

Е.В. ТУДРИЙ, И.В. ГАЛКИНА, А.А. СОБАНОВ, В.И. ГАЛКИН

ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Учебно-методическое пособие к курсу
«Физико-химия высокомолекулярных соединений»



КАЗАНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

2015

УДК 547

ББК 24.2я73

С38

*Печатается по рекомендации
Редакционно-издательского совета ФГАОУВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*Учебно-методической комиссии
Химического института им. А.М. Бутлерова*

Кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений

*Авторы-составители:
канд. хим. наук, асс. Е.В.Тудрий
док. хим. наук, проф. И.В.Галкина;
канд. хим. наук, доцент А.А.Собанов;
док. хим. наук, проф. В.И. Галкин*

*Научный редактор –
кандидат химических наук, доцент **М.А. Варфоломеев***

С 38 Физико-химия полимеров: учебно-методическое пособие к курсу «Физико-химия высокомолекулярных соединений» / Е.В. Тудрий, И.В. Галкина, А.А. Собанов, В.И. Галкин. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 45с.

В учебно-методическом пособии рассмотрены основные надмолекулярные структуры полимеров, соответствующие физические, фазовые и агрегатные состояния в помощь студентам IV – V курсов Химического института им. А.М. Бутлерова в подготовке к практическим заданиям и семинарам, в качестве дополнительной литературы по курсу «Физико-химия полимеров»

© Казанский университет, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ГЛОССАРИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
1.КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ	12
1.1.МОНОКРИСТАЛЛЫ	16
1.2.КРИСТАЛЛЫ С ВЫПРЯМЛЕННЫМИ ЦЕПЯМИ	22
1.3.ФИБРИЛЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ	25
1.4.СФЕРОЛЛИТЫ	26
1.5.СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ	22
1.6.ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ	32
2.АМОРФНОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРА	33
2.1.НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ	37
2.2.НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОРИЕНТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	44
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	45

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КВЦ - кристаллы с выпрямленными цепями

КСЦ - кристаллы со сложенными цепями

ПС – полистирол

ПВХ - поливинилхлорид

НМС - надмолекулярная структура

СК - степень кристалличности

ВМС - высокомолекулярные соединения

ПЭ-полиэтилен

$T_{пл}$ - температура плавления

ЯМР- ядерный магнитный резонанс

АП- аморфные полимеры

РСА- рентгеноструктурный анализ

T_c - температура стеклования

$T_{тек}$ - температура текучести

$T_{кр}$ - температура кристаллизации

$T_{хр}$ - температура хрупкости

ТГ - термогравиметрия

ДСК - дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА - дифференциальный термический анализ

ТИА - термический испарительный анализ

ИК – спектроскопия - инфракрасная спектроскопия

ГЛОССАРИЙ

Агрегатное состояние - состояние одного и того же вещества в определённом интервале температур и давлений, характеризующееся определёнными, неизменными в пределах указанных интервалов, качественными свойствами

Анизотропия свойств - неоднородность свойств среды

Гетерогенное зародышеобразование - происходит благодаря наличию в жидкой фазе случайных примесей

Глобулярные кристаллы - НМС, в которых узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых конформациях (клубок, глобула)

Гомогенное зародышеобразование - заключается в самопроизвольной агрегации полимерных цепей при T ниже $T_{пл}$.

Гомополимеры - полимеры, молекулы которых построены из одинаковых по строению мономерных звеньев

Дефектный кристалл - сложное сочетание кристаллических и аморфных участков в НМС полимера.

Домены – образования макромолекул, имеющих складчатую конформацию, соединяются между собой с помощью проходных цепей.

Звенья полимера - многократно повторяющийся структурный фрагмент – составное звено (мономерное звено в случае сохранения состава мономера)

Кинетическая память - сохранение стабильности надмолекулярной структуры полимера при утраченной термодинамической стабильности при температурах выше $T_{пл}$.

Кристаллизация - это процесс перехода из состояния ближнего порядка в состояние дальнего порядка, то есть процесс образования кристаллической фазы

Кристаллизующийся полимер в процессе синтеза получается аморфным, а кристаллическая фаза возникает позднее в процессе хранения или под влиянием внешних воздействий.

Кристаллическим называется полимер, в котором кристаллическая структура формируется одновременно с образованием макромолекул в процессе синтеза.

Кристаллографическая ячейка - первичный элемент структуры любого кристаллического полимера

Ламели- простейшие монокристаллы полимеров, представляющие собой монослойные плоские пластины часто ромбовидной формы.

Молекулярное строение полимера - химический состав и способ соединения атомов в молекуле, не определяет однозначно поведение полимера.

Монокристалл - макроскопическое тело, целиком построенное из элементарных ячеек.

НМС - физическая структура - способ упаковки макромолекул в пространственно выделенных элементах, размеры и форма таких элементов и их взаимное расположение в пространстве

Олигомеры - вещества, состоящие из молекул, содержащих некоторое количество одного или более типов атомов или групп атомов (составных звеньев), соединенных повторяющимся образом друг с другом. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких звеньев его молекул

Ориентированное состояние - характеризуется расположением осей цепных макромолекул преимущественно вдоль одного направления, что приводит к появлению анизотропии свойств материала

Полимеры - соединения, в молекулах которых более или менее регулярно чередуется большое число одинаковых или неодинаковых атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные линейные цепи, имеющие боковые ответвления, а также в пространственные сетки.

Прочность - свойство тела противостоять разрушению под действием внешних сил

Скорость кристаллизации - определяется скоростью образования зародышей и скоростью их роста

Сополимеры - полимеры, молекулы которых построены из разных типов мономерных звеньев

Стеклование - это процесс перехода полимера из высокоэластического в твердое стеклообразное физическое состояние без изменения фазы, то есть с сохранением ближнего порядка

Степень полимеризации – число составных звеньев в цепи полимера

Степень кристалличности - количественная характеристика степени упорядоченности частично кристаллического полимера

Структурная память - заключается в том, что при повторной кристаллизации рост кристаллов происходит в тех же местах, где они существовали до плавления

Сферолиты - это сферически симметричные НМС, построенные из радиально расположенных расходящихся от центра лучей, представляющих собой ламели, идущие из одного центра

Фаза - совокупность однородных частей гетерогенной системы, отделенных от других частей поверхностью раздела и отличающихся от них составом и термодинамическими свойствами, не зависящими от массы (понятие с точки зрения термодинамики)

Фибриллярные кристаллы - внешне представляют собой ленты и формируются в тех условиях, когда невозможно формирование пластинчатых кристаллов

Физическое состояние – состояние аморфного полимера характеризующиеся определённой внутренней подвижностью. Полимер может находиться в трёх физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом, вязкотекучем

Функция радиального распределения межатомных расстояний - это относительная вероятность W нахождения соседних атомов на расстоянии R от фиксированного атома $W(R)$

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКУ ПОЛИМЕРОВ

Высокомолекулярные соединения (полимеры) являются одной из важнейших составляющих повседневной жизни человечества. **Полимеры** - особый вид материалов, обладающих в зависимости от строения молекул широким спектром свойств и применяются в самых различных сферах жизнедеятельности: в промышленности и сельском хозяйстве, в науке и технике, а также применение ВМС распространяется в медицине в качестве жизненно важных аналогов природных материалов.

В настоящее время полимеры занимают 4 место по объему среди производимых и добываемых материалов. Распределение производимых и добываемых материалов по объему представлено на рис. 1.1, а объем производства и ассортимент основных производимых полимеров – на рис. 1.2.



Рис. 1.1. Место полимеров среди производимых и добываемых материалов

Объем и ассортимент мирового производства полимеров

Производство за год : 250 млн. тонн

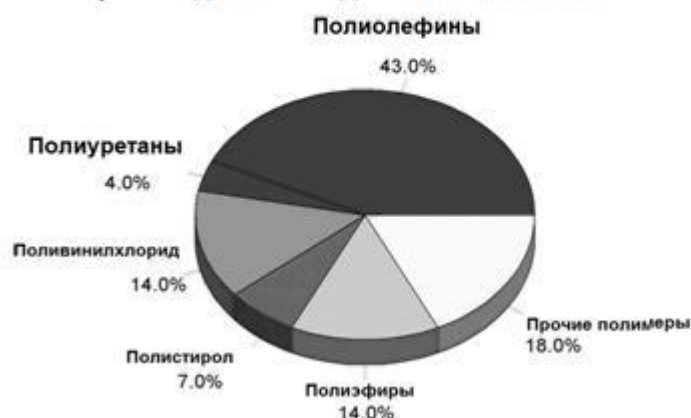


Рис. 1.2. Объем и ассортимент мирового производства полимеров

Химические реакции полимеров протекают в большинстве случаев от-
лично от соответствующих реакций низкомолекулярных аналогов. Отличи-
тельные свойства полимеров позволили им войти в число наиболее широко
используемых материалов.

Среди промышленных полимерных материалов основными являются:

- а) пластические массы и органические стекла;
- б) синтетические каучуки;
- в) синтетические и искусственные волокна;
- г) плёнки и многочисленные декоративно-защитные покрытия (краски, лаки, эмали).

К высокомолекулярным соединениям относятся также и жизненно важ-
ные биологические полимеры (биополимеры), которые обладают рядом уни-
кальных свойств, не характерных для низкомолекулярных соединений. Пред-
ставим некоторые из важнейших свойств биополимеров и их функции:

- нуклеиновые кислоты способны кодировать, хранить и передавать генетическую информацию на молекулярном уровне, являясь ма-
териальным субстратом наследственности;
- другой класс биополимеров - мышечные белки, способны пре-
вращать химическую энергию в механическую работу; их сокра-

тельная функция лежит в основе мышечной деятельности белков;

- ферменты, глобулярные белки, обладают каталитической функцией, они с большой скоростью и избирательностью осуществляют в живой природе все химические реакции обмена, распада одних и синтеза других веществ.

