

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова**

**химический факультет
кафедра высокомолекулярных соединений**

Жирнов А.Е., Аржаков М.С.

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

**Методическая разработка
для теоретического курса и лабораторных работ
по высокомолекулярным соединениям**

**Москва
2013**

Структура полимеров

Методическая разработка

1. Аморфные и кристаллические полимеры	3
2. Структура аморфных полимеров	6
3. Структура кристаллических полимеров	8
4. Термодинамика и кинетика кристаллизации и плавления	15
5. Особенности механического поведения кристаллических полимеров	23
6. Жидкокристаллическое состояние полимеров. Волокна	24
7. Методы определения структуры. Рентгенография	26
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
1. Кинетика изотермической кристаллизации полипропилена	30
2. Определение знака двулучепреломления сферолитов	33
3. Рентгенография натурального каучука	37

Введение

Высокомолекулярные соединения, равно как и любые иные вещества, зачастую получают, исследуют и используют в виде *полимерных тел*, имеющих довольно определённые границы в пространстве. К иным способам организации высокомолекулярных соединений можно причислить истинные растворы и более сложные коллоидные системы на их основе, а также расплавы. *Газообразное состояние* у высокомолекулярных соединений *отсутствует*, поскольку из-за большой молекулярной массы энергия, требуемая для испарения (гипотетическая теплота испарения), была бы больше энергии, необходимой для разрыва связей в основной цепи макромолекул.

Каждое полимерное тело характеризуется *внутренней организацией*, то есть тем, как взаимно расположены и взаимодействуют между собой составляющие его макромолекулы. То, как из макромолекул выстраивается полимерное тело, называется его *надмолекулярной структурой*. Это и станет предметом нашего рассмотрения.

Цепное строение макромолекулы позволяет ей иметь множество конформационных состояний, причём в структуре макромолекулы выделяется *кинетически независимая единица* – сегмент. Это значит, что пространственное положение составляющих макромолекулу сегментов может меняться без изменения положения центра масс макромолекулы как целого. Таким образом, полимерное тело в отличие от построенного из нецепных молекул обладает ещё одним, промежуточным,

уровнем организации – конформационным. Отдельные сегменты макромолекулы могут по-разному располагаться в пространстве и задавать «форму» макромолекулы, определять её плотность и геометрически регулировать «сборку» макромолекул в более сложные надмолекулярные структуры. Время жизни или вероятность той или иной конформации определяется соотношением энергетических и энтропийных факторов так же как и стабильность той или иной надмолекулярной организации.

1. Аморфные и кристаллические полимеры

Структура тела может быть разной степени упорядоченности. Степень упорядоченности определяется тем, на каком максимальном расстоянии сохраняется корреляция между положением и ориентацией различных кинетических единиц (атомов, ионов, макромолекул, сегментов). Термин корреляция в данном случае означает однозначную взаимосвязь. Иными словами, можно ли зная положение и ориентацию одной из кинетических единиц определить положение и ориентацию другой. Если упорядоченность сохраняется лишь на расстояниях, соизмеримых с размерами самих кинетических единиц, то она называется *ближним порядком*. Если упорядоченность сильнее, то есть сохраняется на больших расстояниях, то её называют *дальним порядком*.

Кристаллическая структура характеризуется дальним порядком, причём в случае полимеров кинетическими единицами выступают отдельные сегменты макромолекул. **В аморфных телах** нет дальнего порядка, возможен только ближний.

В связи с высокой степенью упорядоченности свойства кристаллических тел зачастую являются анизотропными, то есть зависящими от того пространственного направления, в котором они измеряются. Аморфные тела, как правило, изотропны, то есть их свойства одинаковы во всех направлениях.

Как правило, кристаллическая структура более устойчива при низких температурах, а аморфная - при высоких. Температура, при превышении которой кристаллическая структура разрушается и тело превращается в аморфное, называется *температурой плавления*.

Для построенных из макромолекул полимерных тел известен как кристаллический, так и аморфный тип организации. Следует отметить, что полностью кристаллические полимерные тела встречаются крайне редко и это связано в первую очередь с кинетическими трудностями при построении высокой степени упорядоченности макромолекул. Кристаллизующим силам необходимо преодолеть не

только энтропию отдельных макромолекул, но и их конформационную энтропию, возникающую вследствие возможности внутримолекулярного движения сегментов. **Степень кристалличности** полимерного тела определяют как массовую долю звеньев, находящихся в границах кристаллической структуры. В связи с тем, что она редко достигает 100%, такие полимерные тела называют *частично-кристаллическими* или *полукристаллическими*.

В реальных кристаллических телах общий дальний порядок может иметь «сбои», которые называются дефектами. Для полимерных кристаллов характерна высокая степень дефектности. Она вызвана прежде всего неоднородностью строения самих макромолекул, так называемой *первичной структуры* полимера. Как правило на концах макромолекулы имеются группы, отличающиеся по химическому составу от мономерных звеньев, например остатки инициатора. Полидисперсность полимера приводит к тому, что вероятность упорядочения таких групп стремится к нулю и каждая из них создаёт дефект, исключение из дальнего порядка. Важный вклад в дефектность вносит конфигурационная неоднородность макромолекул, наличие локальной и стереоизомерии. Получение полимерных тел с заметной степенью кристалличности возможно только при соблюдении ряда структурных условий, прежде всего *наличия регулярности строения*. Таким образом, кристаллическую структуру можно на практике наблюдать только для линейных гомополимеров со стереорегулярной конфигурацией (изо- или синдиотактических). Разветвлённые полимеры (например, полиэтилен высокого давления), блок- или статистические сополимеры невозможно закристаллизовать. Впрочем, нет правил без исключений. Так, гидроксильная группа и фтор в поливиниловом спирте и поливинилфториде достаточно малы и это позволяет кристаллизовать эти полимеры даже с атактической конфигурацией. В случае блок-сополимеров можно провести отдельную кристаллизацию одного из блоков, при этом части макромолекул с другой химической структурой составят аморфную прослойку.

Ранее было упомянуто, что движущая сила кристаллизации заключается в превалировании энергетического выигрыша при компактизации над энтропийными потерями. В связи с этим крайне важным требованием, предъявляемым к кристаллизуемым полимерам, является возможность плотной упаковки, что невозможно при наличии объёмных боковых заместителей полимерной цепи. Так, например, в ряду полиметакриловых эфиров способность к кристаллизации существенно уменьшается даже при переходе от полиметилметакрилата к

полиэтилметакрилату, а кристаллы полипропилметакрилата до сих пор неизвестны. При наличии направленных взаимодействий между полярными боковыми заместителями или (и) основными цепями роль стерических факторов снижается. Примерами могут служить поливиниловый спирт и полиамиды, кристаллическая структура которых стабилизируется водородными связями.

Температурный интервал кристаллизации ограничен не только сверху, температурой плавления. Для построения дальнего порядка необходимо чтобы кинетические единицы, которые его образуют, имели возможность перемещаться друг относительно друга. В случае полимерных тел, как мы выше упомянули, такими кинетическими единицами являются механические сегменты макромолекул, а, как известно, их подвижность становится заметной лишь при переходе полимера в высокоэластическое состояние, то есть при превышении температуры стеклования. Таким образом, кристаллизация полимеров возможна в интервале температур от температуры стеклования до температуры плавления.

Существует класс полимерных тел, для которых выполняются приведённые структурные условия регулярности строения и плотности упаковки, но быстрое охлаждение ниже температуры стеклования (*закалка*) не позволило им организовать в кристаллический порядок. Такие полимерные образцы называют *аморфизованными*, они способны кристаллизоваться при нагревании. На рис. 1 приведена термомеханическая кривая для аморфизованного образца полимера. При температурах ниже температуры стеклования он ведёт себя как стеклообразный аморфный полимер с малыми обратимыми деформациями. По достижении температуры стеклования полимер начинает переходить в область высокоэластичности, при этом «размораживается» сегментальная подвижность и создаются кинетические условия для кристаллизации. Видимая температура кристаллизации несколько превышает температуру стеклования и зависит от скорости нагрева. При кристаллизации полимер сильно уменьшается в размерах, степень его деформации становится сопоставимой с деформацией стеклообразного образца. Такие величины деформаций сохраняются вплоть до преодоления температуры плавления, когда плотная кристаллическая структура разрушается и полимер переходит в полностью аморфное состояние и его механические свойства определяются тем, преодолена температура текучести или нет. Об особенностях термомеханического поведения кристаллического полимера будет рассказано ниже.

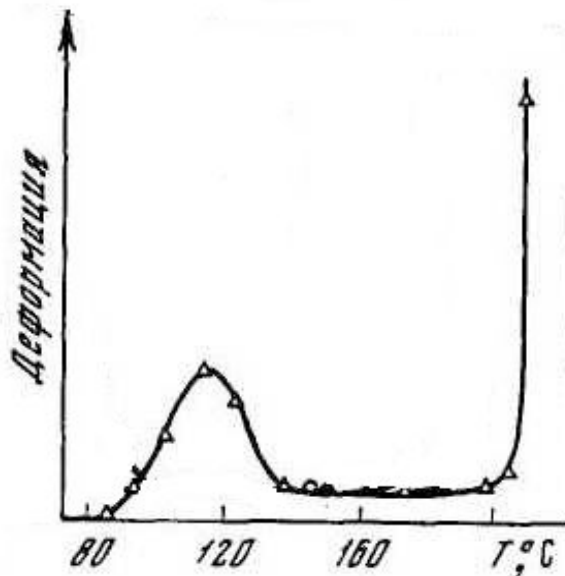
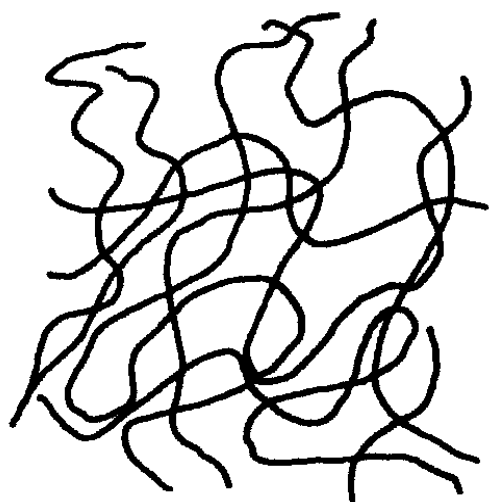


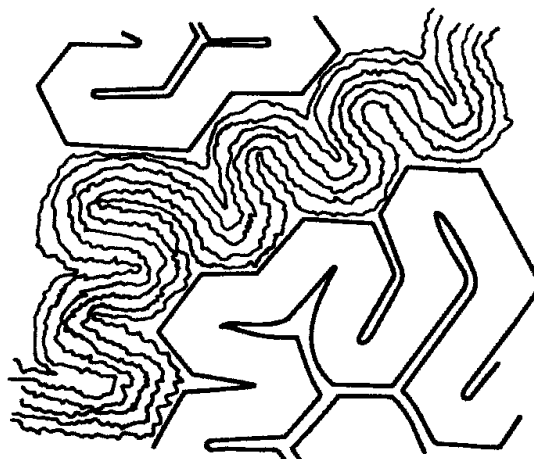
Рис.1 Термомеханическая кривая для аморфизованного полимера (изотактический полистирол).

2. Структура аморфных полимеров

Как было отмечено выше, аморфной является структура с отсутствием дальнего порядка. Это наиболее типичная для высокомолекулярных соединений структура. Вместе с тем до настоящего времени не предложена единая модель структуры аморфных полимеров. Наличие упорядоченности в структуре цепи и химической связности отдельных мономерных звеньев приводит ряд исследователей к мысли о наличии той или иной степени упорядоченности в аморфном полимерном теле. Существует ряд моделей, от *беспорядочной модели молекулярного войлока* (модель Марка и Флори, рис. 2) до моделей с высокой организацией макромолекул в гибкие пучки (Печхольд). В ряде моделей макромолекулы могут пересекать друг друга, образуя петли и, как следствие, подвижную сетку физических зацеплений. В рамках модели Марка-Флори рассчитано, что одно такое зацепление в среднем приходится на 600 мономерных звеньев.



