

**Полимерные растворы.** Состояние раствора П. в низкомолекулярном растворителе определяется концентрацией, темп-рой и составом растворителя. Фундаментальными для таких растворов являются понятие термодинамич. качества растворителя и понятие т. н.  $\theta$ -точки. Содержание этих понятий связано с характером объёмных взаимодействий. В полимерном клубке вследствие его низкой плотности доминируют парные столкновения звеньев. Эти столкновения, как и в теории реальных газов (или растворов), характеризуются т. н. 2-м вириальным коэф. в *вириальном разложении* ур-ния состояния. Если 2-й вириальный коэф. взаимодействия звеньев в данном растворителе положителен, то растворитель наз. хорошим, если отрицателен — плохим; если он равен нулю, растворитель наз.  $\theta$ -растворителем. При изменении темп-ры или состава растворителя его качество для данного П. может меняться. Простой растворитель является хорошим при относительно высокой темп-ре, плохим — при низкой,  $\theta$ -растворителем — вблизи определённой темп-ры ( $\theta$ -т о ч к и Ф л о р и). В нек-рых более сложных системах зависимость качества растворителя от темп-ры может быть как обращённой, так и немоной, с неск.  $\theta$ -точками.

В разбавленном полимерном растворе индивидуальные макромолекулы могут иметь конформации набухших клубков — в хорошем растворителе, гауссовых клубков — вблизи  $\theta$ -условий, глобул — в плохом растворителе. По мере повышения концентрации полимерного раствора макромолекулы начинают взаимодействовать между собой. В условиях плохого растворителя это приводит к фазовому расслоению раствора (выпадению осадка), причём концентрация разбавленной фазы из-за низкой трансляц. энтропии оказывается чрезвычайно низкой. В хорошем или  $\theta$ -растворителе ср. концентрация мономерных звеньев внутри отд. клубка очень мала, поэтому при повышении концентрации полимерного раствора перепутывание макромолекулярных цепей происходит уже при весьма малой концентрации П. в растворе (рис. 6). Т. о., для однородных полимерных растворов существует обширная область концентраций, в к-рой, с одной стороны, цепи сильно перепутываются, а с другой стороны — объёмная доля, занимаемая П. в растворе, ещё очень мала; полимерный раствор в этой области концентраций наз. *п о л у р а з б а в л е н н ы м*. Существование полуразбавленного концентрац. режима характерно именно для раствора длинных полимерных цепей.

Разбавленный и полуразбавленный растворы в хорошем растворителе являются сильнофлуктуирующими системами с дальними (создаваемыми цепями) корреляциями, существует количество. аналогия их свойств со свойствами систем (напр., магнитных) вблизи точек фазовых переходов 2-го рода (т. н. аналогия полимер — магнетик). Для описания сильнофлуктуирующих полимерных систем применяются теория *флуктуаций* и концепция скейлинга (*масштабной инвариантности*), заимствованная из теории критич. явлений (см. *Фазовый переход*).

При дальнейшем концентрировании полимерного раствора объёмные взаимодействия становятся всё более существенными. Если куновский сегмент макромолекул существенно превышает их толщину, то ещё в полуразбавленном растворе П. эти взаимодействия приводят к фазовому переходу в ориентационно-упорядоченное, т. е. жидкокристаллическое, состояние. Такой полимерный *жидкий кристалл* наз. *л и о т р о п н ы м*; он содержит большое кол-во растворителя, и его свойствами проще всего управлять, изменяя состав или кол-во растворителя.

Полимерный раствор, в к-ром объёмная доля растворителя так мала, что объёмные взаимодействия не сводятся к парным или тройным столкновениям, а имеют существенно многочастичный характер, наз. концентри-

рованным. В пределе полного отсутствия растворителя получается чистое полимерное вещество.

В фазово-однородном полуразбавленном или концентрированном полимерном растворе или чисто полимерном веществе длинные цепи имеют конформации гауссовых клубков благодаря тому, что объёмные взаимодействия, будучи очень сильными на расстояниях порядка размера одного звена, тем не менее экранируются на больших расстояниях. Причина экранировки, уменьшающей вириальный коэф. взаимодействия в  $N$  раз, связана с  $N$ -кратным уменьшением трансляц. энтропии при объединении звеньев в одну цепь.

**Макроскопические фазовые состояния полимерного вещества.** Газообразное состояние для полимеров не характерно, необходимое для его реализации давление экспоненциально убывает с длиной цепей. Реально отдельные слабо взаимодействующие друг с другом макромолекулы могут наблюдаться только в разбавленном полимерном растворе. В конденсированных же состояниях (концентрированный полимерный раствор или чисто полимерное вещество), в зависимости от характера и силы взаимодействия звеньев, П. может пребывать в одном из четырёх макроскопических фазовых состояний: вязкотекучем, высокоэластичном, стеклообразном и кристаллическом. Полимерная жидкость в вязкотекучем состоянии наз. также *п о л и м е р н ы м* *р а с п л а в о м*.

Текучесть такой жидкости обусловлена тем, что она состоит из ковалентно не связанных (т. е. не образующих полимерную сетку) цепных макромолекул; чрезвычайно высокая вязкость полимерного расплава связана с тем, что возможность движения каждой макромолекулы в системе сильноперепутанных цепей очень сильно ограничена запретом на прохождение участков цепей друг сквозь друга. Единств. механизм крупномасштабного движения макромолекул в системе сильноперепутанных цепей — диффузионное проползание макромолекул вдоль эфф. трубки, создаваемой участками окружающих цепей (т. н. *р е п т а ц и я*; рис. 7).

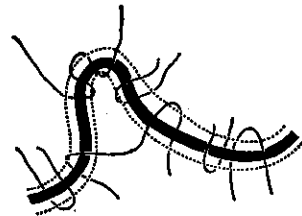


Рис. 7. Эффективная трубка, вдоль которой происходит диффузионное движение типа рептации.

Рептационный механизм движения обуславливает не только большую величину вязкости полимерного расплава, но и присущее ему свойство вязкоупругости: при увеличении частоты внеш. воздействия отклик полимерного расплава меняется от вязкого к упругому, причём частота изменения характера отклика  $\sim N^{-3,4}$ , т. е. весьма резко падает с ростом  $N$ . Особенно медленные рептации для систем разветвлённых макромолекул, где соответствующая частота экспоненциально убывает с ростом  $N$ .

Упругое поведение полимерного расплава сходно с поведением высокоэластического полимерного тела. Свойство высокоэластичности состоит в способности тела претерпевать огромные деформации (до мн. сотен процентов) упруго (т. е. с восстановлением исходных размеров и формы после снятия напряжения) при нелинейной зависимости деформации от напряжения. Высокоэластич. состояние характерно для сетчатых П. (полимерных гелей). К ним относятся: полимерная сетка, состоящая из ковалентно соединённых друг с другом линейных полимерных цепей; т. н. физ. гель, в к-ром межцепные сшивки осуществляются более слабыми, чем ковалентные, связями (водородными, диполь-дипольными, ионными и т. п., а также сгустками более плотной, напр. кристаллической, фазы и др.).