Все перечисленные виды полимеров и области их применения непосредственно связаны со специфическими свойствами высокомолекулярных соединений (ВМС), отличающими их от низкомолекулярных соединений (НМС).

ПОЛИМЕРЫ- соединения, в которых более или менее регулярно чередуется большое число одинаковых или неодинаковых атомных группировок, соединенных химическими связями в длинные линейные цепи, имеющие боковые ответвления, а также пространственные сетки.



Множественно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются составными или мономерными (в случае полимеризационных полимеров) звеньями, а большая молекула, составленная из звеньев - макромолекулой или полимерной цепью. Группы, находящиеся на конце цепи - концевые.

Число звеньев в цепи - степень полимеризации (n). Произведение степени полимеризации (n) на молекулярную массу звена $m_{\text{зв}}$ равна молекулярной массе полимера.

$$M_{\text{пол}} = n m_{\text{зв}} + m_{\text{конц.гр.}}$$

Полимеры с ($M_{\text{пол.}}$) молекулярной массой 500-6000 называются олигомерами.

Полимеры с высокой степенью полимеризации являются ВМС.

Степень полимеризации можно варьировать в широких пределах: от n , равного нескольким единицам, до $n = 5000-10000$ и более.

Полимеры, построенные из одинаковых составных звеньев - гомополимеры.

Полимеры, состоящие из разных типов составных звеньев - сополимеры.

ПЭ (полиэтилен), ПС (полистирол), ПВХ (поливинилхлорид) - гомополимеры

Полибутадиенстирол - сополимер

В зависимости от химической природы мономера и наличия межмолекулярных взаимодействий между макромолекулами возможно образование полимеров *линейного*, *разветвленного* и *сетчатого* строения.

Картина различных физических явлений, наблюдаемых в полимерах, весьма разнообразна. Тем не менее, не смотря на все разнообразие явлений, физические свойства полимеров определяются тремя основными факторами.

1. Число повторяющихся звеньев n в цепи велико ($n \geq 100$)
2. Повторяющиеся звенья связаны в цепь. Это означает, что они не в состоянии двигаться (отсутствие поступательного и вращательного движений, как целого) независимо друг от друга (в отличие от системы несвязанных частиц, таких как низкомолекулярные газы и жидкости). На языке физики это означает, что полимерные системы достаточно бедны энтропией. (ΔS м.б. как больше, так и меньше 0)
3. Полимерные цепи в зависимости от строения обладают различной жёсткостью, отсюда конфигурации цепей различны, от глобулы до выпрямленных.

В обычных условиях вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. Однако использование исключительно понятия «агрегатное состояние» не включает в себя полную характеристику полимерного вещества. В связи с этим пользуются понятием «фаза». Слово «фаза» имеет несколько значений. С точки зрения термодинамики фаза - совокупность всех гомогенных частей гетерогенной системы, одинаковых

во всех точках по химическому составу, по всем химическим и физическим свойствам и ограниченных друг от друга поверхностью раздела. С точки зрения структуры фазы различаются порядком расположения в пространстве элементов, из которых они построены: атомов, атомных группировок, молекул. Кристаллическое фазовое состояние характеризуется дальним трехмерным порядком в расположении элементов структуры. Жидкое фазовое состояние характеризуется ближним порядком, а в газовой фазе отсутствует какой-либо порядок в расположении элементов структуры. Таким образом, вещества могут находиться в трех фазовых состояниях: кристаллическом, жидком и газообразном. Отличительной чертой полимеров является их существование исключительно в двух фазовых состояниях: кристаллическом и жидком, называемом обычно **аморфным**.

Следует отметить отличие в двух встречающихся терминах: «кристаллический» и «кристаллизующийся» полимер. **Кристаллическим** называется полимер, в котором кристаллическая структура формируется одновременно с образованием макромолекул в процессе синтеза. **Кристаллизующийся** полимер в процессе синтеза получается аморфным, а кристаллическая фаза возникает позднее в процессе хранения или под влиянием внешних воздействий.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Большинство линейных и разветвленных полимеров способно кристаллизоваться. К ним относятся полиолефины, политетрафторэтилен, полиформальдегид, изотактический полистирол, каучук и другие. При кристаллизации полимеров возрастает прочность, плотность и уменьшается удлинение. Так, у полипропилена прочность возрастает от 14 МПа, в аморфном состоянии, до 37 МПа в - кристаллическом. При этом наблюдается снижение способности к удлинению от 500% до 240%. Поэтому для выбора оптимальных температурно-временных режимов переработки таких полимеров, режимов

их хранения и эксплуатации необходимо иметь представления о возможности их к кристаллизации и свойствах образующихся кристаллитов.

Кристаллизация – это фазовый переход первого рода, который характеризуется изменением порядка в расположении макромолекул и их термодинамических свойств (внутренней энергии, объема, энтропии) и сопровождается экзотермическим эффектом.

В процессе кристаллизации полимера происходит уменьшение числа возможных конформаций звеньев макромолекулы, возникают протяженные участки регулярных конформаций в цепи в виде плоских транс-зигзагов, регулярных спиралей и т.п. Упорядочение в цепи и в расположении участков цепей приводит к возникновению дальнего порядка относительно элементов макромолекул и образованию **надмолекулярных структур** (НМС). Способностью кристаллизоваться обладают лишь стереорегулярные полимеры, молекулы которых имеют достаточно длинные изотактические или синдиотактические последовательности. Наличие конформационной или химической неупорядоченности в последовательности звеньев создает препятствие для правильной укладки молекул при кристаллизации.

Поскольку кристаллизация процесс самопроизвольный ($\Delta G < 0$) и сопровождается уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), то энтальпия кристаллизации всегда отрицательна ($\Delta H < 0$). Уменьшение энтальпии является следствием более плотной упаковки макромолекул, для которых энергия межмолекулярного взаимодействия больше, чем до кристаллизации.

Кристаллизация может происходить в следующих случаях:

- при охлаждении расплавов полимеров;
- осаждении полимеров из растворов;
- непосредственно в процессе полимеризации;
- при растяжении аморфного полимера.

Для осуществления процесса кристаллизации полимера необходимо соблюдение некоторых условий, каждое из которых является необходимым, но не достаточным.

Во-первых, для построения кристаллической структуры и особенно правильной решетки необходимо, чтобы макромолекулы полимера были стереорегулярными, т.е. обладали линейным строением цепи с определенным чередованием звеньев и однотипным расположением заместителей в пространстве относительно главной цепи.

Во-вторых, при фазовом превращении взаимная укладка цепей или сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки. Понятно, что принцип плотной упаковки осуществляется для макромолекул, не содержащих коротких и разнородных разветвлений и громоздких заместителей, которые создают стерические затруднения.

В-третьих, для осуществления кристаллизации макромолекул полимеры должны обладать определенной подвижностью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру.

Практически кристаллизация полимера может осуществляться в области температур выше T_c и ниже $T_{пл}$.

Образовавшиеся кристаллы могут быть построены из расположенных параллельно полностью выпрямленных цепей - это т.н. кристаллы с выпрямленными цепями (КВЦ). КВЦ с плотностью, близкой к теоретической плотности совершенного кристалла могут быть получены: при кристаллизации в обычных условиях расплава достаточно низкомолекулярного полимера, при кристаллизации расплава под высоким давлением при малой величине переохлаждения, непосредственно в процессе полимеризации. Обычно кристаллизация гибкоцепных полимеров, особенно в отсутствие напряжений, приводит к росту кристаллов со сложенными цепями (КСЦ).

В полимерных кристаллах (кристаллитах) атомы располагаются в строго трехмерном порядке, как это наблюдается в кристаллах низкомолекулярных веществ. Размеры элементарных ячеек составляют от единиц до нескольких десятков Å , поэтому каждая макромолекула проходит через множество элементарных ячеек, а так же может участвовать в создании различных кристал-

литов. На рис. 1.3. схематично показана элементарная ячейка кристаллической решетки полиэтилена. Оси цепей направлены вдоль оси кристалла.

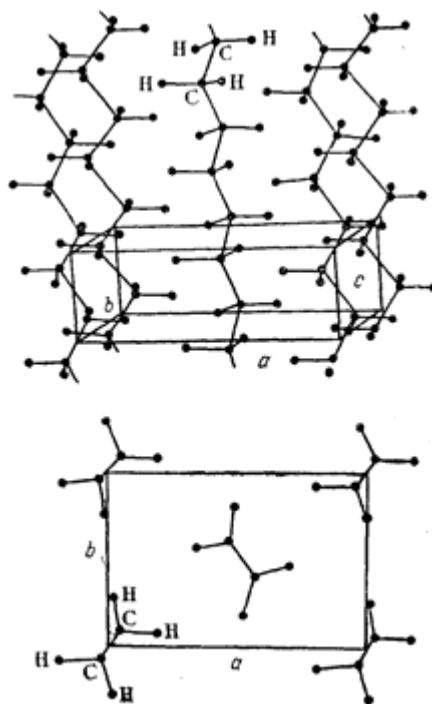


Рис. 1.3. Элементарная ячейка полиэтилена

В отличие от низкомолекулярных кристаллических веществ полимеры не бывают полностью кристаллическими, а состоят из аморфных и кристаллических областей. Поэтому их иногда называют аморфно-кристаллическими или частично-кристаллическими. Доля объема полимера, занятая кристаллитами, может меняться в зависимости от условий кристаллизации, способа получения и пр. Наличие аморфных и кристаллических областей позволяет рассматривать полимеры как двухфазные системы или даже как композитные материалы. Однако при этом следует отдавать себе отчет в том, что отсутствует резкая граница между кристаллическими и аморфными областями, а между ними существуют участки с промежуточной степенью упорядочения. Это, в первую очередь, области на границе кристаллитов, во-вторых, не исключено существование дефектных кристаллических образований в аморфных областях или наличие нарушенного дальнего порядка. По некоторым данным, объем таких областей с промежуточной упорядоченностью может составлять до 20%. Одна и та же макромолекула может находиться в не-

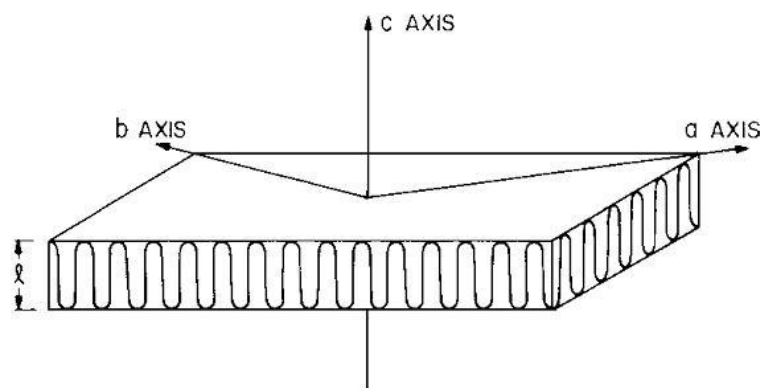
скольких кристаллитах, проходя через аморфные области. Поэтому разделение полимера на кристаллические и аморфные области является в определенной степени условным.