модель Флори



модель Печхольда

Рис. 2. Модели надмолекулярной структуры аморфных полимеров. Линией обозначен контур макромолекул [Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science, Wiley, 2006].

Существует ряд экспериментальных фактов, свидетельствующих как о наличии порядка в аморфных полимерах, так и об его отсутствии. Так в пользу наличия упорядоченности говорят высокая плотность аморфных полимеров (плотность аморфного полимера всего на 10% ниже плотности закристаллизованного), утолщение аморфного гало только в одной экваториальной плоскости на рентгенограмме при растяжении, данные электронной дифракции о наличии узелков и упорядоченности в областях размером 15-20 ангстрем. В пользу отсутствия дальнего порядка свидетельствует наличие высокоэластичности, отсутствие термодинамических аномалий при разбавлении, равенство гидродинамического радиуса макромолекулы в полимерном теле и в тета-растворителе, данные рентгенографии, исследования зависимости оптических свойств от приложенного механического поля и многое другое. Вполне возможно, что наблюдение некоторой степени упорядоченности аморфных полимеров связано с образованием спектра одноптичных структур с ближним порядком, характеризующихся тем или иным временем жизни. Ансамбль этих структур на масштабе полимерного тела приводит к значительным проявлениям в структурных и механических исследованиях. Вместе с тем стабильность этих структур зависит от силы воздействия (температурного, механического или иного), а обнаружение инструментальными методами зависит от времени наблюдения.

3. Структура кристаллических полимеров

3.1. Монокристаллы полиэтилена и их структура. Складчатая конформация.

Монокристаллы полиэтилена были впервые получены Келлером в 1957 году путём осаждения из чрезвычайно разбавленных растворов в горячем ксилоле. Эти монокристаллы имели ромбовидную форму и имели толщину порядка 100-200 ангстрем. Методом электронной дифракции было показано, что цепи полиэтилена в данном кристалле располагаются вдоль самой тонкой его части. С учётом того, что контурная длина макромолекулы составляла 2000 ангстрем, такая упаковка могла быть достигнута только многократным сложением молекулы полиэтилена в так называемую *складчатую конформацию* (рис. 3). Можно оценить, что сложение макромолекулы должно происходить примерно через каждые 50 мономерных звеньев полиэтилена. При этом на границе монокристалла цепь может образовывать петли, не участвующие в кристаллической структуре или вовсе переходить в состав другого монокристалла. Такие участки некристаллической структуры называют *проходными цепями*. Также в состав монокристалла не входят «концы» макромолекул, содержащие остатки инициатора или иные звенья, имеющие иную химическую структуру по сравнению с основной цепью макромолекулы. Образование проходных цепей довольно выгодно с энтропийной точки зрения (*конформационная энтропия*), поэтому массовая доля полимера, не входящего в состав кристаллической структуры довольно высока. Аморфная часть, образованная этими проходными цепями, играет важную роль в формировании механических свойств кристаллических полимеров.

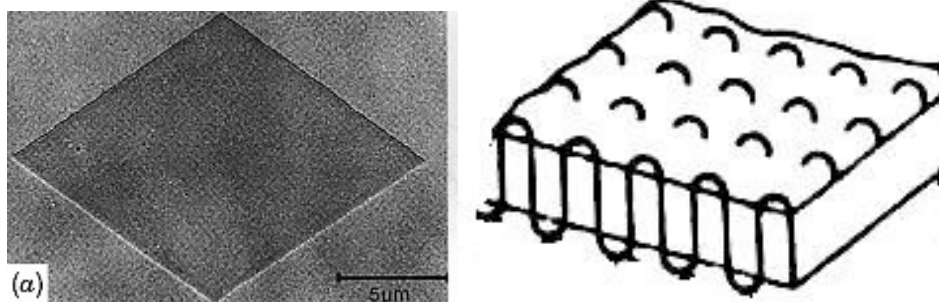


Рис.3 Монокристалл полиэтилена и его строение. Складчатая конформация. [микрофотография из Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science, Wiley, 2006]

Медленное нагревание (*отжиг*) монокристаллов вплоть до температур близких к температуре плавления приводит к совершенствованию их структуры – утолщению в 2-3 раза. При этом однако возрастает дефектность собственно кристаллической

структуры. Обратное охлаждение не приводит к утончению монокристаллов, что косвенно свидетельствует о большой роли кинетического фактора при кристаллизации полимеров.

3.2. Кристаллическая решётка полиэтилена

Как было уже упомянуто, кристаллическая структура характеризуется дальним порядком, что выражается в числе прочего в наличии *элементарной ячейки*, то есть набора трёх ортогональных векторов, при сдвиге на линейную комбинацию которых структура кристалла переходит в саму себя. Элементарная ячейка может быть представлена как параллелепипед со сторонами a , b , c и углами между ними при вершине α , β , γ (рис. 4).

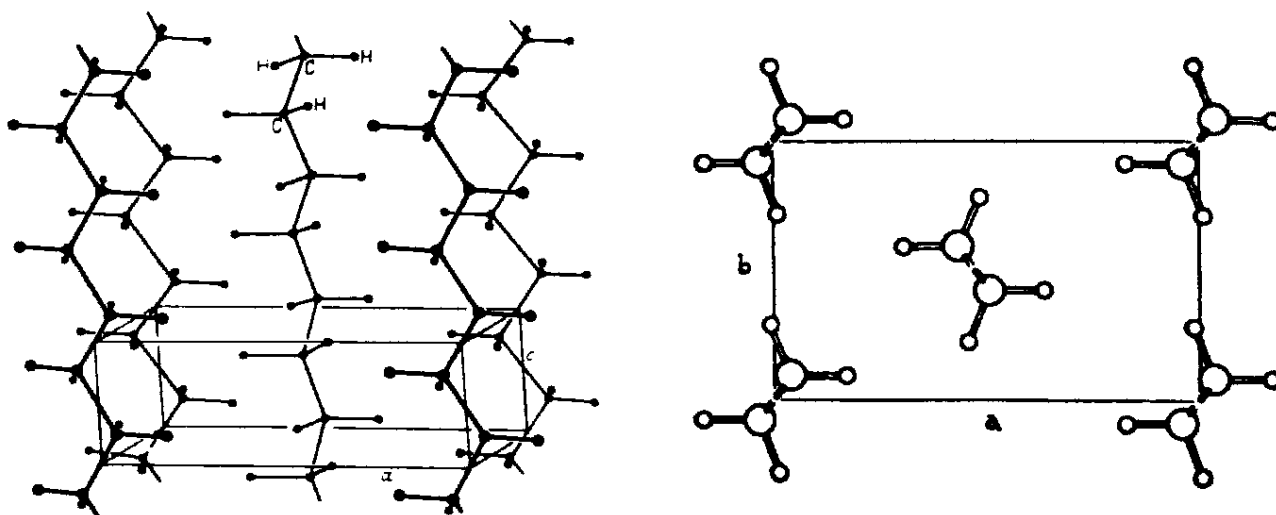


Рис. 4. Элементарная ячейка орторомбического кристалла полиэтилена [Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science, Wiley, 2006]. α - угол между b и c , β - между a и c , γ - между b и a .

Выделяют семь основных типов элементарной ячейки, различающихся соотношением между длинами векторов и углами: кубическая, тетрагональная, гексагональная, ромбическая (орторомбическая), ромбоэдрическая (тригональная), моноклинная и триклинная. Для полимеров известны все типы кристаллической решётки, кроме кубической.

Рассмотрим элементарную ячейку кристалла линейного полиэтилена (рис. 4). Кристалл имеет орторомбическую решётку с размерами $0.742 \times 0.495 \times 0.254$ нм³. В параллелепипед ячейки входят пять макромолекулярных цепей, вытянутых параллельно наименьшему измерению элементарной ячейки \bar{c} , в то время как атомы

водорода лежат в плоскости параллельной ab . Каждая из цепей при этом находится в состоянии с наименьшей энергией – конформации плоского зигзага (все С-С связи в транс-расположении). Цепи в кристалле держатся друг возле друга благодаря вандерваальсовым взаимодействиям.

3.3 Структура монокристаллов других полимеров

Для полимеров с более объёмными чем водород боковыми группами конформация плоского зигзага энергетически менее выгодна в связи со стерическими затруднениями. Для минимизации энергии макромолекулы принимают спиральную конформацию. При этом объёмные боковые заместители компактизируются внутри спирали, располагаются наиболее выгодным с энергетической точки зрения образом. Взаимная упаковка этих спирализованных макромолекул образует кристаллическую решётку. Для количественного описания упаковываемых в кристалл плоских зигзагов и спирализованных макромолекул применяется следующая номенклатура: A^*u/t , где A указывает на количество атомов основной цепи в асимметричном звене спирали, u – число этих звеньев, приходящееся на t витков спирали одной цепи, занимающих одну элементарную ячейку. Тип кристаллической решётки, параметры элементарной ячейки и тип спирализации для различных полимеров приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры для различных полимеров

Полимер и строение его мономерного звена	Параметры элементарной ячейки, $a \times b \times c, \text{Å}$ $\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	Тип спирализации	Кристаллическая система
Полиэтилен - CH_2 -	$7.42 \times 4.94 \times 2.54$ 90, 90, 90	1*2/1	Орторомбическая
	$8.10 \times 2.52 \times 4.79$ 90, 107.9, 90	1*2/1	Моноклинная
Политетрафторэтилен - CF_2 -	$5.59 \times 5.59 \times 16.88$ 90, 90, 119.3	1*13/6	Триклинная
	$5.66 \times 5.66 \times 19.5$ 90, 90, 120	1*15/7	Тригональная

Полиоксиметилен - CH ₂ - O -	4.47 × 4.47 × 17.4	2*9/5	Тригональная
	90, 90, 120 4.76 × 4.66 × 3.56 90, 90, 90	2*2/1	Орторомбическая
Поливиниловый спирт - CH ₂ - СНОН -	7.81 × 2.51 × 5.51 90, 91.7, 90	2*1/1	Моноклинная
Поливинилфторид - CH ₂ - СНF-	8.57 × 4.95 × 2.52 90, 90, 90	2*1/1	Орторомбическая

Также как для низкомолекулярных веществ, тип кристаллической решётки естественным образом зависит от природы полимера, причём один и тот же полимер может образовывать монокристаллы различного типа в разных условиях (явление *полиморфизма*). К примеру, деформация орторомбического полиэтилена приводит к возникновению моноклинной кристаллической структуры. Моноклинная структура также как и орторомбическая образована макромолекулами в конформации плоского зигзага, единственная разница между этими кристаллическими структурами полиэтилена состоит в параметрах элементарной ячейки (таблица 1). Полиоксиметилен существует в тригональной и орторомбической кристаллической форме. При температурах больших 19°C политетрафторэтилен кристаллизуется в тригональной системе. Как правило, образование той или иной кристаллической структуры зависит от условий кристаллизации, переход из одной структуры в другую может быть активирован температурным, механическим или иным воздействием.

