

Химия и физика полимеров

основной курс

Физика полимеров

Кристаллическое фазовое состояние полимеров

Кристаллизация полимера – это самопроизвольный процесс перехода из состояния ближнего порядка в расположении структурных элементов макромолекул (сегментов и/или макромолекул в целом) в состояние дальнего порядка; сопровождается изменением внутренней энергии и энтропии в системе. Внутренняя энергия изменяется в результате уплотнения и увеличения интенсивности внутри- и межмолекулярного взаимодействия. Энтропия изменяется в результате упорядочения, формирования дальнего порядка в расположении структурных элементов.

Упорядочивание элементов системы возможно в случаях:

1. медленного охлаждения растворов или расплавов полимера;
2. при растяжении образца аморфного полимера на 300 % и более.

Для осуществления кристаллизации необходимо соблюдение условий:

1. Полимер должен быть стереорегулярного строения. Нарушение регулярности в строении цепи, например присоединение мономеров по типу "голова к голове" или "хвост к хвосту" вместо "голова к хвосту", резко снижает способность полимера кристаллизоваться и может подавить ее целиком. Атактические полимеры не кристаллизуются ни при каких условиях. Изо- и синдиотактические полимеры – кристаллизующиеся.

Статистические сополимеры с неупорядоченным расположением звеньев различного строения не способны кристаллизоваться. К кристаллизации способны блок-сополимеры, полученные методом последовательной (живой) ионной полимеризации.

2. Полимер не должен иметь объемных заместителей и громоздких разветвлений, т.к. кристаллизация осуществляется по принципу плотной упаковки макромолекул. Полиэтилен, не содержащий разветвлений, кристаллизуется легко и быстро, достигая высокой степени кристалличности. Появление разветвлений, резко снижает степень кристаллизации.

3. Макромолекулы должны обладать определенной гибкостью, чтобы цепи могли перемещаться по частям (сегментами) и плотно укладываться в кристаллическую решетку. При этом, наличие полярных групп с одной стороны, увеличивает межмолекулярное взаимодействие и способствует образованию плотной упаковки. С другой стороны уменьшается т/д гибкость цепи, цепь жестче, что затрудняет ее перемещение по частям и, соответственно, образование плотной упаковки.

Если не соблюдается хотя бы одно из указанных условий кристаллизации, полимер будет находиться в аморфном состоянии.

Практически кристаллизация полимера может осуществляться в области ВЭС: выше температуры T_c , когда присутствует сегментальная подвижность и ниже температуры текучести T_t .

Механизм и кинетика кристаллизации

Механизм кристаллизации включает 2 стадии:

1. образование зародышей кристаллизации в аморфной фазе;
2. рост зародышей кристаллизации.

Зародышеобразование – это самопроизвольное агрегирование небольших участков полимерных цепей (в случайных точках по всему объему полимера) с образованием ассоциатов, в которых формируется трехмерный дальний порядок в отношении **звеньев** макромолекул. Если ассоциаты не достигают критического размера, то агрегация обратима, т.е. возникающие ассоциаты разрушаются под действием теплового движения. Если образуются ассоциаты выше критического размера, то агрегация становится необратимой.

Температура, при которой образуются устойчивые, не разрушающиеся под действием теплового движения ассоциаты, является температурой кристаллизации ($T_{кр}$) полимера. Зародыши кристаллизации могут возникать и на случайных примесях в полимере.

Рост зародышей кристаллизации осуществляется в различных направлениях случайным образом, в том числе, навстречу друг другу; при столкновении – рост прекращается. Поэтому ни один полимер не может быть закристаллизован на 100 %. *Степень кристалличности* – отношение объемов кристаллической и аморфной фаз обычно составляет от 20 – 80 %.



Скорость кристаллизации экстремально зависит от температуры в интервале между T_c и $T_{кр}$

Такая зависимость предопределяется трудностью укладки сегментов макромолекул в кристалл при высоких температурах ($\sim 0^\circ$), так как еще достаточно интенсивное тепловое движение нарушает установившийся порядок, а также при низких температурах (более -40°), когда энергии теплового движения не достаточно для перемещения сегментов (слабая сегментальная подвижность).

Полимер стереорегулярного строения может существовать и в аморфном состоянии, например, если его охлаждать очень быстро, когда сегменты не успевают укладываться в кристаллит, при этом полимер стеклуется.