Сложность в молекулярной организации полимерного вещества накладывает определенную условность при определении или оперировании физическими параметрами. Очевидно, что поверхность кристаллита не может рассматриваться как четкая граница раздела между фазами, кроме того, само понятие о фазе в обычном термодинамическом смысле имеет определенное ограничение в виду малости объекта, состоящего из небольшого числа макромолекул. Поэтому, например, при рассмотрении процессов фазовых переходов (кристаллизация, плавление) с позиций термодинамики следует учитывать особенности «микрофазного» состояния полимера.

Процесс кристаллизации полимера может приводить к образованию различных по морфологии кристаллических структур. При всем многообразии морфологических форм можно выделить три основных типа структурных образований: монокристаллы, фибриллярные кристаллы и сферолиты.

1.1. МОНОКРИСТАЛЛЫ

Для многих полимеров, при кристаллизации из разбавленных растворов, наблюдается образование крошечных пластинок (**ламелей**), имеющих правильную форму и огранку, зависящую от типа полимера и условий роста, с размерами несколько микронов и толщиной около сотни Å. Это наиболее совершенная и наименее распространенная форма надмолекулярной организации полимеров. Главные оси макромолекул в ламелях ориентированы перпендикулярно или под небольшим углом к базисным плоскостям кристаллов. Поскольку длина цепи в несколько раз больше толщины кристалла, то цепи на границе кристалла складываются и возвращаются обратно в кристалл (рис.1.4)



Р 31 Схематическое представление ламели кристаллического полимера

Рис. 1.4. Укладка макромолекул в ламелях

Установлено, что для гибкоцепных полимеров тенденция к образованию складок очень сильна и итогом кристаллизации является образование КСЦ.

Толщина ламели соответственно и длина складки зависят от температуры кристаллизации $T_{кр}$, а точнее от степени переохлаждения ΔT . Чем меньше ΔT , тем больше толщина ламели. Если вести кристаллизацию в изотермическом режиме, то получаются ламели одинаковой толщины, кроме того, размер складки зависит от типа растворителя. Для объяснения зависимости толщины складки от температуры кристаллизации ($T_{кр}$), существуют две теории: *термодинамическая и кинетическая*.

Согласно термодинамической теории, гиббсова энергия полимерной цепи в кристаллической решетке, зависящая от длины цепи и сил внутри- и межмолекулярных взаимодействий, при некотором числе атомов основной цепи в сегменте имеет минимум. Длина такого сегмента, зависящая от температуры, и определяет толщину термодинамически устойчивого кристалла. Возможным способом ограничения размера кристалла является складывание цепи. Согласно теории, выше определенной температуры стабильны только бесконечные кристаллы.

Кинетическая теория также учитывает гиббсову энергию системы, однако, увеличение длины складки возможно при любой температуре, при которой молекулы обладают достаточной подвижностью (от $T_{пл}$ до $T_{кр}$). Действительно, в экспериментах при кристаллизации в изотермических условиях

наблюдалось утолщение ламелей во времени. Согласно кинетической теории длину складки определяет величина зародыша, размер которого, в свою очередь, определяется минимумом гиббсовой энергии. Скорость зародышеобразования зависит от переохлаждения ΔT . При одинаковой температуре $T_{кр}$ скорость падает с уменьшением молекулярной массы и концентрации полимера.

Следует отметить, что кинетическая теория допускает образование и КВЦ. Если в системе появляется зародыш, образованный выпрямленными макромолекулами, то на нем возможен рост КВЦ, даже если в этих условиях наиболее вероятно образование складчатых структур. Образованию КВЦ благоприятствуют монодисперсность полимера и размеры макромолекул, сравнимые или немного превышающие по длине размеры складки, образующейся при данной $T_{кр}$.

При образовании ламелей, как из разбавленных растворов, так и из расплавов наблюдается зависимость величины складки от $T_{кр}$. Толщина ламели l согласно кинетической теории (из модели Гоффмана-Лауритцена) определяется выражением:

$$l = 2\sigma_e T_{пл}^0 / \Delta h(\Delta T) + \delta l$$

Где σ_e – гиббсова энергия складчатой поверхности:

$\sigma_e = \sigma_{e0} + q/2A_0$, где $\sigma_{e0} \approx \sigma_e$, а σ – энергия боковой поверхности; q – работа по образованию складки; A_0 – эффективное поперечное сечение цепи; Δh – удельная энтальпия плавления; $T_{пл}^0$ – равновесная температура плавления (по Флори- температура плавления бесконечного кристалла);

$$\delta l = kT / 2b_0\sigma \left| (4\sigma/a_0 - \Delta f) / (2\sigma/a_0 - \Delta f) \right|$$

где $\Delta f = \Delta h (\Delta T/T_{пл}^0)$; a_0 – ширина молекулы; b_0 – толщина слоя; $a_0 \approx b_0$

Согласно теории толщина ламелей явным образом не зависит от молекулярной массы, но влияние проявляется через ΔT , которое при одной и той же $T_{кр}$ различно для полимеров с различными молекулярными массами.

В зависимости от условий кристаллизации, концентрации, молекулярной массы и химического строения макромолекулы могут складываться в различных кристаллографических направлениях (рис. 1.5).

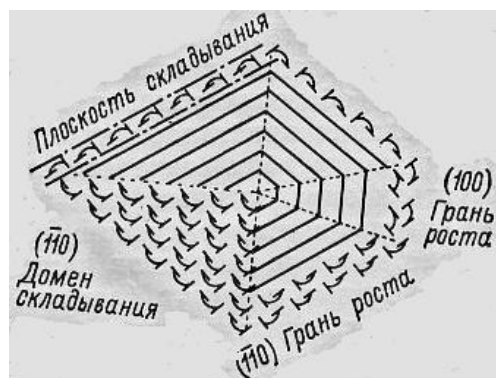


Рис. 1.5. Модель складывания кристаллов макромолекул

Формирование тех или иных плоскостей складывания определяется энергетической выгодой такого процесса. Направление формирования складок (рост происходит в направлении перпендикулярном к плоскостям складывания) определяет внешнюю форму кристаллов. Например, при кристаллизации ПЭ из разбавленных растворов могут быть получены ромбовидные, шестигранные кристаллы, кристаллы в виде усеченного ромба. Ориентация складок на поверхности может меняться при переходе от одной области кристалла к другой (при этом решетка в блоке кристалла непрерывна). Области, в которых ориентация плоскостей складывания одинакова, называются доменами складывания. Установлено, что толщина ламелей в доменах с разными складками неодинакова, что, видимо, определяется энергетическими причинами. При повышении концентрации раствора полимера, увеличении молекулярной массы, понижении $T_{кр}$ наблюдается еще большее усложнение формы кристаллов: возникновение многослойных кристаллов, дендритов, «ёлочек», «звёзд» и т.д. Во всех этих сложных структурах основной единицей является ламель.

Первоначально считалось, что монокристаллы хорошо организованы и содержат регулярные складки, т.е. молекулы возвращаются в кристалл по соседству с местом выхода, образуя складки одинаковой длины. Дальнейшие исследования различными физическими методами (малоугловое рентгеновское рассеяние, ДСК, ГПХ, ИК и рамановская спектроскопия, делатометрия и др.) привели к выводу о существовании на поверхности ламели аморфного

слоя. Для схематического обозначения были предложены различные модели (рис. 1.6)

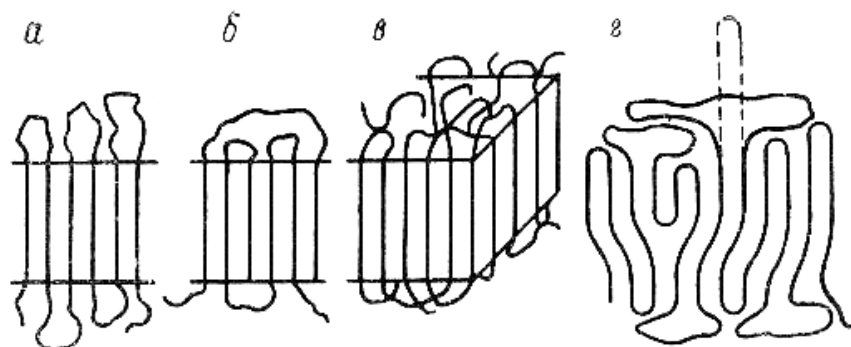


Рис. 1.6. Схемы моделей поверхности единичного кристалла: **а**, макромолекула не выходит за пределы одного монокристалла (точки входа и выхода молекул расположены рядом) и (чаще) нерегулярным (**б**, **в**, в последнем случае говорят о проходных цепях: **б**- точки входа и выхода макромолекул отстоят друг от друга, **в**- точки входа и выхода расположены рядом, но наблюдается разброс по длинам складок, **г**- точки входа и выхода утоплены или расположены выше поверхности складок.