3.4. Иерархия надмолекулярных структур кристаллических полимеров

В более жёстких условиях (при кристаллизации осаждением из разбавленных растворов, например) кристаллический полимер приобретает *слоистую надмолекулярную структуру*. Эта структура образуется жёсткими монокристаллическими ламелями (от латинского *lamella* – слой), связанными относительно мягкой аморфной частью, состоящей из проходных цепей. Рост образовавшихся структур (будем для простоты называть их кристаллами) при этом осуществляется по дислокационному механизму. Форма кристаллов зависит от природы полимера. Так кристаллы полиэтиленоксида имеют квадратную форму, полипропилена – прямоугольную, гексагональные кристаллы получены для тетрафторэтилена, полиметилениоксида и т.д. Такие слоистые надмолекулярные

структуры могут иметь размеры до нескольких десятков микрон и могут быть зафиксированы с помощью световой микроскопии (рис. 5).

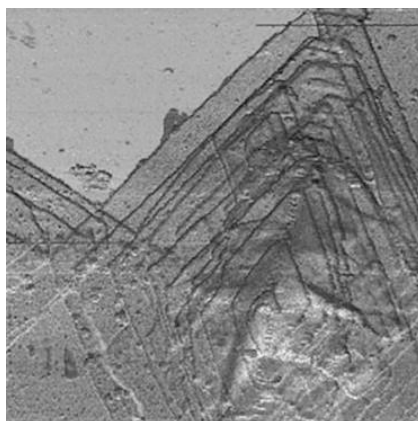


Рис.5 Слоистые надмолекулярные структуры (микрофотография)

Большая скорость охлаждения расплава или очень высокая скорость испарения растворителя из относительно концентрированного раствора, повышенная жёсткость полимерной цепи приводят к образованию протяжённых монокристаллических структур – *фибриллярных кристаллов* (лат. fibra – волосок, волоконце, нечто тонкое). Фибриллярные кристаллы могут объединяться в более сложные слоистые структуры – ленты. Рост фибриллярных кристаллов и лент может приводить и к образованию более сложных разветвлённых структур с многоосной симметрией – *дендритов* (греч. dendron – дерево). Ветви этих «деревьев» составляют как раз протяжённые фибриллярные образования. Простейший пример дендритных кристаллов для низкомолекулярных соединений – снежинки. Развитие дендритов может происходить как в плоскости, так и в объёме. Микрофотографии фибриллярных кристаллов и дендритов представлены на рис. 6.

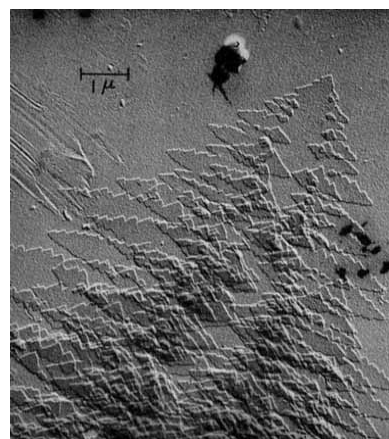
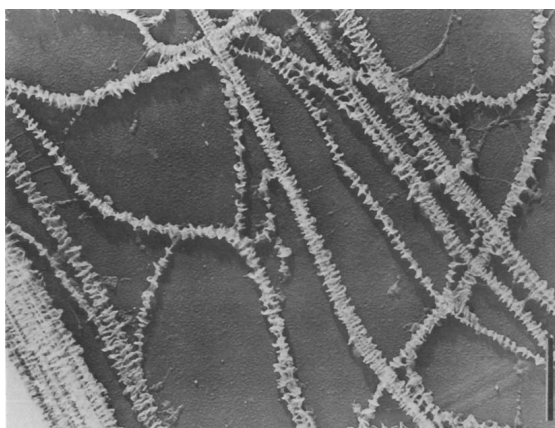


Рис. 6. Фибриллярные кристаллы и дендриты полиэтилена (микрофотографии).

[Pennings A.J., Journal of Polymer Science, v. 59, p.55, Geil P.H., Reneker D.H., JPS ,v.51, p.69]

Наиболее распространённым типом надмолекулярной организации кристаллических полимеров являются *сферолиты*. Это трёхмерное поликристаллическое образование, обладающее сферической симметрией относительно центра. Размеры сферолитов могут быть от нескольких микрон до нескольких сантиметров. Необходимым условием образования сферолитных структур является рост кристаллов в высоковязкой среде и большая пересыщенность системы, в которой происходит кристаллизация. Эти условия наиболее полно реализуются при кристаллизации из расплавов или концентрированных растворов. Сферолиты представляют собой системы фибрилл, ориентированно растущих по радиусам из центров кристаллизации (рис.7). Образование сферолита включает в себя следующие стадии. Сначала образуется пачка фибрилл, которые по мере роста расходятся друг от друга, образуя своего рода «сноп», скреплённый лишь в центре проходными цепями. Незакристаллизованное вещество в пространстве между такими разошедшимися фибриллами также включается в процесс кристаллизации, ориентированно организуясь в фибриллярные кристаллы вдоль радиуса будущего сферолита. Аналогичным образом организация может проходить и на основе плоских (не нитчатых) кристаллических ламелей. Рост сферолита естественным образом ограничивается ростом соседних сферолитов, при этом получаются неровные края. На рис. 8 представлена оптическая микрофотография сферолитов в скрещенных поляризаторах. Вращение плоскости поляризации в кристалле зависит от ориентации плоскости поляризации относительно вытянутых цепей полимера. Поскольку в сферолите ориентация этих цепей практически постоянна (перпендикулярна радиусу), то на микрофотографиях проявляется рисунок типа «мальтийский крест». В некоторых случаях фибрилла несколько подкручивается относительно самой себя и радиуса сферолита. На микрофотографиях это проявляется в виде концентрических окружностей, расходящихся из центра сферолита. Такого типа сферолиты называется *кольцевыми*, а не имеющие спиральной подкрученности – *радиальными*. Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может образовывать структуры различного типа.

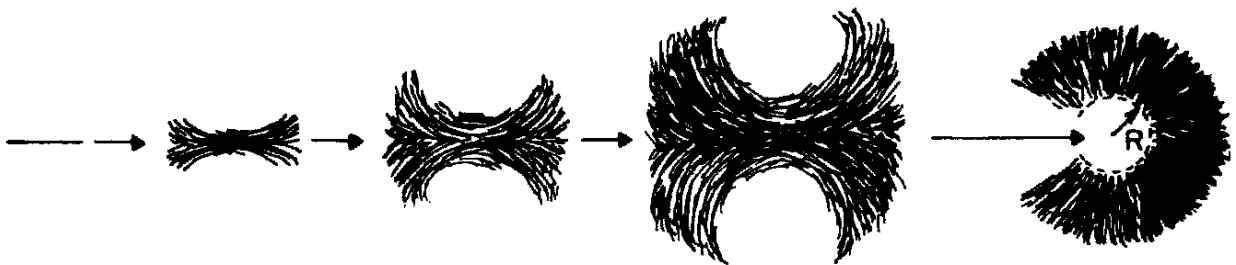
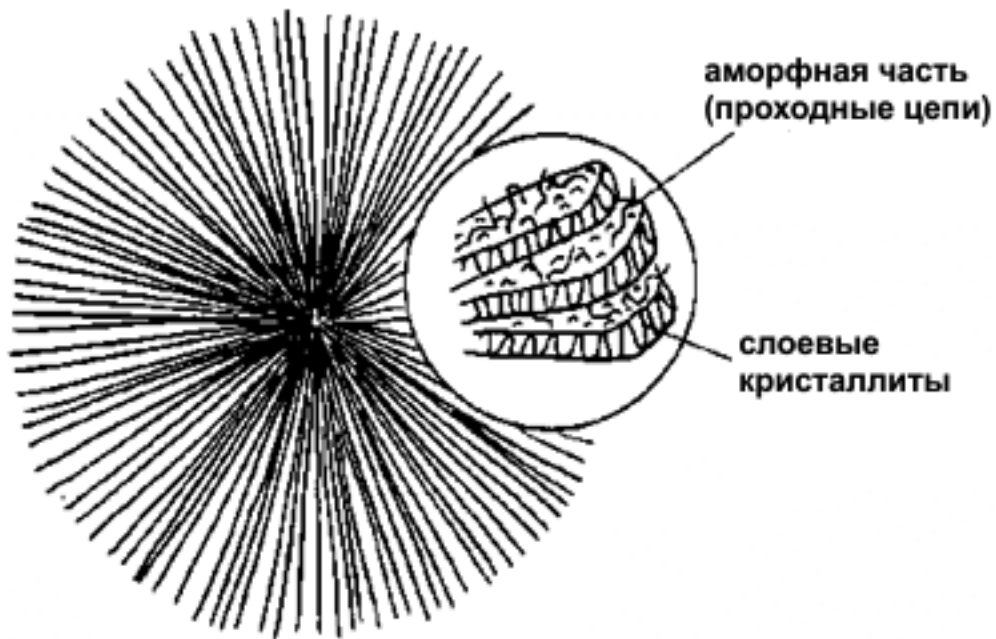


Рис.7. Строение сферолита и схема его образования [Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science, Wiley, 2006]

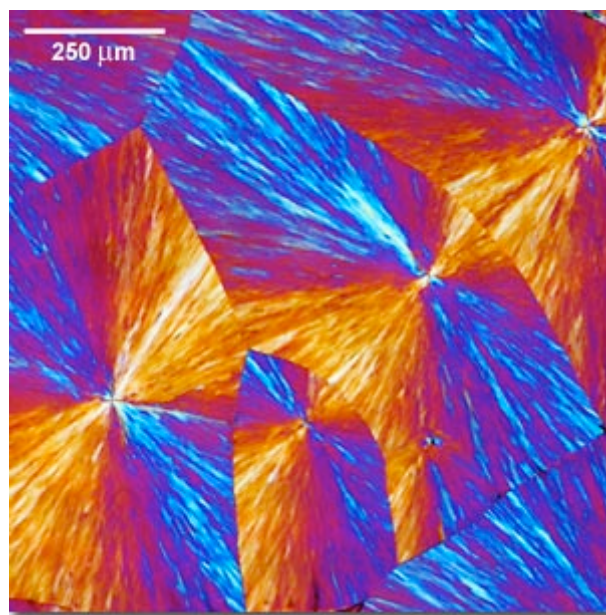


Рис.8. Сферолиты (микрофотография в скрещенных поляризаторах)

Таким образом, надмолекулярная структура полимеров представлена иерархически выстроенной системой различных элементов. Первый уровень структуры составляют ламели – плоские монокристаллические слои или фибриллы – вытянутые вдоль одного из направлений ламели. Второй уровень представляет собой пространственную организацию ламелей или фибрилл, соединённых проходными цепями макромолекул, образующими аморфную прослойку.

Следует отметить, что упорядоченность основной цепи в кристалле ещё не означает порядка в расположении боковых заместителей как вдоль одной цепи, так и в соседних. При отсутствии упорядоченности боковых заместителей такая структура называется газокристаллическая. Ею обладает атактический полиакрилонитрил, поликарбонаты и полипропилен после быстрой закалки. Такова же структура политетрафторэтилена и поликапроамида при высоких температурах.

Приведённые данные о надмолекулярной структуре кристаллических полимеров касались гибкоцепных полимеров. Жёсткоцепные полимеры могут, как правило, организовываться только в виде жидких кристаллов, имеющих дальний порядок только в двух измерениях. В результате получают так называемые *кристаллы с полностью выпрямленными цепями* с практически полным отсутствием проходных цепей. Подробнее о них будет рассказано ниже.

Кристаллизация происходит при соответствующей ориентации и сильных межцепных взаимодействиях. Кроме того, высокоплотные глобулярные образования (например, макромолекулы белков) могут быть закристаллизованы в виде молекулярных кристаллов (сокристаллов с водой). Эти кристаллические образования крайне нестабильны, однако позволяют получить представления о внутренней организации глобулы – ещё одном возможном уровне организации макромолекулы.

