

IV ЛЕКЦИЯ

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ

Под структурой полимера понимается взаимное расположение в пространстве структурных элементов, образующих полимерное тело, их внутреннее строение и взаимодействие между собой. Первичным структурным элементом в полимерах является макромолекула. Совокупность макромолекул образует более сложные структурные образования, называемые **надмолекулярной структурой** (например, монокристалл в случае кристаллической структуры полимера).

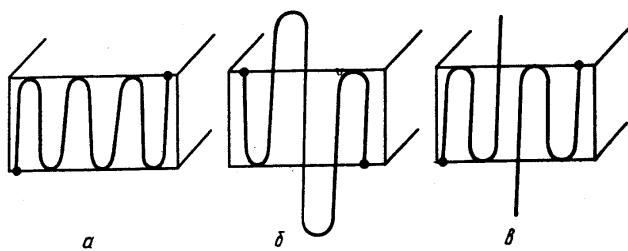
Как показывает опыт, полимеры неоднородны - они практически всегда содержат кристаллическую и аморфную фазы. Их соотношение характеризуют **степенью кристалличности** (отношением объема кристаллической фазы к общему объему) - для большинства полимеров она равна от 20 до 80 %. Например, для полиэтилена высокой плотности 60-90%, низкой плотности 40-60%, полипропилена 40-70%, целлюлозы 30-70%, полиэтиленталата 0-60%, поливинилхлорида 0-40%.

Кристаллическая фаза характеризуется регулярной структурой (дальним порядком в расположении макромолекул), а аморфная фаза лишь наличием отдельных областей с более или менее упорядоченным расположением отрезков макромолекул (ближним порядком). Степень кристалличности определяют рентгеноструктурным анализом, дилатометрически, ИК-спектроскопией (поливинилхлорид) и т. д.

В кристаллической и аморфной фазах макромолекулы по-разному упакованы, на что указывает различие в **коэффициентах упаковки** (соотношение объема, занятого макромолекулами, к общему объему полимера): 0.71-0.75 и 0.63-0.68, соответственно. По плотности эти фазы также отличаются, также как и их физические и химические свойства.

К кристаллизации склонны стереорегулярные достаточно гибкие полимеры, например, при температуре 70-80° С из 0.01% раствора полиэтилена в ксилоле выделяются плоские ромбовидные кристаллы с длиной грани в несколько микрон и толщиной около 10 нм. Рентгеноструктурный анализ показал, что оси макромолекул расположены перпендикулярно плоскости пластины кристалла. Поскольку контурная длина макромолекулы на 1-2 порядка превышает толщину пластины, это означает, что **макромолекулы в монокристаллах (ламелях) находятся в складчатой конформации**. Это положение является фундаментом морфологии полимерных кристаллов.

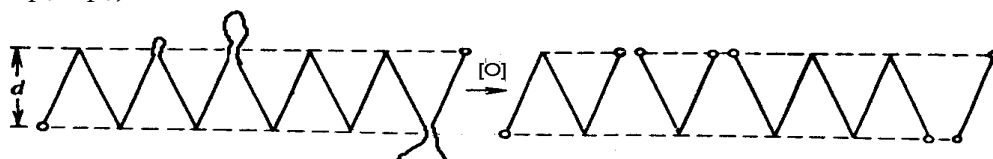
Складывание может быть регулярным (а, макромолекула не выходит за пределы



одного монокристалла) и (чаще) нерегулярным (б, в, в последнем случае говорят о проходных цепях: в изотактическом полипропилене с $MM=1.54 \cdot 10^6$ макромолекула складывается в одном монокристалле в среднем 25 раз и участвует в построении 18 монокристаллов). Складчатость макромолекул и

наличие проходных цепей может быть доказано обработкой кристаллических полимеров концентрированной азотной кислотой или озоном. При этом участки макромолекул, находящиеся вне монокристалла, окисляются и разрушаются. Это дает возмож-

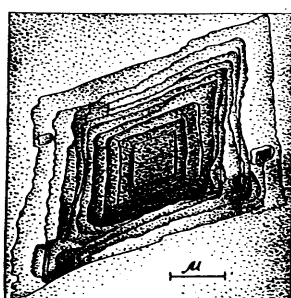
ность выделить монокристаллы из общей полимерной матрицы. ММР кристаллической фазы после такой обработки становится дискретным, причем степень полимеризации кратна степени полимеризации отрезка цепи длиной, равной толщине микрокристалла d ($p_d, 2p_d, 3p_d, 4p_d$):



Процесс кристаллизации полимеров достаточно сложен. Влияют условия кристаллизации, стереорегулярность и гибкость макромолекул. Например, максимальная скорость кристаллизации натурального каучука наблюдается при -20°C , при повышении температуры чрезмерное движение сегментов мешает кристаллизации, при понижении температуры подвижность сегментов мала для укладки в кристалл.