Цахман ввел понятие свободных петель между соседними складками. Флори допустил возврат цепей в кристалл при складывании не обязательно по соседству с местом выхода и предложил структуру типа «распределительного щита». Франк предположил наличие в поверхностном слое, наряду со свободными петлями, высокой концентрации концов молекул. Келлер считал возможным существование не только свободных петель, но и складок, опущенных ниже поверхности. Общим для всех моделей является заключение о невозможности регулярного складывания. Большинство исследователей склоняются к модели, по которой точки входа и выхода молекул из кристалла соседствуют, и существует некоторое распределение складок по длинам.

Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают существование на поверхности ламели различных по длине складок. Чем ниже температура, при которой шла кристаллизация, тем больше число свободных петель и их

распределение по длинам шире. Исходя из данных, полученных различными методами, допускают теорию об участии в образовании на поверхности ламели неупорядоченной структуры до 15% сегментов цепей. По данным калориметрических методов длина свободных складок в ПЭ оценивается в 20 сегментов.

Ламелярные кристаллы также могут быть получены при кристаллизации из расплава. Обычно они вырастают в виде блоков пластин и представляют собой многослойные кристалл. Ламели блоков отличаются от ламелей монокристаллов своей большей толщиной. Как уже отмечалось, толщина ламели зависит от температуры кристаллизации. Кристаллизация из растворов обычно происходит при достаточно сильном переохлаждении (не менее 30-40 °С), кристаллизация из расплавов может происходить при незначительном переохлаждении - при температурах близких к $T_{пл}$. При достаточно больших временах кристаллизации это приводит к получению более толстых ламелей (до нескольких тысяч Å). Следует отметить, что максимальная скорость кристаллизации гибкоцепных полимеров (независимо от химического строения звена) наблюдается при $T_{кр} = (0,8-0,85) T_{пл}$. Предполагается, что в образовавшихся первоначально ламелях происходит процесс упорядочения складок и изотермического утолщения ламелей вследствие более интенсивного продольного движения цепей в расплаве, чем в растворе (из-за существенной разницы температур кристаллизации и соответственно молекулярной подвижности). Для некоторых полимеров скорость изотермического утолщения возрастает настолько, что при небольших временах отжига* толщины образующихся ламелей могут по порядку приближаться к длине цепи.

Особенностью блочных ламелей является их более широкое распределение по толщинам. Видимо, этот разброс обусловлен тем, что толщина обра-

* Отжиг - операция, заключающаяся в нагревании полимерных образцов до заданной температуры в течение определенного промежутка времени в вакууме (для избежания термоокислительной деструкции полимера), после отжига образец медленно охлаждают до комнатной температуры. Иногда отжигом (как в данном случае) называют выдерживание образца при заданной температуре в течение определенного времени.

зующихся ламелей зависит от времени, прошедшего с момента возникновения зародыша. Существует мнение, что причиной может являться и процесс фракционирования полимера, который происходит при кристаллизации. Установлено, что размер кристаллического сердечника ламели и межламелярной области, которая, по-видимому, занята складками молекул, концами цепей и сегментами молекул, проходящих из одних ламелей в другие (проходные цепи), определяются условиями кристаллизации. Они увеличиваются с ростом $T_{кр}$, причем рост толщины кристаллической области происходит быстрее. На соотношение размеров этих областей влияет и величина молекулярной массы. Для полимеров с большими молекулярными массами межламелярное пространство может составлять до 50% от толщины ламелей. По-видимому, это связано с большей перепутанностью длинных молекул и возникающими в связи с этим затруднениями в образовании протяженных термодинамически равновесных складок.

Вопрос структурной организации межламелярного пространства имеет существенное значение, поскольку, видимо, оно в большей степени определяет физико-механические свойства кристаллических полимеров. Из имеющихся данных о том, что в пределах ошибки измерений гиббсова энергия складчатой поверхности (σ_e) ламелей, полученных из расплава, не отличается от σ_e ламелей единичных кристаллов, полученных из разбавленных растворов, и практически нет различия ни по энтропии, ни по энтальпии, можно сделать заключение об одинаковом устройстве их поверхностей. При этом считается, что доля проходных молекул не велика. Следует отметить, что по данным измерения плотности методом рентгеновского рассеяния, упорядоченность в межламелярных прослойках несколько выше, чем в расплаве.

1.2. КРИСТАЛЛЫ С ВЫПРЯМЛЕННЫМИ ЦЕПЯМИ

Как уже отмечалось, гибкоцепные полимеры, кроме образования ламелей - кристаллов с молекулами в складчатой конформации, в определенных условиях могут кристаллизоваться с образованием фибриллярных КВЦ (конечно, не следует понимать, что ни одна молекула не может образовывать

складку, КВЦ могут содержать определенное число молекул в складчатой конформации, в данном случае они играют роль дефектов). Образование таких структур возможно, когда кристаллизация происходит одновременно с формированием самой молекулы в процессе полимеризации. В отличие от пачки фибриллы всегда более сложные структурные элементы. Их характерная особенность – наличие достаточно четких боковых границ, периодичность чередования кристаллических и аморфных участков и преимущественная ориентация макромолекул в кристаллических и аморфных участках вдоль большей оси фибриллы.

Более изучена возможность получения КВЦ при кристаллизации из полимерных растворов или расплавов, в которых каким-либо способом удастся сформировать в значительной степени распрямленные молекулы.

Степень вытянутости гибкой или полужесткой молекулы можно характеризовать параметром $\beta = h/L$, где h – расстояние между концами макромолекулы, L – её контурная длина. Согласно теории Пригожина, развитой в работах С.В.Френкеля и Келлера, по достижении некоторого критического значения β^* (неважно каким путем оно достигнуто) даже изолированная молекула теряет устойчивость по отношению к распределению поворотных изомеров и распрямляется, т.е. приобретает полностью транс-конформацию. В массе молекул этот эффект усиливается. Таким образом, при достижении $\beta > \beta^*$ кристаллизующиеся полимеры образуют КВЦ, а некристаллизующиеся – нематическую фазу. Считается, что при $\beta < \beta^*$ термодинамически более выгодно образование мономолекулярных зародышей, на которых растут КСЦ, а при $\beta > \beta^*$ – мультимолекулярное зародышеобразование с ростом КВЦ. В то же время мультимолекулярное образование зародышей (и соответственно рост КВЦ) возможно и при $\beta < \beta^*$, т.е. в отсутствие молекулярной ориентации, однако требуются высокие температуры и достаточно большие сроки кристаллизации. Например, в результате 40-дневной кристаллизации изотропного расплава ПЭ получены КВЦ. Обычно для образования КВЦ необходимо, чтобы степень распрямления молекул (β) была более 0,2-0,25. Существует

несколько способов увеличения значений β - проведение кристаллизации в текущих растворах, расплавах; при растяжении расплава, находящегося в высокоэластическом состоянии и кристаллизации расплава при высоком давлении.

В 60-х годах Пеннингсом и рядом других исследователей при кристаллизации из малоцентрированных растворов (0,4-1%) ПЭ в ксилоле в условиях стационарного течения (при перемешивании, например, с помощью ротационного вискозиметра) были получены волокнистые структуры, названные «шиш-кебабами» (рис. 1.7). Было обнаружено, что кристаллизация начинается при температуре примерно на 20°С выше, чем для не перемешиваемого раствора. Первоначально образуется центральная нить, на которой при охлаждении раствора растут кебабы (рис. 1.7в), которые представляют собой изолированные ламелярные кристаллы. Центральная нить имеет сложное строение и состоит из микрошиш-кебабов. Как полагают, в центре микрошиш-кебабов находятся в основном выпрямленные цепи, образующие кристалл (КВЦ) диаметром порядка 100 Å, имеющий фибриллярное строение, поскольку его длина превосходит длину макромолекулы. Цепи, входящие в центральный кристалл, частично могут быть включены в ламели микрошиш-кебабов. Одним из экспериментальных доказательств содержания в структурах шиш-кебаб кристаллов двух типов (КВЦ и КСЦ) является наличие двух температур плавления, определяемых методами ДТА и ДСК. Позднее структуры типа шиш-кебаб были получены для полиэтиленоксида, полиметилена, полиамидов и других полимеров.

Френкелем С.Я. с сотрудниками в результате растяжения расплава, находящегося в высокоэластическом состоянии, получены пленки ПЭ и ПП с высокой степенью ориентации молекул вдоль оси вытяжки. Предполагается образование двух типов НМС - ламелярных кристаллов и КВЦ, о чем свидетельствует наличие двух температур плавления (для ПП- 170 и 195°С). Полученные полимерные образцы можно рассматривать как самоармированные системы, в которых КВЦ играют роль жесткого наполнителя (рис. 1.7г).