4. Термодинамика и кинетика кристаллизации и плавления

4.1. Термодинамика плавления и кристаллизации. Влияние различных факторов на температуру плавления

Кристаллизация представляет собой процесс образования кристаллической структуры из аморфной, плавление – обратный процесс. С термодинамической точки зрения плавление можно рассматривать как равновесие между веществом в кристаллическом и аморфном состояниях $P_{cr} \rightleftharpoons P_{am}$. Соответствующая энергия Гиббса будет равна $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ (расчёт идёт, как правило, на одно мономерное звено, входящее в состав кристалла). Процесс плавления будет самопроизволен, если энергия

Гиббса будет неположительной. С учётом того, что при плавлении цепи разупорядочиваются и увеличивается число возможных их конформаций энтропия системы при плавлении увеличивается $\Delta S_m > 0$, энтальпия плавления также положительна. Это означает, что существует некоторая температура $T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$, выше которой процесс плавления идёт самопроизвольно. Аналогично, ниже этой температуры самопроизвольно должен идти процесс кристаллизации. В случае высокомолекулярных соединений эта логика, характерная для низкомолекулярных веществ, натывается на кинетические особенности процесса кристаллизации и дефектность образующихся кристаллических структур. Так, в связи с большой длиной и гибкостью макромолекулы, определяющим в процессе кристаллизации становится кинетический фактор, температура кристаллизации должна не только не превышать температуры плавления, но и быть выше температуры стеклования полимера для того что бы сегментальная подвижность была достаточной для изменения конформации полимера на складчатую.

Температура плавления, рассчитанная по выше приведённой формуле, называется равновесной температурой плавления. Её достижение возможно при медленном нагревании для образцов, обладающих максимально возможной степенью кристалличности. Такие образцы можно получить, например, длительной изотермической кристаллизацией. Реальная, экспериментальная, температура плавления зависит от степени кристалличности полимера и скорости нагрева при плавлении. Чем быстрее мы стремимся приблизить температуру плавления, тем меньше будет её экспериментальное значение. Степень понижения экспериментальной температуры плавления по сравнению с равновесной T_m^o можно оценить по следующему выражению:

$$T_m = T_m^o \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_m L \rho} \right),$$

где σ - избыток свободной энергии на моль звеньев, образующих концы кристаллита, L - длина кристаллита, ρ - плотность кристаллической фазы. Видно, что кристаллы, имеющие больший размер, плавятся при более высокой температуре.

Следует отметить, что полимерное кристаллическое тело не характеризуется какой-то одной чётко фиксированной температурой плавления T_m , плавление происходит в некотором интервале температур. За температуру плавления принимают, как правило, середину этого интервала. Фазовый переход для полимеров

сопровождается релаксационными явлениями, поэтому температуры плавления и кристаллизации (а также ширина температурного интервала этих переходов) зависит от скорости нагревания или охлаждения. Так, при увеличении скорости нагревания температура плавления увеличивается. Отсутствие единственной температуры плавления объясняется также высокой степенью неоднородности кристаллического полимера в сравнении с низкомолекулярными веществами. Эти неоднородности восходят, прежде всего, к очевидным неоднородностям в первичной структуре макромолекулы. Стереорегулярные полимеры, например, всегда содержат дефектные нерегулярные участки. Цепная природа вносит следующие типы дефектов: концы макромолекулы, петли, иные супрамолекулярные конструкции. Также как любые кристаллы, полимерные имеют и точечные дефекты, сдвиговые, дислокации.

Кроме этих макромолекулярных причин дефектность полимерных кристаллов связана со следующими факторами. Кристаллиты, зарождающиеся на последних стадиях кристаллизации, оказываются зажаты между уже выросшими. Это зажатие приводит, как правило, к поворотным и сдвиговым дефектам в кристаллической структуре. Внутренняя дефектность кристаллита отражается в некоторой вариативности параметров кристаллической решётки. Это явление носит название *паракристалличности*.

Различные кристаллиты характеризуются различным набором дефектом и их количеством. Чем более дефектен кристалл, тем ниже его температура плавления.

Большая часть дефектов в кристаллической структуре приходится на его поверхность – границу с аморфной частью тела. Чем больше кристаллит, тем меньше его удельная поверхность и меньше дефектность. В связи с этим большие кристаллиты плавятся при больших температурах. Полидисперсность кристаллитов в связи с этим приводит в числе прочих факторов к увеличению температурного интервала плавления полимерного кристаллического тела.

Рассмотри более подробно факторы, влияющие на температуру плавления полимеров. В целом, такие факторы как молекулярная масса и химическая структура влияют на температуру плавления так же как и на температуру стеклования.

Как и T_g , T_m увеличивается с ростом молекулярной массы, достигая примерно постоянного значения. Влияние молекулярной массы на температуру плавления может быть рассмотрено с точки зрения дефектности, вносимой концами макромолекулярной цепи. Как было ранее отмечено, увеличение дефектности кристаллической структуры приводит к уменьшению температуры плавления T_m .

Будем рассматривать концы цепей как примеси, включённые в полимерный кристалл. С физикохимической точки зрения влияние примесей на температуру плавления может быть выражено следующим образом:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\infty} = \frac{R}{\Delta H_f} n,$$

где T_m^∞ - равновесная температура плавления; ΔH_f - основомольная энтальпия плавления полимера; n - мольная доля примесей.

Принимая во внимание то, что каждая макромолекула имеет два конца, можно оценить мольную долю концов-примесей как $\frac{2}{\bar{P}_n}$ где \bar{P}_n - степень полимеризации:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\infty} = \frac{R}{\Delta H_f} \frac{2}{\bar{P}_n}.$$

Таким образом, T_m должно стремиться к T_m^∞ при бесконечном увеличении степени полимеризации $\bar{P}_n \rightarrow \infty$ или, что тоже самое, бесконечно большой молекулярной массе.

Влияние химической структуры на температуру плавления проиллюстрировано в таблице 2. Главным образом, T_m зависит от гибкости полимерной цепи. Чем выше гибкость, тем ниже температура плавления и наоборот. Для гибкоцепных полимеров (полиэтилена, например) температура плавления достаточно низка. Увеличение гибкости цепи при включении в основную цепь - O - приводит к уменьшению температуры плавления в случае полиэтиленоксида. Напротив, увеличение жёсткости за счёт ароматического цикла в случае полипараксилилена приводит к гигантскому росту температуры плавления.

Второй структурный фактор, значительно влияющий на температуру плавления, - тип и размер боковых заместителей. Чем крупнее заместитель, тем выше температура плавления. Так, наблюдается заметное увеличение температуры плавления в ряду полиэтилен-полипропилен-полистирол. В то же время длинные алифатические цепи в качестве заместителей могут привести к уменьшению температуры плавления за счёт потери кристалличности образца.

В-третьих, наличие полярных групп в основной цепи усиливает межмолекулярное взаимодействие и приводит к увеличению температуры плавления. Для нейлонов (алифатического полиамидов) кристаллическая структура стабилизирована водородными связями. Переход от нейлона-6 к нейлону-4 и нейлону-

3 сопровождается увеличением температуры плавления за счёт увеличения мольной доли полярных амидных групп *CONH* в основной цепи.

Четвёртый фактор, влияющий на температуру плавления, – конфигурационная изомерия полимерной цепи. Как правило, транс-изомеры имеют более высокую температуру плавления по сравнению с цис-изомерами. Эта тенденция прослеживается, например, для полиизопрена и полибутадиена. Температура плавления гуттаперчи выше температуры плавления натурального каучука.

Таблица 2

Средняя температура плавления T_m различных полимеров

Полимер	Химическая структура	T_m , К
Полиэтилен	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$	373-393
Полиэтиленоксид	$-(\text{CH}_2-\text{O})-$	355
Полипараксилилен	$-(\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2)-$	475
Полипропилен	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))-$	415-425
Полистирол	$-(\text{CH}_2-\text{CHPh})-$	500
Нейлон-3	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH})-$	610
Нейлон-4	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH})-$	535
Нейлон-6	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH})-$	510
1,4-полиизопрен	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)-$	
<i>цис-</i>		300
<i>транс-</i>		345
1,4-полибутадиен	$-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)-$	
<i>цис-</i>		273
<i>транс-</i>		420

Ветвление цепи всегда приводит к снижению температуры плавления, а при большой степени разветвлённости способность к кристаллизации и вовсе пропадает. При малой плотности ветвления относительное понижение температуры плавления подчиняется тому же закону, что и для линейных макромолекул, и определяется мольной долей концевых групп, которые рассматриваются как примеси:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\infty} = \frac{R}{\Delta H_f} \frac{m}{P_n}$$

где m – количество концевых групп, приходящихся на одну цепь.

Сополимеризация также имеет существенное влияние на температуру плавления. В привитых и блок-сополимерах возможна отдельная кристаллизация блоков. Статистическая сополимеризация приводит к структурно существенно нерегулярным цепям и кристаллизация подавляется практически полностью. Например, гомополимеры этилена и пропилена характеризуются высокой степенью кристалличности, в то время как их статистический сополимер в равных мольных долях полностью аморфен. Небольшая доля инородных мономерных звеньев, впрочем, не так существенно влияет на возможность кристаллизации, однако температура плавления кристаллов при этом понижается в соответствии с выше приведённым законом для примесных кристаллов (мольную долю примесей необходимо определять как сумму мольных долей концов цепи и инородных мономерных звеньев).

Следует отметить, что схожесть факторов, влияющих на температуру плавления и на температуру стеклования, приводит к тому, что они коррелируют между собой:

$$\frac{T_g}{T_m} \approx \frac{2}{3}. \text{ Значительное исключение из этого правила составляют лишь сополимеры с}$$

малым количеством инородных звеньев – на температуру стеклования эти примеси практически не влияют.

4.2. Кинетика кристаллизации

Механизм кристаллизации полимеров аналогичен процессу, протекающему у низкомолекулярных соединений и включает в себя две стадии – зародышеобразование (нуклеация) и рост кристаллов. На первой стадии за счёт тепловых флуктуаций плотности формируются зародыши – области кристаллической фазы с таким минимальным размером, что равновесие кристалл-расплав (раствор) смещено в сторону кристаллической фазы. Действительно, зависимость свободной энергии коллоидной частицы (которую и представляет собой зародыш) от её размера имеет максимум, соответствующий критическому размеру зародыша и пропорциональный соотношению плотностей поверхностной и объёмной (внутренней) энергии частицы. Зачастую первая стадия облегчается за счёт гетерогенного зародышеобразования – принесённых извне частиц, примесей. Зависимость скорости гомогенного зародышеобразования от температуры имеет вид кривой с максимумом (рис. 9). Аналогичный вид имеет и температурная зависимость скорости роста кристаллов, но максимум на этой кривой смещён в сторону более высоких температур. Результирующая кривая скорости кристаллизации как комбинации

зародышеобразование и роста кристаллов также является кривой с максимумом, причём этот максимум приходится примерно на середину отрезка между температурой стеклования и температурой плавления.

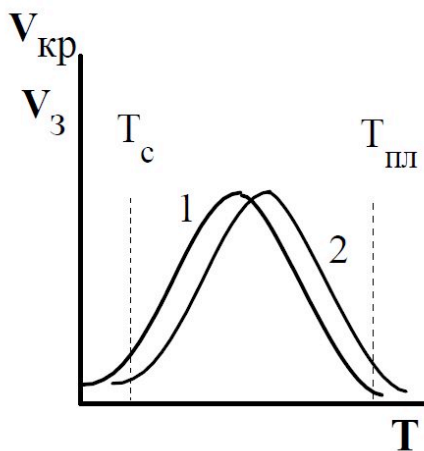


Рис. 9. Зависимость скоростей зародышеобразования и роста кристаллов от температуры.