В разбавленных растворах полимеров с небольшой ММ в маловязких растворителях подвижность макромолекул достаточно высока. В таких условиях складывание оказывается регулярным. Пластинчатые монокристаллы образуют структуры типа ступенчатых террас.

В концентрированных растворах и расплавах при низкой температуре и большой ММ скорость укладки макромолекулы в кристалл превышает скорость диффузии её сегментов и в кристалл входят лишь некоторые из них. Поскольку в таких условиях клубки макромолекул переплетены, в один монокристалл одновременно складываются несколько макромолекул. Поэтому возникает сложная кристаллическая структура из монокристаллов и **кристаллитов** (**а**) размером >100 нм, которые образуют вторичные структурные образования: **фибриллы** (**б**) - образования ленточного типа, в котором отрезки макромолекул уложены перпендикулярно длинной оси (фибриллы образуются при росте пластинчатых кристаллов в одном направлении) и **сферолиты** (радиальные (**в**) или кольцевые (**г**), иногда до нескольких мм или даже см) - образования, в которых по разному расположены аморфные и кристаллические области:



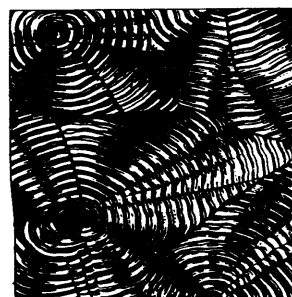
а



б



в



г

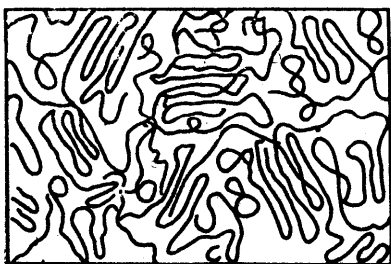
Частным случаем кристаллической структуры является регулярная структура, построенная из сферических полимерных мономерных частиц - глобул (например, вирус табачной мозаики). Такие кристаллические структуры не дают рентгенографической картины, так как образованы упорядоченным расположением более крупных образований, чем атомы.

Надмолекулярные структуры в незакристаллизованных (аморфных) полимерах менее выражены, чем в кристаллических. В случае аморфного полимера наблюдается

лишь ближний порядок в расположении структурных элементов. Макромолекулы имеют конформации **рыхлого статистического клубка** и **глобулы**.

1. В первом случае макромолекулы переплетены, но размеры клубков такие же как в случае невозмущенных клубков в Θ -растворителях. Разница лишь в том, что в растворе координационная сфера клубка заполнена молекулами растворителя, а в блоке - звеньями других макромолекул. Конформации клубков в растворе постоянно изменяются, а в блоке конформации “заморожены”.

Структурная неоднородность аморфных полимеров была изучена методом мало-



углового рентгеновского рассеяния (так как размеры неоднородностей лежат в промежуточной области возможностей оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа от 1 до 100 нм). Разница в плотностях упорядоченных и неупорядоченных областей аморфных полимеров не превышает 1.5% (у кристаллических полимеров эта разница достигает 30%). Одна из распространенных моделей структуры аморфного полимера - **модель Иеха-Вайнштейна**. Согласно которой полимер состоит из связанных между собой зерен (доменов)

диаметром 4-10 нм. В центре зерен находятся упорядоченные области с более или менее параллельными участками цепей размером 2-4 нм. Упорядоченная область окружена пограничной областью, в которую входят концы, петли и складки цепей, толщина этой оболочки достигает 1-2 нм. Домены связаны между собой проходными цепями, пространство между доменами (1-5 нм) заполнено проходными цепями и клубками макромолекул.

2. Часто аморфные полимеры имеют глобулярную структуру. Плотность звеньев в глобулах близка к плотности звеньев в сухом полимере и гораздо выше, чем в клубках. Фактически это микрочастицы твердого полимера. Глобулы образуются в результате скручивания одной или нескольких макромолекул в условиях преобладания внутримолекулярного взаимодействия над межмолекулярным. Такие условия создаются, например, при осаждении полимера из раствора, при гетерофазной полимеризации в массе мономеров с полярными группами (акриловой кислоты, акрилонитрила). Из-за точечного контакта между глобулами такие полимеры имеют малую прочность, пористы и непрозрачны.

Более общее представление о надмолекулярных структурах аморфных полимеров дает кластерная модель. **Кластеры** - это области, которые по степени упорядоченности и плотности упаковки занимают промежуточное положение между кристаллитами и основной неупорядоченной полимерной матрицей. Кластеры могут иметь складчатую конформацию (модель Иеха) или состоять из развернутых полимерных цепей. Кластеры являются флуктуационными образованиями с определенным временем жизни (при повышенной температуре оно уменьшается, при пониженной увеличивается и при регулярном строении полимерных молекул возможно дальнейшее упорядочивание структуры, приводящее к кристаллизации полимера).