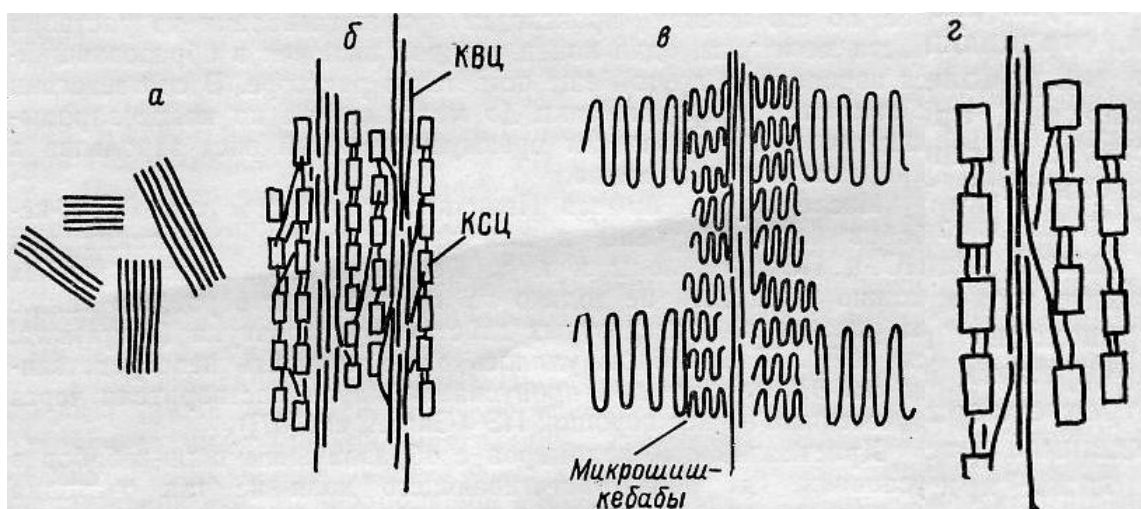


Рис. 1.7. Схемы надмолекулярных структур, содержащих КВЦ, полученных: а) под высоким давлением, б) в капилляре с коническим выходом; в) в перемешиваемых растворах; г) при растяжении расплава, находящегося в высокоэластическом состоянии.

Высокой степени ориентации макромолекул можно достигнуть при продавливании полимерного расплава через капилляр при температурах, близких к $T_{пл}$. Показано, что при продавливании расплава ПЭ через капилляр при температурах 130-145°C, для поддержания постоянной скорости движения, необходимо непрерывно увеличивать давление. При достижении давления равного $1,9 \cdot 10^7$ Па происходит практически мгновенная кристаллизация с образованием прочных нитей, степень кристалличности которых 80-86%. На основании данных электронной дифракции и ДСК полагают, что образуются два типа структур: КВЦ и КСЦ (рис.1.7б).

При кристаллизации расплавов полимеров в условиях высокого давления (≈ 5000 атм) наблюдается образование кристаллических структур с вытянутыми цепями макромолекул (рис.1.7а) Толщина образующихся ламелей сравнима с длиной молекул. В то же время, имеющиеся данные не отрицают возможности складывания цепей на гранях ламели.

1.3. ФИБРИЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В результате высокой скорости испарения растворителя или быстрой кристаллизации расплава полимера могут образовываться кристаллы в виде плоских лент, характеризующиеся большим отношением длины к ширине и ширины к толщине. Толщина составляет обычно 100-150 Å, а длина достигает нескольких микрон. Предполагается, что фибриллярные кристаллы являются вырожденной формой пластинчатого кристалла, развитие которого происходит за счет преимущественного роста одной из граней. Сегменты макромолекул укладываются перпендикулярно длинной оси фибриллы. В литературе параллельно с названием «фибриллярный кристалл» пользуются термином «ламельный кристалл».

Другое строение имеют фибриллы, образующиеся в ориентированных полимерах, речь о которых будет идти в разделе 2.1.

1.4. СФЕРОЛИТЫ

Сферолиты, наиболее часто встречающаяся форма надмолекулярных структур, образуются при кристаллизации различных полимеров из концентрированных растворов и расплавов. Это сложные молекулярные образования, состоящие из множества отдельных кристаллитов, имеющих пластинчатое строение и расположенных по радиусу сферы. Размеры сферолитов могут быть от нескольких долей микрона до 1 см в диаметре.

Предполагается, что образование сферолита происходит в результате одновременного роста пластинчатых кристаллов (фибрилл) из одного центра кристаллизации в разных направлениях. Различают радиальные и кольцевые сферолиты. В радиальных сферолитах оси c всех кристаллитов, из которых построены лучи, совпадают с направлением главной оси макромолекулы и сохраняют постоянное направление (перпендикулярно радиусу), а ось b – вдоль радиуса (рис. 1.8а). В кольцевом сферолите направление кристаллографических осей непрерывно меняется вдоль радиуса, в результате пластинчатые кристаллы скручены в виде спиралей (рис. 1.8б).

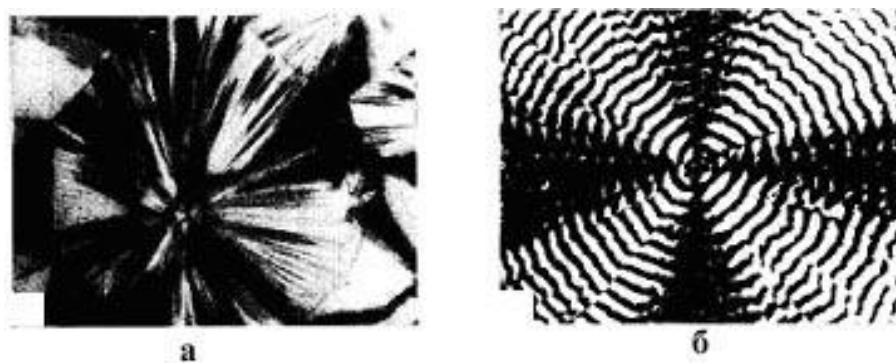


Рис. 1.8. Радиальные (а) и кольцевые (б) сферолиты полимеров (в поляризованном свете).

Таким образом, суммируя вышеизложенные представления об основных типах надмолекулярных структур полимеров, можно сделать заключение, что все они построены из складчатых пластинчатых кристаллов, характеризующихся одной и той же кристаллографической решеткой. Многообразие кристаллических образований обуславливается возможностью различной упаковки единичных структур (ламелей, пластин или фибрилл) относительно друг от друга, их размерами, направлениями роста и структурой пограничных между ними областей.

Исходя из вышеизложенной информации об основных особенностях кристаллизации полимеров, представляется возможным более конкретно охарактеризовать влияние структуры полимера на кристалличность

Химическое строение макромолекул, их конфигурация, молекулярная масса оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации, в частности, на кинетику зародышеобразования и роста кристаллитов. Повышение энергии когезии полимера приводит к уменьшению энергии при зародышеобразовании и к увеличению энергии роста кристалла. Определяющее влияние оказывает второй фактор, в результате чего общая скорость кристаллизации снижается.

Влияние заместителей особенно заметно у виниловых полимеров. Так, скорость кристаллизации полиэтилена сопоставима со скоростью охлаждения от $T_{пл}$ (410–414 К) до комнатной температуры, в этом случае полимер практически полностью закристаллизован и является твердым телом. Поли-

зобутилен в этих условиях находится в ВЭС и кристаллизуется крайне медленно.

Наибольшей скоростью кристаллизации характеризуются линейные макромолекулы. У разветвленных или сшитых полимеров кристаллизуются участки макромолекул, расположенные между узлами сетки или сшивающими связями, поэтому от числа сшивок зависит гибкость участков макромолекул и, следовательно, скорость кристаллизации. По мере увеличения числа сшивок скорость кристаллизации снижается. Аналогично влияет и разветвленность макромолекул.

Таким образом, можно отметить общую закономерность: любой тип нерегулярности (сшивки, разветвления) оказывает одинаковое влияние на скорость кристаллизации: незначительное переохлаждение ускоряет зародышеобразование и замедляет рост кристаллов, а при значительном – замедляются оба процесса. Скорость роста кристаллов более чувствительна к конфигурации цепи, при этом замедляющая роль дефектных звеньев больше, чем сшивок.

1.5. СТЕПЕНЬ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

Соотношение между количествами кристаллических и аморфных областей полимера характеризуется степенью кристалличности. Степень кристалличности полимера не является его постоянной характеристикой и для каждого конкретного образца зависит от целого ряда причин: от строения и конфигурации макромолекул, определяемых методом синтеза, от условий его приготовления и пр. Кроме того, она зависит от метода определения.

Абсолютную степень кристалличности определить невозможно, поэтому речь идет о кажущейся степени кристалличности, в предположении, что образец представляет собой двухфазную систему: неупорядоченная аморфная фаза и идеальная кристаллическая область, содержание которой выражают в процентах от объема или массы образца. Поскольку используемые для определения степени кристалличности методы по-разному чувствительны к степени дефектности кристаллитов и степени упорядоченности в переходных

областях, определяемая характеристика напрямую зависит от применяемого метода. Степень кристалличности можно определить методами рентгеноструктурного анализа (дифракция рентгеновских лучей), ИК, ЯМР (широких линий) спектроскопии, обращенной газовой хроматографии, теплофизическими методами (ДТА, ДСК), по величине плотности образцов.

Если известны данные по величине плотности аморфной и кристаллической фаз, то можно использовать их связь с величиной степени кристалличности:

$$1/\rho = \chi_k/\rho_k + (1 - \chi_k)/\rho_a \quad \text{отсюда } \chi_k = \rho_k - \rho_a / \rho - \rho_a$$

ρ , ρ_a , ρ_k - соответственно плотности образца, аморфных и кристаллических фаз.

При необходимости, приближенно плотность аморфной области можно определить экстраполяцией зависимости плотности образцов с различной χ_k к нулевой степени кристалличности.

Следует учитывать, что степень кристалличности зависит от температуры и при ее повышении до температуры плавления уменьшается до нуля. Если исследуемый образец не был полностью закристаллизован, то при повышении температуры первоначально происходит кристаллизация, а затем степень кристалличности снижается.

1.5.1. Влияние различных факторов на кристаллизацию полимеров

На скорость процесса кристаллизации оказывают влияние ряд факторов: молекулярная масса, скорость охлаждения, пластификаторы, вулканизация, наполнители.

На рис.1.7 представлена зависимость константы скорости кристаллизации ($K_{кр}$) полиэтилена от молекулярной массы

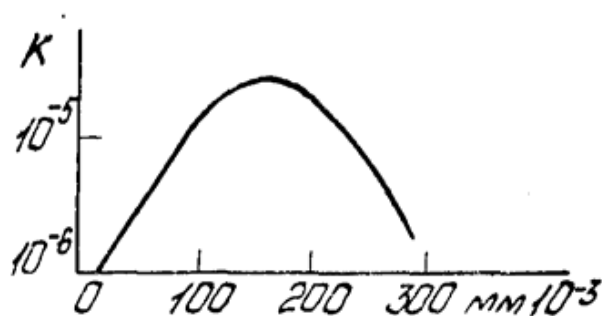


Рис. 1.9. Зависимость константы скорости кристаллизации полиэтилена от молекулярной массы

Обычно низкомолекулярные вещества кристаллизуются быстрее. Это обстоятельство объясняется соотношением скоростей двух процессов, определяющих кинетику кристаллизации: скорости кристаллизации и явления переноса.