Изотерму кристаллизации полимера (зависимость степени кристалличности от времени, рис. 10) описывают уравнением Коломогорова – Авраами $\Theta(t) = 1 - e^{-Kt^n}$, где Θ - степень закристаллизованности, K - эффективная константа кристаллизации, n - параметр, зависящий от природы зародышей и механизма роста кристаллических структур (табл. 3). Следует различать степень закристаллизованности и степень кристалличности - в первом случае за 100% принимают предельно возможное при данных условиях количество мономерных звеньев, включаемых в состав кристаллической решётки.

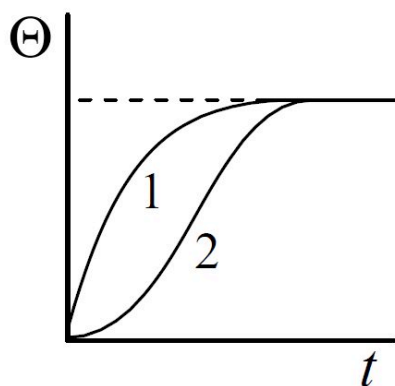


Рис.10. Изотерма кристаллизации полимера (1-гетерогенный механизм зародышеобразования, 2 -гомогенный)

Таблица 3

Зависимость параметра n от характера зародышеобразования и роста кристаллических структур.

Характер роста	Механизм возникновения зародышей	
	Гомогенный	Гетерогенный
Трёхмерный (сфера)	$n=4$	$3 \leq n \leq 4$
Двумерный (диски)	$n=3$	$2 \leq n \leq 3$
Одномерный (стержни)	$n=2$	$1 \leq n \leq 2$

Степень закристаллизованности обычно определяют по какому-либо измеряемому параметру, связанному с ней, например дилатометрически, по объёму полимерного тела.

4.3. Кристаллизация при высоком давлении

Как отмечалось выше, толщина ламели значительно увеличивается при кристаллизации при небольших степенях переохлаждения (разница температур кристаллизации и плавления стремится к нулю). Так, для полиэтилена толщина ламелей может достигать 100 нм. Если к этим условиям добавить ещё высокое давление (до 5 кбар), то можно получить кристаллиты полиэтилена толщиной до 10 мкм. Очевидно, что в этом случае макромолекулы входят в кристаллическую структуру не в складчатой конформации, а в виде полностью вытянутых цепей. Степень кристалличности такого полиэтилена достигает 95-98%, а плотность – 0,996 г/см³. Полиэтилен, закристаллизованный при атмосферном давлении, имеет плотность 0,95 г/см³ и кристалличен лишь на 65-70%.

Наблюдаемый рост плотности и степени кристалличности приводит и к усилению механических свойств: возрастанию модуля эластичности и прочности. В то же время, увеличивается и хрупкость такого материала, что существенно ограничивает область возможного его применения в хозяйстве и промышленности.

Отметим, что указанное влияние давления на толщину кристаллита касается только кристаллизации из расплава, при кристаллизации из раствора никакой зависимости размера кристаллита от давления не наблюдали.

Аналогичные явления наблюдали при кристаллизации полихлортрифторэтилена при давлениях около 1 кбар, а также для политетрафторэтилена при нормальном давлении. Для полипропилена и

полиметилоксида увеличения размера кристаллитов при повышении давления не наблюдали.

Кристаллизацию цепей в предельно вытянутой конформации можно осуществить и в условиях одноосного растяжения. При этом цепи ориентируются вдоль механического поля и их структурирование приводит к образцам с высокой степенью кристалличности и с большой плотностью. Очевидно, что увеличение жёсткости макромолекулы способствует получению кристаллов с вытянутыми цепями. Увеличение молекулярной массы полимера, очевидно, способствует увеличению толщины кристаллита с предельно вытянутыми цепями. Подобные условия (высокое давление и переохлаждение в условиях одноосного растяжения) часто встречается в промышленности, например при формовании полимеров в процессах экструзии.

4.4. Кристаллизация в процессе полимеризации

Ещё одна особенность полимеров заключается в том, что они могут кристаллизоваться уже при синтезе, в условиях реакции полимеризации. Например, эмульсионная полимеризация тетрафторэтилена сопровождается образованием фибриллярных кристаллитов с предельно вытянутыми цепями. Стремясь минимизировать свою поверхностную энергию, эти кристаллиты скручиваются в плотную глобулу с радиусом порядка 100 нм. Полученный подобным образом политетрафторэтилен имеет степень кристалличности близкую к 100%.

Другие полимеры, прежде всего полиэтилен, в ходе полимеризации могут кристаллизоваться в складчатой конформации. Для этого необходимо чтобы скорость полимеризации была сравнима со скоростью кристаллизации. Образующиеся в таких условиях кристаллы характеризуются низкой дефектностью.

5. Особенности механического поведения кристаллических полимеров

Низкомолекулярные кристаллические тела, как известно, являются упругими телами, причём их модуль упругости неимоверно высок (100-500 ГПа). Действительно, упорядоченность кристалла настолько велика, что даже малая деформация приводит к огромному сопротивлению тела, высоким значениям механического напряжения. Полимерные кристаллы обладают более низкими значениями модуля упругости, что обусловлено их структурой, а именно наличием аморфной составляющей. Фактически при деформации кристаллического полимера основная деформация развивается именно в аморфных областях. Неудивительно, что при определённом значении

развитого напряжения достигается предел и тело снижает сопротивление при дальнейшем развитии деформации (рис. 11). Видно, что динамометрическая кривая для кристаллического полимера аналогична по виду кривой для стеклообразного аморфного полимера выше температуры хрупкости. Сброс напряжения при этом происходит также за счёт внутренних структурных перестроек, однако они заключаются не только в ориентации макромолекул, но и в рекристаллизации – разрушении старых кристаллических структур и образовании более совершенных. Максимальное значение напряжения так и называется пределом рекристаллизации. В ходе рекристаллизации материал постепенно перестраивается в фибриллы, перпендикулярные оси ориентации.

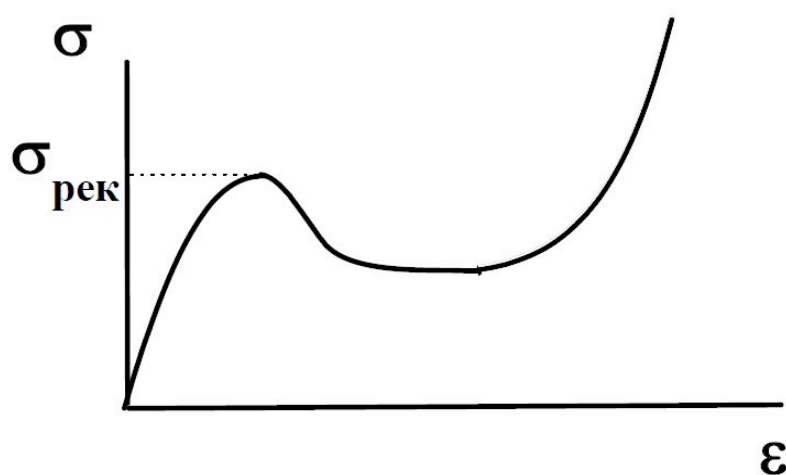


Рис. 11. Динамометрическая кривая кристаллического полимера

Термомеханическая кривая для кристаллических полимеров в связи с этим имеет следующие особенности. При температуре стеклования нагревание не приводит к значительному изменению величины деформации при заданном значении силы механического воздействия, значительное изменение величины деформации происходит при превышении температуры плавления и переходе тела в аморфное состояние. После перехода в аморфное состояние можно наблюдать значения деформации, характерные для высокоэластического или вязкотекучего состояния полимера, в зависимости от соотношения его температур плавления и текучести.

6. Жидкокристаллическое состояние полимеров. Волокна

Жидкие кристаллы представляют собой нечто среднее по упорядоченности между аморфной и кристаллической структурами. Их особенность состоит в том, что

дальний порядок в жидкокристаллической структуре реализуется только в одном или двух измерениях. Как правило, жидкокристаллическое состояние характерно для жёстких молекул с высокой степенью анизотропии в молекулярной структуре.

Различают следующие типы организации жидкокристаллической (мезо)фазы: холестерическая, смектическая, дискотическая и нематическая. Нематическая мезофаза имеет дальний порядок лишь в одном измерении, представляет собой ориентированные в одном направлении стержни. Дискотическая мезофаза представляет собой упорядоченные стопки дискообразных молекул. В смектической мезофазе центры тяжести молекул расположены в равноудалённых слоевых плоскостях. Холестерическая мезофаза образована оптически активными молекулами, организованными в слои. Позиция молекул в слое не закреплена, но ориентация их всех относительно плоскости слоя одинакова. Ориентация молекул от слоя к слою меняется по спирали. Холестерические жидкие кристаллы наиболее важны для оптических приложений.

Полимерные жидкие кристаллы совмещают в себе конструкционные характеристики полимерного скелета и функциональные свойства анизотропных боковых заместителей (главным образом, свойство образовывать мезофазу). Было показано, что для эффективного образования мезофазы боковой заместитель должен быть связан с основной цепью развязкой в 10 метиленовых групп. Так же жёсткая анизотропная группировка может находиться и в составе основной цепи, но при этом они также должны быть соединены достаточно длинной гибкой развязкой.

Многие концентрированные растворы жёсткоцепных полимеров структурированы как нематическая мезофаза. Как было упомянуто выше, при ориентации жёсткоцепные полимеры (например, полиимиды) могут организоваться в кристаллы с вытянутыми цепями. В связи с этим быстрое упаривание таких растворов при ориентации (например, выливание через тонкие фильеры) приводит к образованию высокопрочных кристаллических волокон, не содержащих в своём составе проходных цепей. Механические свойства таких волокон ограничиваются стыками между отдельными макромолекулами, входящими в их состав и прочными межмолекулярными взаимодействиями в направлении перпендикулярном оси ориентации. Прочность таких кристаллических волокон составляет до 5 ГПа, а модуль упругости до 200 ГПа. Волокна могут быть получены при повышенной температуре и для вязких растворов гибкоцепных полимеров, в условиях высоких механических

напряжений, приводящих к полному разворачиванию цепи. При этом кристаллическая структура не образуется и такие волокна легко разрушаются при нагревании.

Структура натуральных волокон растительного и животного происхождения более сложна. Она представляет собой систему сверхскрученных ориентированных макромолекул, собранных в пучки, покрытые сеткой макромолекул вдоль поверхности цилиндра.

7. Методы определения структуры. Рентгенография

Мы рассмотрели основные типы структуры полимерных тел. Экспериментально определить тип структуры можно напрямую, с использованием световой и электронной микроскопии, рассеянием рентгеновских лучей, спектральными методами, а также косвенно, по характерным для тел той или иной структуры свойствам. Также зачастую наблюдают за процессом изменения структуры, следя, как правило, за термомеханическими или теплофизическими характеристиками.

Рассмотрим сначала методы слежения за процессами кристаллизации и аморфизации (плавления). Аналогичные методы могут быть использованы и для слежения за переходом в жидкокристаллическое состояние (мезофазу). Так, регистрируя термомеханические кривые в широком интервале температур мы можем различить начальное состояние вещества – кристаллическое, аморфное или аморфизованное. Аморфное тело будет иметь выраженный переход, соответствующий расстекловыванию и переходу в высокоэластическое состояние, для которого характерны высокие обратимые деформации. Термомеханическая кривая для аморфизованного тела будет иметь выраженный максимум, соответствующий кристаллизации при расстекловывании. Кристаллическое тело будет иметь термомеханическую кривую, очень похожую на кривую для аморфного тела, но область низких обратимых деформаций более велика.