Таким образом, **всё многообразие надмолекулярных структур** можно разделить на:

* дискретные (стабильные) структуры - это различные кристаллические структуры, характеризующиеся наличием дальнего порядка или границ раздела фаз. Они являются термодинамически и кинетически стабильными и устойчивыми ниже темпера-

туры фазового перехода. Время их жизни в отсутствии внешних силовых полей бесконечно;

* флуктационные структуры - термодинамически нестабильны и характеризуются конечным временем жизни.

Итак процессы образования надмолекулярных структур, конформационные превращения и т.д. требуют определенного времени. Для полимеров это обстоятельство особенно важно, так как практически все процессы в полимерах протекают не мгновенно, а в течение определенного времени - это характерная особенность полимеров. Например, набухание-растворение, кристаллизация, деформация и т.д.

Процесс структурной перестройки вещества при переходе из одного равновесного состояния в другое под действием внешних условий называется **релаксацией**. Каждому процессу соответствует свое время релаксации. Для полимера в целом существует спектр времен релаксации. От долей секунды до нескольких лет!

Например, полиэтилен ММ=100 000 при охлаждении на 25° ниже точки плавления кристаллизуется со скоростью 1 мкм/с, а размер макромолекулы составляет 14 нм или 0.014 мкм ($\sim 10^{-2}$ мкм). Следовательно область, занимаемая макромолекулой вовлекается в кристаллизацию за время порядка 10^{-2} с. Время релаксации такой макромолекулы составляет для таких условий ~ 1 с (можно определить экспериментально, изменяя скорость сдвига, при которой вязкое течение расплава становится неньютоновским). То есть макромолекула входит в растущий кристалл там же, где она находится, не испытывая крупномасштабных перестроек, для которых необходимо большее время релаксации. Поэтому, когда молекулярная релаксация происходит медленно (концентрированные растворы, вязкие растворители, расплавы, высокие ММ), преобладает нерегулярное складывание макромолекул и рост кристаллов управляется локальной подвижностью элементов макромолекул вблизи растущей поверхности кристалла.

Время релаксации для любых систем τ можно выразить через энергию активации релаксационного процесса ΔU :

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta U/RT),$$

где τ_0 - период колебаний атомов в молекуле (10^{-13} с).

Ю.С.Лазуркин и А.П.Александров показали, что τ зависит от приложенного к образцу внешнего напряжения σ :

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta U - \alpha \sigma}{RT}\right],$$

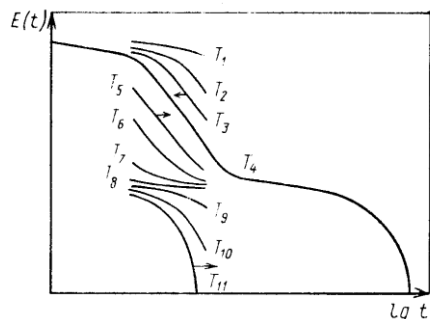
где α - постоянная.

Причем существует эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства - **принцип температурно-временной суперпозиции** - принцип, устанавливающий эквивалентность влияния температуры и продолжительности воздействия на релаксационные свойства полимеров.

При повышении температуры увеличивается подвижность макромолекул и уменьшается время их релаксации. Поэтому очень длительный релаксационный процесс можно провести за сравнительно короткое время, если повысить температуру. Из этого следует, что влияние временного фактора и температуры свойства вязкоупругих материалов, находящихся под действием напряжений, эквивалентно. Эта закономерность и получила название принципа температурно-временной суперпозиции. Используя этот принцип можно осуществлять экстраполяцию от малых к большим временам

релаксации, что сокращает время эксперимента. Экстраполяция сводится к тому, что экспериментальные кривые релаксации, полученные при различных температурах, сдвигают горизонтально переносом их вдоль оси логарифма времени на некоторую величину $\lg a_T$, до получения единой обобщенной кривой.

Температурные зависимости всех механических и электрических свойств аморфных



полимеров выше T_c могут быть описаны одной функцией a_T , которая представляет собой отношение значения времени релаксации при температуре T к значению времени релаксации при температуре T_0 , принятой за стандартную. Для каждого полимера можно выбрать свою T_0 и выразить a_T как функцию разности $(T - T_0)$, причем для многих аморфных полимеров эта зависимость подобна и может быть выражена уравнением Вильямса-Лэндела-Ферри:

$$\lg a_T = - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

где a_T - фактор сдвига или параметр приведения, ($C_1 = 17.44$ и $C_2 = 51.6$ - эмпирические константы в большинстве случаев, если $T_0 = T_c$).

На основании этого уравнения можно определять релаксации практически любой механической и электрической величины данного полимера при любой температуре выше его T_c .

Использование принципа температурно-временной суперпозиции позволяет прогнозировать изменение деформационных свойств полимеров на длительные сроки (годы) по данным непродолжительного (форсированного) эксперимента.