1. В области относительно низких молекулярных масс скорость кристаллизации контролируется процессом зародышеобразования, который ускоряется по мере увеличения молекулярной массы.

Для высокополимерных гомологов контролирующим процессом становится явление переноса. Скорость их кристаллизации тем ниже, чем выше молекулярная масса.

Переход через максимум определяется некоторым оптимальным соотношением скоростей обоих процессов.

Таким образом, существует некоторое значение молекулярной массы, при котором скорость кристаллизации полиэтилена максимальна.

2. При определенном значении молекулярной массы содержание кристаллической фазы в полимере может значительно изменяться в зависимости от скорости охлаждения расплава. Это можно показать на примере политетрафторэтилена.

Таблица 1

Скорость охлаждения, град/мин	Закалка в холодную воду	5	1	0,5	0,1
Степень кристалличности, %	44	54	56	58	62

3. С добавлением пластификаторов в полимеры увеличивается гибкость макромолекул и подвижность первичных структур, в результате чего снижается скорость кристаллизации.

4. Различие в строении звеньев в сополимере можно рассматривать как факторы, нарушающие регулярность цепей, что снижает суммарную степень кристалличности, а увеличение нерегулярности строения макромолекул, как известно, может совсем исключить кристаллизацию полимера. Так, полиэтилен и полипропилен легко кристаллизуются, и степень кристалличности весьма высока. Однако при сополимеризации этилена и пропилена по мере введения звеньев сомономера в цепь полиэтилена или полипропилена способность к кристаллизации сополимеров уменьшается, и в средней области составов статистические сополимеры этилена и пропилена вообще не способны кристаллизоваться. В то же время, стереорегулярные блоксополимеры этилена и пропилена кристаллизуются с вхождением разноимённых блоков в разные кристаллиты (наличие двух температур плавления).

5. При вулканизации натурального каучука образуется пространственная сетка в расплаве. Образование пространственной сетки в расплаве создает препятствия для вхождения сегментов полимера в состав кристаллической решетки. Поэтому, чем гуще сетка, тем меньше степень кристалличности. Натуральный каучук при хранении кристаллизуется и твердеет, резина из того же натурального каучука не кристаллизуется при хранении.

6. Наполнители, имеющие активные центры (активное наполнение), оказывают ориентирующее влияние на макромолекулы и приводят к образованию адсорбционных слоёв из упорядоченных надмолекулярных структур. Присутствие наполнителей приводит к изменению типа и размеров надмолекулярных структур. При малых концентрациях наполнителя, последний выполняет роль зародыша кристаллизации, при больших концентрациях на-

блюдается замедление кристаллизации и уменьшение степени кристалличности.

1.6. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ

Плавление кристаллов – это обратный кристаллизации процесс, который происходит с поглощением тепла. Под температурой плавления ($T_{пл}$) полимера понимают среднее значение температурного интервала, в котором полимер полностью теряет свою кристалличность, т.е. претерпевает переход из кристаллической в аморфную фазу.

При плавлении происходят изменения различных физических параметров полимера, например: плотности, коэффициента расширения, теплоемкости, показателя преломления, двулучепреломления, энтальпии, энтропии и др. Эти изменения положены основу методов определения $T_{пл}$. К наиболее доступным и простым методам относятся методы термического анализа – ДТА и ДСК, фиксирующие температуру соответственно самопроизвольных или компенсирующих тепловых потоков.

Строго говоря, следует различать три температуры плавления: экспериментальную ($T_{пл}$), полученную при определенной скорости нагрева (в случае теплофизических методов исследования соответствует максимуму эндотермического пика плавления), истинную или физическую ($T_{пл}^н$), характерную для данной кристаллической структуры полимера, $T_{пл}^0$ – равновесную температуру плавления совершенного кристалла. Под совершенным кристаллом понимается гипотетический кристалл таких размеров, для которого можно пренебречь ролью свободной поверхностной энергии по сравнению с объемной. На практике это соответствует толщине кристалла более 1 мкм, для кристаллов меньшего размера – $T_{пл}^н < T_{пл}^0$.

При определении $T_{пл}^н$ исходят из экспериментально определяемой $T_{пл}$. Различие между $T_{пл}^н$ и $T_{пл}$ может быть обусловлено двумя факторами: перегревом кристаллов и их трансформацией (реорганизацией или рекристалли-

зацией). Под перегревом кристаллов понимают наблюдаемое завышение $T_{пл}$, которое бывает тем больше, чем выше скорость нагрева образца. Его возникновение объясняют влиянием различных причин: наличием проходных цепей, сдерживающих плавление, постепенностью перемещения границы «расплав - кристалл» к центру кристалла и др., однако существует мнение, что перегревы (особенно при больших скоростях нагрева) связаны, в первую очередь, с приборными причинами, а именно с термическим запаздыванием. С другой стороны, использование низкой скорости нагрева, при наличии метастабильных ламелей, их структурная реорганизация и (или) рекристаллизация приводят к утолщению кристаллитов и соответственно к завышению определяемой температуры плавления, т.е. определяемая $T_{пл}$ относится уже не к исходным, а к преобразованным в ходе опыта кристаллам. Наиболее корректный способ определения $T_{пл}^и$ состоит в измерениях $T_{пл}$ нескольких одинаковых образцов при разных скоростях нагрева и экстраполяции линейного участка полученной зависимости на нулевую скорость нагрева.

2. АМОРФНОЕ ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРА

Количественное описание структуры полимеров производится с помощью функции радиального распределения межатомных расстояний $W=f(R)$ (рис.2.1), которая представляет собой относительную вероятность W нахождения соседних атомов на расстоянии R от фиксированного атома.

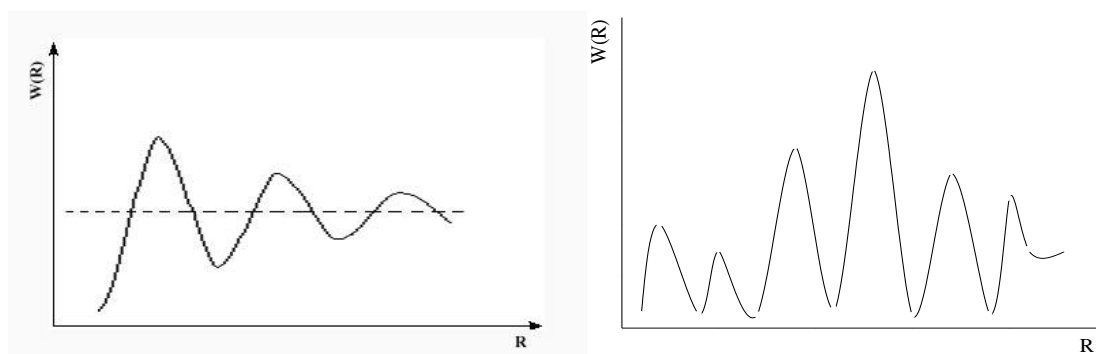


Рис.2.1. . Функция радиального распределения

для аморфного вещества (а)

для кристаллического вещества(б)

Для кристаллического вещества (рис. 2.1б) присущи постоянные расстояния между соседними атомами, равные периоду кристаллографической ячейки. Этот график отражает существование дальнего порядка. Для аморфных полимеров функция радиального распределения становится непрерывной (рис. 2.1а). Она испытывает несколько затухающих колебаний относительно единицы (пунктирная линия). Максимумы этой функции соответствуют наиболее вероятным межмолекулярным расстояниям. Минимум - расстояниям, на которых соседние атомы встречаются относительно редко. В аморфных полимерах существует ближний порядок в расположении макромолекул. Такой порядок существует в любых аморфных жидкостях и связан с флуктуациями плотности.

Методами рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов установлено, что в стеклообразных аморфных полимерах макромолекулы имеют конформации клубков, размеры которых практически равны размерам клубков тех же полимеров в Θ -растворителе. Очевидно, что макромолекулы в аморфном состоянии (т.е. клубки) взаимно проницаемы. Это следует из того, что рыхлый клубок должен быть обязательно заполнен другими молекулами, в противном случае плотность полимера составляла бы очень маленькую величину.

Вместе с тем аморфное состояние полимера нельзя рассматривать как полностью неупорядоченное. Методами рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами, темнопольной микроскопии и др. было показано наличие в образцах полимеров участков повышенной плотности. С учетом того, что размеры клубков остаются в пределах среднестатистических, высказано предположение о том, что участки повышенной плотности (домены) образованы сегментами макромолекул, находящимися в складчатой конформации. Разница в плотностях упорядоченных и неупорядоченных участков не превышает 1,5 %, откуда следует заключение о слабой упорядоченности этих областей.