Более простым методом слежения за плавлением является dilatометрический. Метод основан на регистрации изменения объема тела при нагревании (рис. 12). Угол наклона прямой соответствует температурному коэффициенту расширения, который имеет большее значение для аморфного тела. Соответственно при плавлении происходит перегиб кривой вверх. Аналогичное явление наблюдается и в процессе расстекловывания (при температуре стеклования), однако поскольку плавление является *фазовым переходом 1-го рода*, то изменение объема в точке плавления происходит скачкообразно. В то же время расстекловывание является *фазовым*

переходом 2-го рода (его ещё называют *релаксационным переходом*) и изменение объёма в точке стеклования происходит непрерывно. Также dilatометрический метод позволяет следить за кинетикой кристаллизации в изотермических условиях.

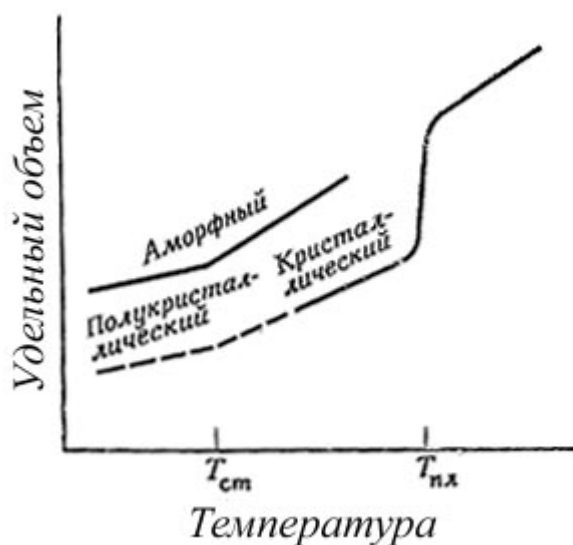


Рис.12. Dilатометрические кривые для полимерных тел, претерпевающих переход расстекловывания (*сверху*) и плавления (*снизу*).

Аналогично может быть использован и *метод дифференциальной сканирующей калориметрии*. Этот метод основан на измерении количества теплоты, которую необходимо дополнительно сообщить исследуемому образцу для его нагрева на 1 К от текущего значения. Обычно нагрев ведут с постоянной скоростью изменения температуры (2-10 К/мин), а регистрируют мощность тепловыделяющего элемента (Вт), необходимую для поддержания этой постоянной скорости. Если в рассматриваемом температурном интервале не происходят фазовые или релаксационные переходы, то эта мощность практически постоянна и равна произведению теплоёмкости вещества и скорости изменения температуры. При расстекловывании появляются новые степени свободы (сегментальная подвижность) и теплоёмкость образца увеличивается. В связи с этим уровень необходимой мощности возрастает (рис. 13а). Поскольку расстекловывание происходит непрерывно и является релаксационным переходом, то и изменение теплоёмкости происходит плавно. В отличие от него, кристаллизация и плавление (рис. 13б и 13в соответственно) происходят при постоянной температуре. Кристаллизация сопровождается выделением тепла, поэтому мощность, необходимая для поддержания постоянной скорости роста температуры резко снижается, и на кривой наблюдается

минимум. Плавление, напротив, требует одномоментного выделения большой мощности и на кривой наблюдается максимум.

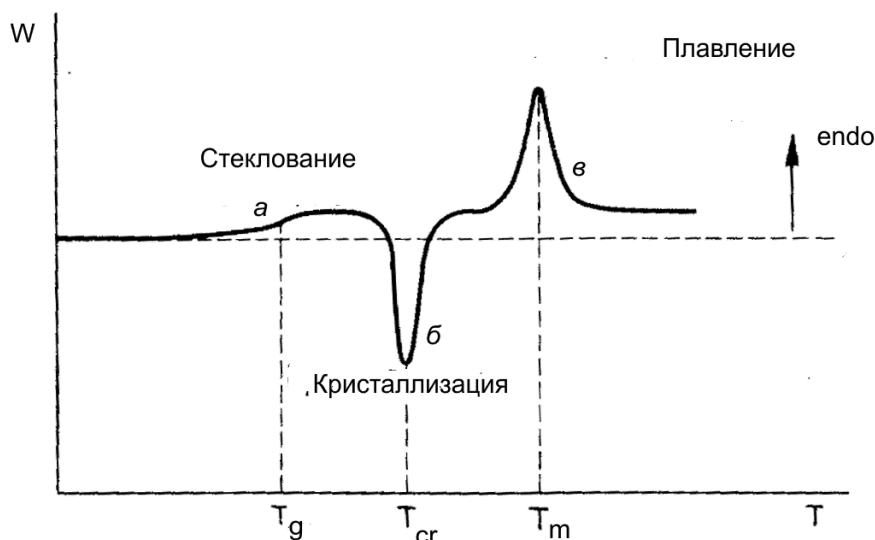


Рис. 13. Кривая, полученная методом дифференциальной сканирующей калориметрии, для образца в области температуры стеклования (а), кристаллизации (б) или плавления (в).

Простейший способ отличить аморфный полимер от кристаллического – посмотреть на его прозрачность. В отсутствие добавок аморфные образцы прозрачны, кристаллические – мутные, молочно-белые. Это связано с тем, что кристаллические полимеры представляют собой тела с границей двух областей с различным коэффициентом преломления, кристаллической и аморфной. На границе этих областей происходит рассеяние света, приводящее к мутности.

ИК-спектроскопия позволяет определить степень кристалличности образца. Нахождение в кристаллической структуре накладывает некоторые ограничения на колебательно-вращательные характеристики макромолекулы, ответственные за характерные частоты в ИК-области. В связи с этим ИК-спектр полимера с кристаллической структурой отличается от такового с аморфной структурой. Анализируя величины оптической плотности вещества при характеристических для кристалла длинах волн можно определить насколько кристаллично полимерное тело.

Мощным методом определения структурных характеристик вещества является метод рентгенографии, основанный на дифракции (рассеянии) образцом электромагнитных волн с длиной волны λ порядка 1 ангстрема, чаще всего 1,54 ангстрема. Характеристической для данного образца является рентгенограмма –

зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния, причём метод фиксации этой зависимости может быть различным – с помощью детектора или с помощью фотографической пластинки (рис. 14).

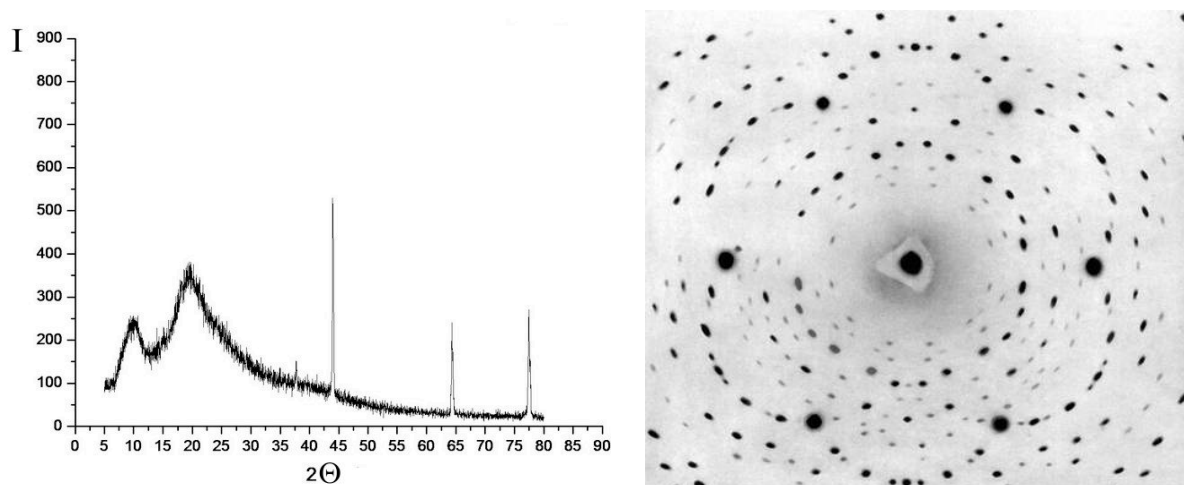


Рис.14. Примеры рентгенограмм, зафиксированных с помощью детектора или фотографически.

Положение максимумов интенсивности рассеяния (тёмные пятна на фотопластинке) описываются уравнением Вульфа-Брэгга: $\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d}$, где n – целое число, а d – характерное расстояние в структуре. Рассеяние в малых углах ($2-5^\circ$) позволяет определять большие характерные расстояния (например, размеры надмолекулярных структур в кристаллическом полимере). Также эти расстояния можно определить по уширению максимумов при рассеянии в больших углах, положения которых соответствуют параметрам кристаллической решётки, межцепным расстояниям и периодам повторяемости вдоль полимерной цепи в аморфных полимерах. Чёткие рефлекссы на рентгенограмме соответствуют кристаллической структуре, размытые области – аморфной (размытое кольцо часто называют *аморфное гало*). По двумерной рентгенограмме можно определить степень ориентации образца. Для изотропного (неориентированного) образца рентгенограмма представляет собой замкнутые окружности. Ориентация аморфного образца приводит к утолщению аморфного гало в направлении, перпендикулярном оси вытяжения. Ориентация кристаллического образца приводит к сегментированию колец и их утончению до отдельных рефлекссов. Виды двумерных рентгенограмм представлены на рис.15. Следует обратить внимание, что рентгенограммы кристаллических

полимеров всегда содержат аморфное гало. Это связано с тем, что в любом кристаллическом образце полимера есть аморфная составляющая.

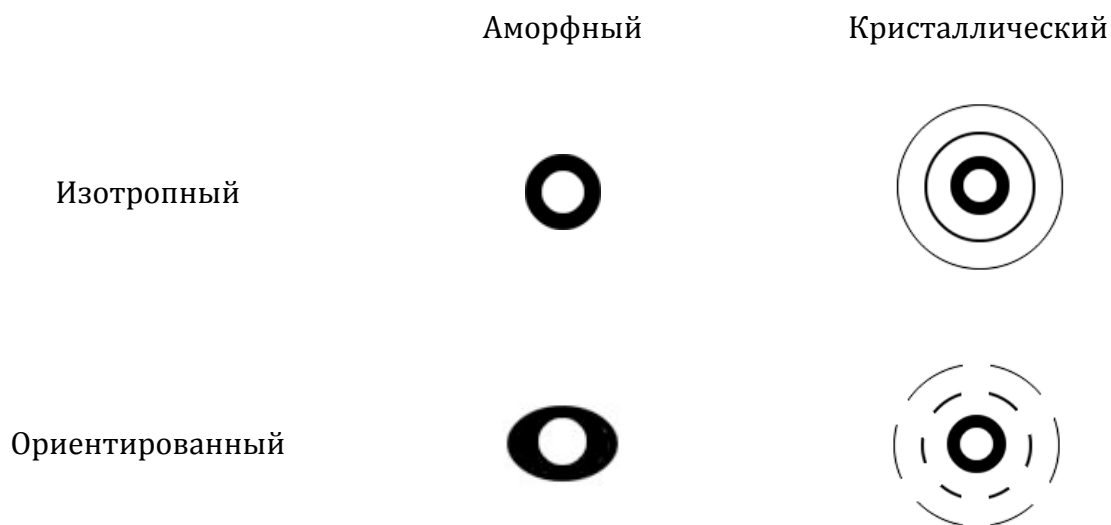


Рис.15. Виды рентгенограмм полимеров в зависимости от их степени кристалличности и ориентированности.

Заключение

Таким образом, полимерные тела могут обладать как аморфной, так и кристаллической структурой, причём в связи с цепным строением макромолекул образование кристаллической структуры кинетически затруднено, а на химическую структуру и конфигурацию цепи накладываются серьёзные ограничения. Особенностью полимерных кристаллов является иерархическая организация их надмолекулярных структур. Основной структурной единицей при этом является относительно тонкий кристалл, образованный многократным сложением полимерной цепи. Кинетика и термодинамика фазовых переходов, механические свойства кристаллических полимеров также имеет особенности, обусловленные цепным строением макромолекул и связанным с ним строением надмолекулярных структур.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Кинетика изотермической кристаллизации полипропилена

Целью данной работы является исследование кинетики кристаллизации изотактического полипропилена из расплава методом дилатометрии в изотермических условиях.

