1954).
109. K. Hess, N. Kiessig, Zeits. phys. chem. 193, 196 (1944).
110. J. Fankuchen, H. Mark, J. Appl. Phys. 15, 364 (1944).
111. E. Meibohm, A. Smith, J. Polymer Sci. 7, 449 (1951).
112. Ч. Бани, Строение молекул полимеров. Статья в сборнике «Волокна из синтетических полимеров», Госхимиздат, М., 1957.
113. A. Keller, Philos. Mag. 2, 1171 (1957); A. Keller, A. O'Connor, Disc. Farad. Soc. (в печати).
114. В. А. Каргин, Структура и фазовое состояние полимеров, Coll. of Czechosl. chem. commun. special issue 22, 50 (1957).
115. N. Bekkedahl, L. Wood, J. Chem. Phys. 9, 193 (1941).

116. D u n n i n g, Trans. Faraday Soc. 50, 1115 (1954).
  117. L. M a n d e l k e r n, Chem. Rev. 56, 903 (1956). Русский перевод, Успехи химии 27, 193 (1958).
  118. D. R o b e r t s, L. M a n d e l k e r n, J. Rev. Nat. Bur. Stand. 54, 167 (1955).
  119. D. R o b e r t s, L. M a n d e l k e r n, J. Am. Chem. Soc. 77, 781 (1955). Русский перевод в сборнике «Проблемы современной физики», № 12, 1956.
  120. Б. З. В о л ч е к, ЖТФ (в печати).
  121. Л. А. В о л к о в а, М. В. В о л ь к е н ш т е й н, ЖТФ (в печати).
  122. V. D a n i e l, Advances in Physics 2, 450 (1953).
  123. C. B u n n, H o l m e s, Disc. Faraday Soc. (в печати).
  124. B. Z i m m, J. B r a g g, J. Chem. Phys. 28, 1246 (1958).
  125. J. G i b b s, E. D i M a r z i o, J. Chem. Phys. 28, 1246 (1958).
  126. P. F l o r y, Доклад на конференции в Милане и Турине. Русский перевод «Проблемы современной физики», № 12, 1956.
  127. P. F l o r y, J. Chem. Phys. 17, 223 (1949).
  128. P. F l o r y, J. Chem. Phys. 15, 397 (1947).
  129. М. В. В о л ь к е н ш т е й н, О. Б. П т и ц ы н, ДАН 86, 677 (1952).
  130. М. В. В о л ь к е н ш т е й н, ЖТФ 26, 2287 (1956).
-