Существует несколько моделей, детализирующих сказанное выше. Одной из распространенных моделей является модель Иеха (рис. 2.2), согласно которой аморфный полимер состоит из доменов (зерен) размером 30-100Å, в пределах которых прослеживается ближний порядок, но дефектность, то есть отклонения от

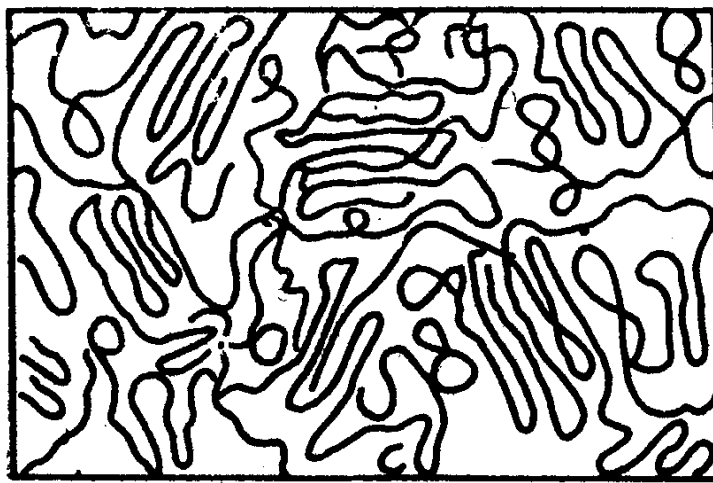


Рис. 2.2. Схематическое изображение структуры аморфного полимера Иеха (Иеха-Вайнштейна)

кристаллографического порядка, в домене весьма велики. Предполагается, что домены связаны между собой проходными цепями и соединены подобно бусинам в ожерелье. Такие домены являются переходным типом структуры - от аморфного к кристаллическому состоянию вещества. Кроме них в аморфном полимере существуют истинно неупорядоченные области, образованные, главным образом, концами цепей, проходными цепями и макромолекулами небольшой молекулярной массы.

Домены могут играть роль зародышей кристаллизации. При этом сам процесс кристаллизации осуществляется таким образом, что домен непосредственно образует кристаллическую пластину и на ее поверхности происходит дальнейшее складывание цепей.

Предположения об определенной степени упорядоченности в пределах аморфного состояния подтверждаются рядом косвенных наблюдений. Так, плотности аморфных и кристаллических полимеров одной и той же химиче-

ской природы, относительно близки (порядка $0,8 \text{ г/см}^3$ и $1,0 \text{ г/см}^3$ соответственно), что свидетельствует о не слишком различном характере упаковки макромолекул в обоих состояниях.

Наблюдаемые высокие степени кристаллизации полимеров не могут быть понятны, если считать, что при кристаллизации происходит переход от полностью беспорядочного состояния перепутанных цепей к упорядоченной структуре.

Высокую скорость кристаллизации можно объяснить, если предположить, что в расплаве существуют области упорядоченности и для кристаллизации оказывается достаточно лишь небольших сегментальных движений:

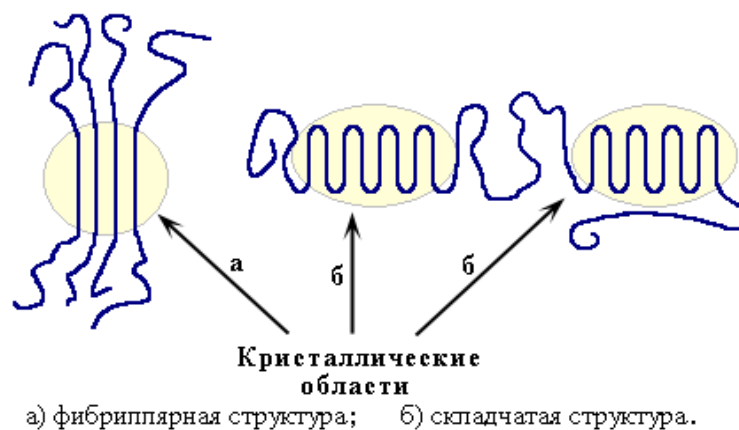


Рис.2.3. Структура кристаллических областей аморфных полимеров

К этим наблюдениям относится и сохранение в расплаве длительное время остатков структуры, существовавшей в кристаллическом полимере. Вследствие этого наблюдается структурная «память», выражающаяся в том, что при повторной кристаллизации рост кристаллитов происходит в точности на тех же местах, где они существовали до плавления. Эти опыты свидетельствуют о сохранении в расплаве определенной степени структурной упорядоченности.

Изменения характеристик макроскопических свойств некристаллических полимеров свидетельствуют о том, что в их структуре должны сохраняться не только элементы размером в десятки ангстрем, но и существенно более крупные структурные образования. Об этом свидетельствует очень

сильное влияние некоторых микродобавок на свойства некристаллизующихся полимеров (например, значительные изменения температур стеклования и текучести). Эффективность действия низкомолекулярных добавок, вводимых в полимер в количестве до нескольких долей процента может быть объяснена их влиянием на относительное перемещение только тех структурных элементов, размер которых достигает микрона. Тогда количество вводимых добавок оказывается достаточным, чтобы они смогли распределиться по поверхности таких структурных элементов. Подобные наблюдения свидетельствуют о возможности агрегации доменов в более крупные структурные образования.

Это предположение привело к построению другой модели аморфных полимеров, в которой непосредственно постулируется явление образования «надмолекулярной» структуры вещества. Такая «наддоменная» или «супердоменная» упорядоченная структура типична для микрогетерогенных аморфных полимеров и играет определенную роль в проявлении физико-механических свойств полимеров.

2.1. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ранее считалось, что аморфные полимеры представляют собой конгломерат хаотически перепутанных макромолекул. Впервые вопрос об упорядоченном расположении цепей в аморфных полимерах был поставлен в 1957 г. В.А. Каргиным, Г.Л. Слонимским и А.И. Китайгородским. Эти ученые предложили две модели молекулярной организации полимеров, которые в дальнейшем получили название НМС (надмолекулярной структуры): **глобулы** – свернутое в спираль состояние макромолекулы и **пачки** – развернутое состояние (рис. 2.4).

Кстати, глобулярную структуру имеют фенолформальдегидные, эпоксидные, силиконовые и другие смолы. Размеры глобул порядка 10-1000 .



Рис. 2.4. Модель пачки (а) и глобулы (б)

При глобулярном строении сильное внутримолекулярное взаимодействие и слабое ММВ приводит к потере высокоэластичности и появлению хрупкости. Обычно глобулы не позволяют идти дальнейшей агрегации молекул.

Пачки, в результате довольно большого межмолекулярного взаимодействия, агрегируют с образованием фибрилл или дендритов, сохраняя свою форму. Поперечные размеры фибрилл порядка 50–100 Å, а протяженность их до 2 мкм.

При температуре выше T_c , когда подвижность макромолекул и пачек велика, последние сливаясь друг с другом, образуют полосатые структуры. Это характерно для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии.

Однако глобулярно-пачечная модель аморфных полимеров подвергается критическому пересмотру. Как уже было отмечено, ученый Иех, изучая структуру аморфных полимеров, предложил доменную модель. **Домены** – образования макромолекул, имеющих складчатую конформацию, соединяются между собой с помощью проходных цепей. Размер домена ~ 100 Å. Междоменные области состоят из звеньев неупорядоченно расположенных цепей, не вошедших в домены. По Иеху существует три типа доменов: глобулы, пачки, мицеллы.

Идея Иеха получила дальнейшее развитие в работах С.А. Аржанова, Н.Ф. Васильева, В.А. Кабанова, которые полагают, что аморфные полимеры построены из плотно упакованных фибрилл, состоящих из складчатых доменов, соединенных проходными цепями.



Рис.2.5. Надмолекулярные структуры по Иеху

Лодже предложил кластерную модель строения аморфных полимеров. При этом под кластером он понимал области с более плотной упаковкой макромолекул и их частей. Аморфный полимер рассматривают как совокупность некристаллизующихся кластеров, находящихся среди менее упорядоченных и более рыхлых областей (проходных цепей). Кластер может состоять из макромолекул, имеющих складчатую конформацию (типа доменной структуры Иеха), так и из развернутых элементов полимерных цепей, не образующих складок.

Характер расположения цепей в кластерах определяется структурой полимера на молекулярном уровне, т.е. химическим строением повторяющегося звена, молекулярной массой, степенью разветвленности макромолекул, наличием сетки зацеплений. Если подвижность цепи, молекулярная масса линейных полимеров или расстояние между узлами для сетчатых полимеров достаточно высоки для образования складчатой конфигурации, то кластер характеризуется складчатой морфологией. Если же подвижность цепи ограничена (например, из-за большого числа полярных групп или сетки зацеплений), то наиболее вероятной конформацией внутри кластера будет конформация вытянутой палочки.

Кластеры в дальнейшем способны агрегировать в фибриллы и дендриты.

2.2. НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОРИЕНТИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Ориентированное состояние характеризуется расположением осей цепных макромолекул преимущественно вдоль одного направления, что приводит к появлению анизотропии свойств материала.

В результате вытяжки неориентированный изотропный полимер одноосно растягивается в 5-10 раз при комнатной температуре или повышенной и переходит в новое, ориентированное состояние.

Еще в довоенное время были получены важные результаты, позволяющие сформулировать представления об аморфно-кристаллическом строении ориентированных полимеров и ввести понятие об упорядоченных (кристаллических) и неупорядоченных (аморфных) областях.

Однако наибольшие успехи в изучении ориентированных полимеров были достигнуты с введением в практику исследований таких методов, как электронная микроскопия, рентгеновская дифракция в области малых углов, ИК, ЯМР спектроскопия и т.д. Самые первые опыты на электронном микроскопе волокон (целлюлозы) позволили обнаружить их фибриллярное строение.

Типичная ширина микрофибрилл у природных целлюлозных волокон составляет около 110-120 Å, у хлопка 100-150 Å, древесной целлюлозы 80-100 Å. Микрофибриллы многих волокон в поперечном сечении имеют форму эллипса или прямоугольника. Что касается длины микрофибрилл, то у целлюлозных препаратов она достигает несколько микронов. Микрофибриллы по своему строению гетерогенны - вдоль их оси более или менее регулярно чередуются участки большей (кристаллиты) и меньшей (аморфной прослойки) плотности. Цепи макромолекул расположены преимущественно вдоль оси микрофибрилл, и, следовательно, направления большого периода и осей макромолекул совпадают. В этом состоит существенное отличие микрофибрилл ориентированного полимера от фибриллярных кристаллитов, из которых построены сферолиты, в них структурные элементы цепи располагаются перпендикулярно длинной оси фибрилл.