Поскольку плотность кристаллически структурированного полимера больше, чем у аморфного, процесс кристаллизации при постоянной температуре должен сопровождаться уменьшением объёма образца, причём степень закристаллизованности можно определить по следующему уравнению-пропорции:

$$\theta(t) = \frac{V_0 - V(t)}{V_0 - V_\infty} = \frac{h_0 - h(t)}{h_0 - h_\infty}$$

Нулевой момент времени соответствует полностью аморфному полимеру, индекс бесконечности определяется по значению объёма в тот интервал времени, когда изменение объёма становится пренебрежимо мало по сравнению с ошибкой его определения. На практике изменение объёма определяют в дилатометрах, представляющих собой капилляры с постоянным сечением (рис. 16). В этом случае измеряемым параметром является высота столба жидкости в капилляре h . Устройство дилатометра включает в себя также накопительную ёмкость снизу капилляра. В эту ёмкость и помещают образец полимера, а сверху наливают ртуть, которая позволяет чётко следить за объёмом полимерного тела, так как равномерно распределяется в пустотах полимера и не практически не подвергается капиллярному поднятию.

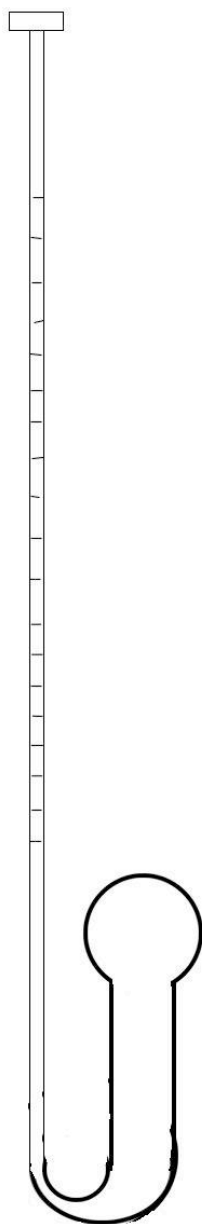


Рис.16.
Устройство
дилатометра

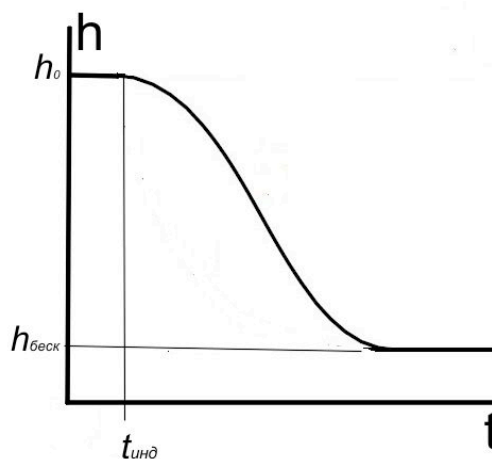


Рис.17. Типичная кинетическая кривая изотермической
кристаллизации

В качестве характеристики кинетики кристаллизации используют кинетическую кривую в координатах высота столба ртути в дилатометре – время (пример на рис. 17).

Для получения количественных кинетических параметров применяют подсчёт по уравнению Колмогорова-Авраами (см. теоретическую часть разработки).

Используемые материалы и оборудование

Дилатометр с образцом изотактического полипропилена, готовый к работе

Трубчатая печь с контролируемым изотермическим нагревом

Термостат с силиконовым маслом с держателем для дилатометра

Секундомер

Экспериментальная часть

1. Расплавьте образец нагреванием дилатометра в трубчатой печи (при заданной температуре 200°C в течение часа).
2. Перенесите дилатометр в термостат, отмечая характеристики расплава полимера в накопительной ёмкости дилатометра. Термостат предварительно установлен на 124°C.
3. Дождитесь окончания термостатирования образца (по установлению постоянной величины высоты столбика ртути в дилатометре после быстрого падения).
4. Начинайте засекают время.
5. Отметьте время, за которое столбик ртути упадёт на одно деление дилатометра (1 мм).
6. Регистрируйте кинетику кристаллизации в течение часа – не реже чем через каждые 5 минут отмечайте показания дилатометра.
7. Отметьте характеристики полимера в накопительной ёмкости по окончании наблюдения за кристаллизацией.
8. Постройте полную кинетическую кривую кристаллизации по экспериментальным данным.
9. Охарактеризуйте степень гомогенности зародышеобразования.
10. С помощью математических пакетов (или на миллиметровой бумаге в двойных логарифмических координатах) определите кинетические параметры кристаллизации (в рамках модели Колмогорова-Авраами).
11. По найденным параметрам определите характер роста структур.

Контрольные вопросы:

1. Как изменятся кинетические параметры кристаллизации (в уравнении Колмогорова-Авраами) при изменении температуры кристаллизации?
2. Как повлияет на кинетику кристаллизации время и температура предварительного прогрева образца выше температуры плавления?
3. Можно ли по параметру n сделать вывод о типе образующихся в системе надмолекулярных кристаллических структур? Если да, то назовите их и объясните ответ.

2. Определение знака двулучепреломления сферолитов

Целью работы является определения знака двулучепреломления и ориентации цепей изотактического полипропилена в образцах, закристаллизованных при различных температурах, с использованием поляризационной микроскопии. Поскольку кристаллизация осуществляется из расплава, в изотермических условиях при больших степенях и резком переохлаждении, то преобладающим типом надмолекулярной структуры, наблюдаемой в оптический микроскоп, являются сферолиты.

Полимерные кристаллиты являются оптически анизотропными, то есть результат взаимодействия света с ними зависит от взаимного расположения кристалла и луча света, а также его плоскости поляризации. Электромагнитная волна является поперечной, то есть вектор напряжённости поля в каждый момент времени перпендикулярен направлению распространения волны. В то же время в трёхмерном пространстве у колеблющегося вектора напряжённости электрического поля есть ещё одна степень свободы – ориентация в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны. В общем случае вектор напряжённости описывает в этой плоскости эллипс, то есть одновременно меняется и величина и направление колеблющегося вектора. При этом, естественно, существуют варианты левого и правого вращения. В крайних случаях один из этих двух параметров не меняется. Если меняется только направление, то свет называют циркулярно-поляризованным, если только величина, а направление остаётся постоянным – плоскополяризованным. Существуют кристаллы (*поляризаторы, николи*), преобразующие свет в плоскополяризованный. Поляризационная оптическая микроскопия основана на наблюдении тел при прохождении через них плоскополяризованного света. Окуляр такого микроскопа

снабжён также поляризатором, перпендикулярным направлению распространения света. Это поляризатор называют *анализатором* и наблюдаемая в микроскоп картина зависит от взаимной ориентации поляризаторов – угла между их плоскостями поляризации.

На границе двух сред (воздуха и изучаемого тела) электромагнитная волна претерпевает довольно сложные изменения. Остановимся на случае, когда изучаемое тело оптически более плотно (показатель преломления его больше, а скорость распространения волны, соответственно, меньше), а его оптические свойства неодинаковы по геометрическим осям тела (то есть оно анизотропно). Оптическая анизотропия приводит к явлению *двулучепреломления* – при преломлении через поверхность луч разделяется на два, различающиеся плоскостью поляризации и скоростью распространения. Один из этих двух лучей, называемый, обыкновенным, продолжает распространяться в том же направлении и с той же скоростью, что и падающий луч. Второй – необыкновенный – поляризован и отклоняется от первоначального направления. *Оптической осью* кристалла называют такое направление падения луча, при котором отклонение необыкновенного луча не происходит. Скорость распространения необыкновенного луча может быть как больше, так и меньше скорости обыкновенного луча. В кристаллах с положительным оптическим знаком необыкновенный луч медленнее обыкновенного, в случае отрицательного оптического знака наоборот, необыкновенный луч быстрее обыкновенного. Отметим, что здесь рассмотрен только простой случай одноосных кристаллов. Анизотропия оптических свойств кристаллов выражается поверхностью, расстояние от каждой точки которой до начала координат соответствует показателю преломления в том или ином направлении. Эта вспомогательная поверхность называется оптической индикатрисой. Она представляет собой эллипсоид. В случае одноосных кристаллов две из трёх осей эллипсоида равны между собой, то есть индикатриса является эллипсоидом вращения. Меньшая ось обозначается n_p (фр. *petit*), большая - n_g (фр. *grand*). Ось вращения совпадает с оптической осью кристалла. Нетрудно заметить, что для кристаллов с положительным оптическим знаком осью вращения является большая ось, для отрицательных кристаллов – меньшая.

Вышедшие из кристалла лучи не могут интерферировать, поскольку их плоскости поляризации перпендикулярны, прохождение лучей через анализатор «отбирает» одну из плоскостей поляризации и позволяет наблюдать

интерференцию. Характер интерференции зависит от разности хода этих лучей в кристалле и взаимного расположения плоскостей поляризации поляризатора и анализатора. В случае параллельности этих плоскостей гашение происходит при разности хода, равной нечётному числу длин полуволн, усиление – при их чётном числе. В случае скрещенных поляризатора и анализатора картина обратная – гашение происходит при чётном числе длин полуволн. При использовании белого, немонахроматического, света для излучения каждой из длин волн критерий гашения выполняется по-своему и интерференционная картина оказывается окрашенной.

Поскольку разность хода для полимерного образца обычно невелика, дополнительно используется так называемый пробный кристалл – анизотропный кристалл кварца с разностью хода 550 нм. Этот кристалл кварца имеет отрицательный оптический знак, направления его осей обозначены на оправе. В скрещенных поляризаторах пробный кристалл имеет фиолетовую окраску. Если исследуемый кристалл также имеет отрицательный знак, разность хода вместе с ним увеличивается и окраска смещается в синюю сторону. В случае положительного кристалла разность хода сокращается и смещение окраски происходит в жёлтую сторону.

Сферолиты – это надмолекулярные образования сферической формы, образующиеся в результате роста множества кристаллов из одного центра. Это наиболее распространённая надмолекулярная структура кристаллизующихся полимеров. Размеры сферолитов таковы, что их легко наблюдать в оптический микроскоп. В скрещенных поляризаторах на любом сферолите виден тёмный *мальтийский крест*. Его появление связано с радиальным расположением образующих сферолит анизотропных кристаллитов (ламелей или фибрилл). На экваторе и меридиане направления колебаний в кристаллитах и поляризаторах совпадают. В этих направлениях свет не проходит, так как кристалл не двупреломляет, а луч, пропущенный поляризатором, не пропускается анализатором. В присутствии пробной кварцевой пластинки видно окрашивание плеч креста. При этом окрашивание квадрантов в направлении малой оси кварца и в направлении большей оси кварца различное. Оптический знак сферолита определяют по окрашиванию вдоль малой оси кварца. Если в скрещенных поляризаторах происходит жёлтое смещение, то сферолит положителен, если синее, то отрицателен.

Разделяют кольцевые и радиальные сферолиты. Для кольцевых сферолитов дополнительно наблюдаются тёмные концентрические окружности. Это связано с дополнительным подкручиванием образующих сферолит радиальных фибрилл. Периодическое, согласованное изменение ориентации ламелей вызывает изменение оптической индикатрисы, что приводит к появлению периодических колец гашения вдоль радиуса. Период гашения равен половине шага спирали.

В данной работе вам предстоит изготовить 3 образца сферолитов и с помощью поляризационного микроскопа определить их оптический знак и оценить соотношение размеров образцов, закристаллизованных при различных температурах.

Используемые материалы и оборудование

Изотактический полипропилен, порошок

Ориентированный изотактический полипропилен, закреплённый на предметном стекле так, что ось ориентации совпадает с длинной стороной стеклянной пластинки.

Микроскоп поляризационный МИН-8 с пробной пластинкой, нагревательные печи, лабораторный автотрансформатор, электронный потенциометр ЭПВ-2, предметное и покровное стёкла, шпатель, палочка для надавливания.

Экспериментальная часть

1. Подготовьте 4 щелевых печи с температурами - 120°C, 130°C, 160°C и 200°C. Последнюю используйте для плавления порошкообразного образца, остальные – для кристаллизации.
2. Возьмите чистое предметное стекло и поместите на него немного порошкообразного полипропилена с помощью шпателя, равномерно распределите его на краю пластинки, накройте покровным стеклом. Образца полипропилена должно быть немного так чтобы система равномерно и быстро прогревалась и в итоге образовался тонкий кристаллический образец.
3. Поместите пластинку внутрь щелевой печки на 200°C так, чтобы покровное стекло оказалось напротив центрального отверстия.
4. Дождитесь плавления образца (как вы определите что образец расплавился?).

5. Аккуратно нажмите на покрывное стекло сверху чтобы дать расплаву растечься между стёклами.
6. Подержите образец в этой печи ещё 10 минут.
7. Переставьте образец в печь для изотермической кристаллизации на 160°C.
8. Аналогичным образом поставьте кристаллизоваться образцы при 120°C и 130°C.
9. Кристаллизуйте образцы в течение часа как минимум.
10. Выньте образцы из печей и дайте остыть до комнатной температуры.
11. Ознакомьтесь с устройством поляризационного микроскопа. Включите его.
12. Поставьте на предметный столик ориентированный образец полипропилена так чтобы его ось ориентации была параллельна малой оси пробной пластинки.
13. Наблюдайте окраску нитей полипропилена при параллельных и скрещенных поляризаторах.
14. Поверните предметный столик вместе с образцом ориентированного полипропилена на 90°. Наблюдайте изменение окраски.
15. Зарисуйте наблюдающиеся картины и выясните какая окраска соответствует какой ориентации макромолекул полипропилена относительно пластинки кварца при параллельных и скрещенных поляризаторах.
16. Наблюдайте с помощью поляризационного микроскопа полученные вами образцы сферолитов, изменяя положение предметного столика относительно пробной пластинки, образца на предметном столике. Отметьте форму надмолекулярных образований, их размер. Определите знак и наличие признаков кольцевых сферолитов.
17. Предположите возможную ориентацию макромолекул в сферолитах на основании проведённых наблюдений.

3. Определение структурного типа и параметров структуры натурального каучука методом рентгенографии

Цель работы – Знакомство с устройством рентгеновского аппарата, основами получения рентгенограмм; определение по рентгенограммам изотропного и ориентированного полиизопрена фазового состояния образцов; расчёт

межплоскостных расстояний и периода идентичности по цепи; определение конформации макромолекулы полиизопрена в ориентированном состоянии.

Рентгеновский аппарат УРС-55а состоит из двух основных частей: высоковольтного трансформатора и пульта управления. На крышке высоковольтного трансформатора укреплен защитный кожух для помещения рентгеновской трубки. К кожуху крепятся столики для камер рентгеноструктурного анализа. Пульт управления соединен с трансформатором и с питающей сетью. Система сигнальных ламп указывает на правильность включения аппарата. Охлаждение анода рентгеновской трубки и высоковольтного трансформатора производится проточной водой от водопровода. Регулировка напряжения на рентгеновской трубке осуществляется при помощи коммутатора напряжений на 8 ступеней. Каждая ступень соответствует напряжению в 5 кВ, регулировка начинается с 25 кВ. Для установки номинального напряжения имеется сетевой корректор на 6 ступеней напряжения. При установке сетевого корректора в первое положение рентгеновский аппарат выключается. Аппарат снабжен системой блокировок:

- а) не допускающей работу аппарата при отсутствии охлаждающей воды;
- б) не допускающей работу аппарата при снятой крышке высоковольтного трансформатора;
- в) позволяющей включить высокое напряжение только при установке коммутатора напряжения на первую ступень.

Рентгеновская трубка БСВ-2 Си с водяным охлаждением, рассчитанная на одновременную работу двух камер, имеет медное зеркало анода (длина волны $\lambda_{\alpha}=1,54 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\beta}=1,39 \text{ \AA}$). Для получения пучка монохроматических лучей λ_{β} -излучение отфильтровывают как менее интенсивное. Материалом фильтра является металл, атомный номер которого на единицу меньше используемого в источнике излучения. Для медного анода фильтром служит никелевая фольга толщиной 18 мкм.

Для регистрации рассеянного образцом излучения используют фотографический метод. Камеру с плоской кассетой используют для получения рентгенограмм монокристаллов и поликристаллических веществ в изотропном и ориентированном состояниях (рис. 18). Основанием камеры является плита (1), устанавливаемая на столике рентгеновского аппарата с помощью трёх винтов (2). Когда камера установлена у трубки, закрепляются установочные винты и камера может переноситься и снова устанавливаться у трубки без нарушения юстировки. К

основанию камеры прикреплена передняя стойка, в которой имеется отверстие для коллиматора (3). Для вырезания узкого первичного пучка рентгеновских лучей в коллиматор вставляется первая (4) и вторая (5) диафрагмы.

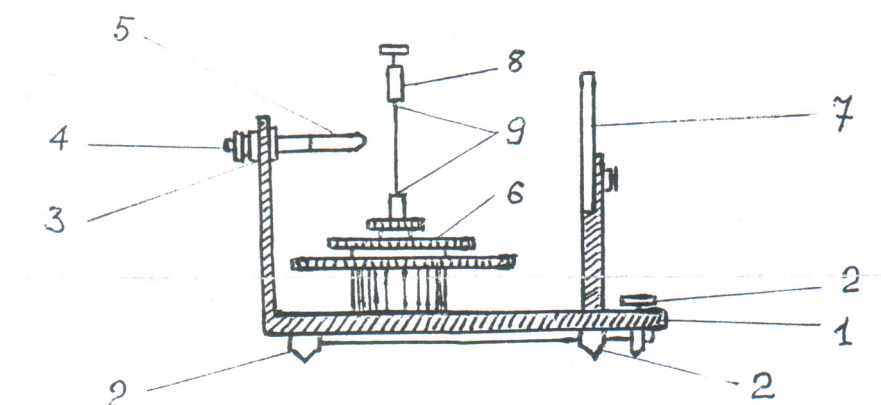


Рис. 18. Строение камеры с плоской кассетой

В основании камеры имеется устройство для установки образца (6), которое даёт возможность перемещать образец по вертикали и вращать его возле вертикальной оси. Это необходимо для установления образца в плоскости, перпендикулярной направлению пучка во время съёмки. Изотропные образцы закрепляются в зажимах (9) рамки (8), которая позволяет их растягивать вращением винта. Образцы, изотропные или растянутые, устанавливаются и снимаются в рентгеновской камере непосредственно в этих рамках. На задней стойке камеры крепится кассета с рентгеновской плёнкой (7). Камера рассчитана на то, что в фотокомнату уносится только кассета, а не вся камера.

Рентгеновская плёнка, помещённая в двойной конверт из чёрной бумаги, вкладываются в кассету и закрывается крышкой.

Вам будут выданы готовые рентгенограммы, полученные следующим способом. Два образца слабосшитого натурального каучука длиной 20 мм закрепляют в зажимах рамки. Один образец растягивают до удлинения 700%. Затем обе рамки устанавливают на столики рентгеновского аппарата для экспозиции. Измеряют расстояние от образца до рентгеновской плёнки a (равно 45 мм). Затем включают аппарат на время экспозиции 40 минут. По окончании экспозиции аппарат выключают, вынимают кассету и проявляют плёнку.

Обработка рентгенограмм

Рентгенограмму неориентированного полимера зарисовывают и характеризуют полученную картину, объясняя её происхождение.

На рентгенограмме ориентированного полимера (рис. 19) определяют линии меридиана, экватора и слоевые линии. Меридианом называется воображаемая линия, проходящая через центр рентгенограммы параллельно направлению ориентации образца. Экватором является линия, перпендикулярная меридиану и проходящая через центр рентгенограммы. Линии, мысленно проведённые через рефлексы параллельно экватору, называются слоевыми. Экватор можно считать нулевой слоевой линией, а остальные слоевые линии, следовательно, нумеруются по мере удаления от экватора. Из расстояния между слоевыми линиями определяют период повторяемости (идентичности) вдоль цепи. По расстоянию от рефлекса до центра определяют характерные (межплоскостные) расстояния в полимере.

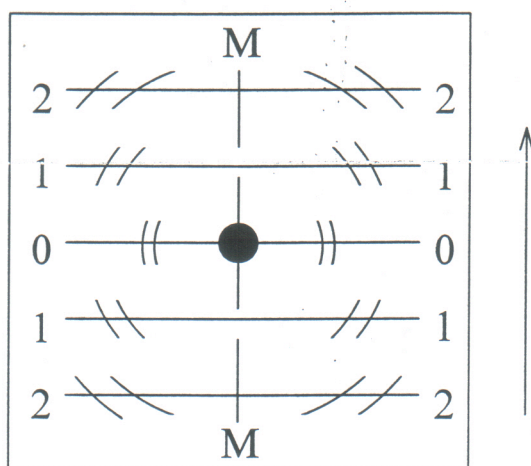


Рис.19. Вид рентгенограммы ориентированного образца

Порядок определения межплоскостных расстояний

Межплоскостные расстояния рассчитывают по уравнению Вульфа-Брэгга:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, для медного зеркала анода трубки 1,54 Å;

n – натуральное число, порядок отражения рентгеновских лучей, обычно отчётливо проявляются рефлексы первого порядка, то есть $n=1$;

θ – угол отражения рентгеновских лучей, который можно найти из схемы хода лучей при дифракции в камере с плоской кассетой $\theta = \frac{1}{2} \arctg \frac{l}{a}$, где l – расстояние от рефлекса до центра рентгенограммы (обычно определяют как половину расстояния между диаметрально противоположными рефлексами); a – расстояние от пластинки до образца.

(установите размерность межплоскостного расстояния, определяемого по этой формуле)

Форма записи результатов

№№ рефлекса и слоевой линии	$2l$, мм	l , мм	l/a	θ	$2\sin \theta$	d , Å

Вычисление периода идентичности по рентгенограмме

Период идентичности вычисляют также по уравнению Вульфа-Брэгга:

$$c = \frac{N\lambda}{\sin \mu_N},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, для медного зеркала анода трубки 1,54 Å;

N – натуральное число, номер слоевой линии;

μ_N – угол отражения рентгеновских лучей, $\mu_N = \arctg \frac{L_N}{a}$, где L_N – расстояние между экватором и слоевой линией с номером N ; a – расстояние от пластинки до образца.

Форму записи результатов составьте аналогично форме записи для межплоскостных расстояний.

Теоретическое значение периода идентичности

Для определения конформации макромолекулы сравнивают теоретическое и экспериментальное значения периодов повторяемости по цепи. Теоретическое значение периода идентичности рассчитывают исходя из модели макромолекулы натурального каучука в предельно вытянутой зигзагообразной конформации. Изобразите геометрическую схему трёх соседних звеньев макромолекулы и рассчитайте расстояние между углеродами метильных групп 1 и 3 звена. Учтите конфигурационные особенности натурального каучука, валентные углы примите по гибридизации, длины ковалентных связей используйте следующие.

Тип связи	Длина связи, Å
C=C	1,32
CH ₂ -CH ₂	1,54
=CH-CH ₂	1,43

Сопоставьте теоретическое и экспериментальное значения периода идентичности. Скольким звеньям соответствует полученный период повторяемости по цепи?