Предельным и идеальным случаем ориентированного состояния была бы параллельная укладка всех макромолекул вдоль оси растяжения, однако реально макромолекулы не выпрямляются полностью, а лишь частично сохраняют складчатую конформацию.

Фибрилла (рис. 2.6а) складывается из микрофибрилл, которые состоят из чередующихся аморфных и кристаллических областей. Полимерные цепи в кристаллических областях ориентированы вдоль главной оси фибриллы. Микрофибриллы имеют достаточно четкие боковые границы. Существует множество моделей строения микрофибрилл, схемы некоторых из них приведены на рис. 2.6 (б-г).

Согласно модели Херла- Гесса (рис. 2.6б), микрофибрилла построена из цепей, имеющих вытянутую конформацию, которые проходят через области порядка и беспорядка. На схеме обозначены размеры соответственно кристаллических и аморфных областей, их сумма представляет собой большой период. Предполагается большое число проходных цепей в микрофибрилле и малое количество межфибриллярных. Эта модель хорошо описывает поведение жесткоцепных полимеров.

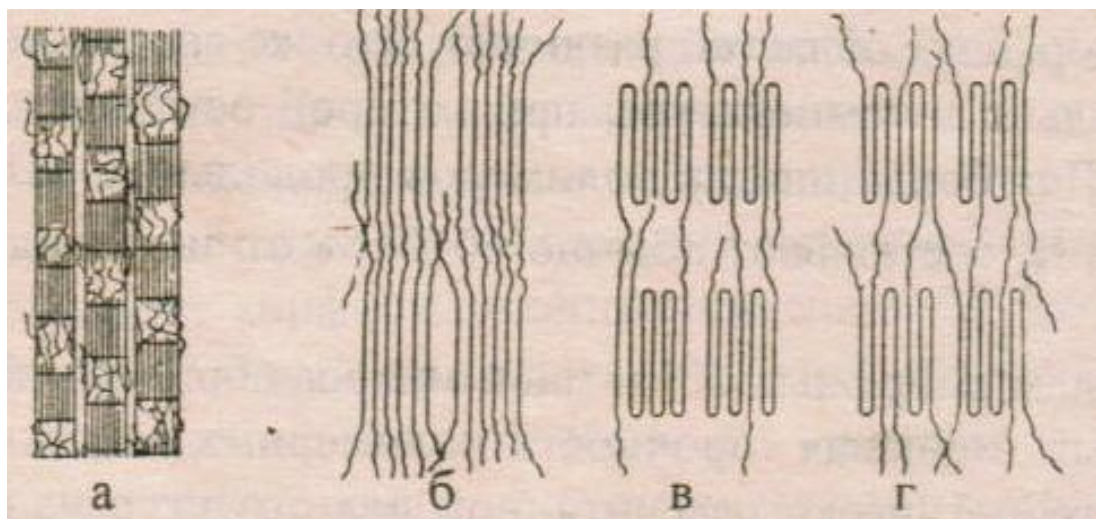


Рис. 2.6. а) схема фибриллы, состоящей из трех микрофибрилл, модели строения микрофибриллы: б) по Гессу - Херлу, в)- по Хоземанну- Бонарту, г)- по Петерлингу- Проверсеку.

В модели Хоземанна-Бонарта (рис. 2.6в) предполагается складчатая конформация цепей в кристаллитах и относительно небольшое число проходных цепей.

Наиболее наглядно структура полимеров в одноосно-ориентированном состоянии представляется моделью Петерлина-Проверсека. Основные особенности этой модели состоят :

1. Как и для предыдущих моделей – в четком разделении структуры на микрофибриллы диаметром 100-200Å;
2. В чередовании в продольном направлении кристаллических блоков, в которых цепи сохраняют складчатые конформации, разделенных менее упорядоченными аморфными прослойками (больших периодов);
3. Наличием большого числа внутри- и значительно меньшего числа межфибрилярных проходных цепей.

Малое количество межфибрилярных цепей объясняет относительно малую прочность ориентированных полимеров (например, волокон) в направлении перпендикулярном ориентации.

В зависимости от типа полимера, соотношение кристаллических и аморфных областей различно. Это же соотношение очень чувствительно к температуре, при которой осуществляется ориентация. Для большинства полимеров продольные размеры кристаллитов составляют обычно 60-80% от значения большого периода.

Наличием аморфных областей в микрофибриллах объясняется значительно меньшая прочность полимерных волокон по сравнению с теоретически рассчитанной для структур из полностью ориентированных цепей. Поскольку реальные механические свойства полимеров сильно зависят от строения неупорядоченных аморфных прослоек, мы рассмотрим их строение.

Наиболее ценную информацию о строении аморфных прослоек можно получить на основании таких методов, как ИК спектроскопии, поляризованная флуоресценция, ЯМР широких линий.

Для неупорядоченной области найдено, что она состоит из двух компонент, отличающихся плотностью: а) изотропной «жидкой» составляющей и б) анизотропной, более плотной.

Существование поворотной изомерии для звеньев макромолекул позволяет предположить, что молекулярные цепи в аморфных прослойках могут иметь широкий набор различных транс- гош конформаций. Исследования показали, что чем лучше ориентирован полимер, тем меньше в нем содержится нерегулярных, свернутых изомеров, в результате их перехода в транс-конформеры. Установлено, что когда полимеры подвергают «отжигу», т.е. нагреванию при температуре 100-200 °С и высоком давлении, тогда происходит уменьшение размеров аморфных участков.

При механическом одноосном нагружении ориентированных полимеров наблюдаются изменения - особенно в аморфных участках. Кристаллиты деформируются на 1-2 % (как жесткие образования), а аморфные прослойки на 15-20%. Поэтому, логично полагать, что именно в аморфных областях под действием внешних сил могут протекать процессы, приводящие к возникновению очагов разрушения, разрывов макромолекул и т.д.

При упругой обратимой деформации ориентированных полимеров происходят конформационные изменения в макромолекулах аморфных областей - наблюдаются гош- транс-переходы. Линейное уменьшение числа поворотных изомеров в свернутых конформациях свидетельствует о выпрямлении макромолекул с увеличением деформации полимера.

После снятия нагрузки число поворотных изомеров восстанавливается до исходного значения. Для каждого значения деформации увеличение числа транс-изомеров приблизительно равно убыли гош-изомеров, что свидетельствует о переходе в аморфных областях свернутых гош-конформеров в вытянутые транс-конформеры.

В настоящее время существует несколько моделей строения аморфных областей микрофибрилл:

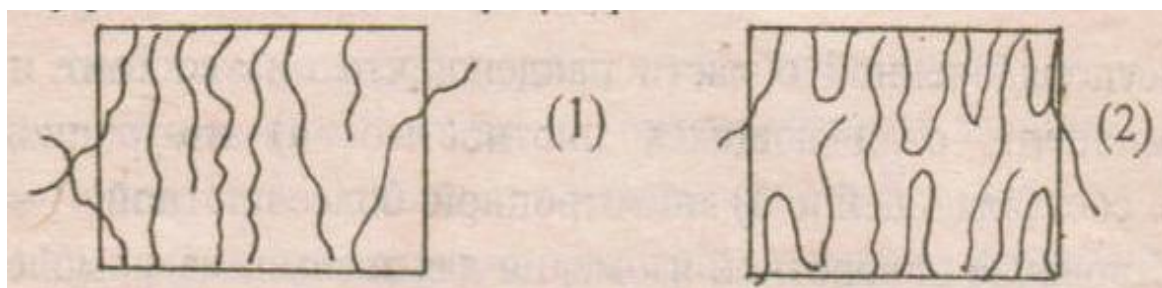


Рис. 2.7. Модель строения аморфных областей микрофибрилл
По Гессу - Херлу по Хоземанну - Бонарту

Первая (1) предусматривает большое число проходных цепей, то есть большинство молекул, образующих кристаллиты, проходят через неупорядоченную область и оказываются в следующем кристаллите. В этой схеме допускается, что небольшая часть молекул, выходящих из кристаллита, переходит в соседние микрофибриллы, это так называемые межфибриллярные молекулы.

Вторая (2) модель, наоборот, исходит из предположения о малом числе проходных цепей, большая же часть молекул образует петли различной длины, в том числе и регулярные складки.

Экспериментальные данные свидетельствуют в пользу первой модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные основные особенности кристаллического и аморфного фазовых состояний высокомолекулярных соединений позволяют понять природу полимеров, выявить особенности их строения, определить роль надмолекулярной структуры в предсказании основных физических свойств ВМС и соответствующих материалов на их основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тагер А.А. Физико-химия полимеров /А.А. Тагер // Издание четвертое переработанное и дополненное.- М.: «Научный мир», 2007.-573 с.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров /Я. Рабек // М.: «Химия», 1983.- 480 с.
3. Бартенев Г.М. Физика полимеров / Г.М. Бартенев, С.Я. Френкель // Л.: «Химия», 1990.- 250 с.
4. Хохлов А.Р., Кучанов С.И. Лекции по физико-химии полимеров / А.Р. Хохлов, С.И. Кучанов // М.: «Мир», 2000.- 192 с.
5. Аскальский А.А. Лекции по физико-химии полимеров /А.А. Аскальский // М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2001.- 222 с.
6. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев., В.А. Шершнева // 3-е изд, испр/ - Спб, Лань, 2014.- 368 с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=51931
7. Шаповалов В.М. Механика элонгационного течения полимеров / В.М. Шаповалов //Физматлит, 2007. - 174 с.
http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=48249
8. <http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-063-polymer-physics-spring-2007/lecture-notes/>
9. <http://bibl.tikva.ru/base/B1223/B1223Part38-127.php>
- 10.http://chemtd.ru/book_view.jsp?idn=020773&page=227&format=html
- 11.<http://books.ifmo.ru/file/pdf/693.pdf>