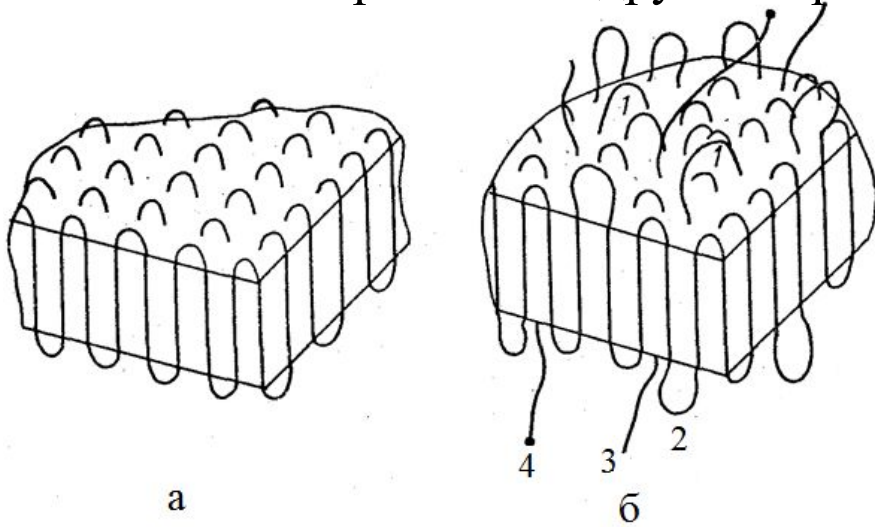
Типы кристаллических структур

В зависимости от условий кристаллизации можно получить:

- 1. Кристаллы с выпрямленными цепями (КВЦ)** - упорядочены сегменты и макромолекулы в целом (подобно карандашам в коробке); кристаллизация осуществляется в равновесных условиях, т.е. при температуре близкой к $T_{кр}$ ($T_{пл}$ образующихся кристаллов), идет очень медленно, но при этом образуются совершенные кристаллические структуры. Так кристаллизуется ПЭ из расплава.
- 2. Кристаллы из сложенных цепей (КСЦ, ламели)** – упорядочены сегменты; осуществляется в неравновесных условиях кристаллизации, т.е. при более сильном охлаждении; обычные скорости кристаллизации. Особенность ламелей - каждая цепь многократно изгибаясь на 180° входит и выходит из ламели, причем в местах изгиба порядок в расположении звеньев нарушается. Верхние и нижние участки ламели относятся к аморфной фазе. Складывание макромолекул в кристалле может быть регулярным и нерегулярным.

Регулярное – макромолекула после выхода из ламели сразу возвращается обратно, петля из 5-6 атомов основной цепи локализована на поверхности кристалла.

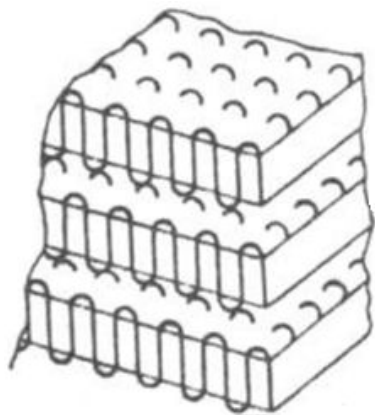
Нерегулярное – при выходе из кристалла полимерная цепь описывает петлю гораздо большего размера, цепь может не возвращаться в кристалл и участвовать в образовании другого кристалла (проходная цепь).



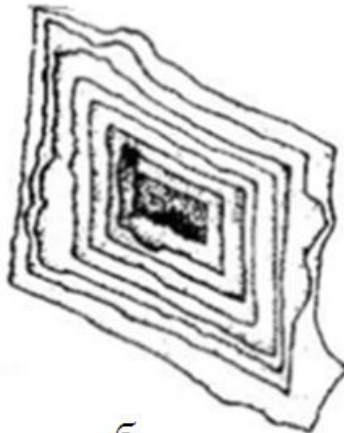
Схематическое изображение первичных ламелей, образующихся в процессе кристаллизации гибкоцепных полимеров с регулярным (а) и нерегулярным (б) складыванием макромолекул:
1 – нерегулярная складка, 2 – петля,
3 – проходные цепи, соединяющие ламели, 4 – концы цепей.

Толщина ламелей определяется длиной складки, а длина и ширина ламели может изменяться в широких пределах. В зависимости от ширины и длины ламелей образуются пластинчатые или фибриллярные кристаллиты со сложными цепями. Ширина фибриллярных кристаллитов обычно составляет 10 – 22 нм, а длина может достигать нескольких микрон.

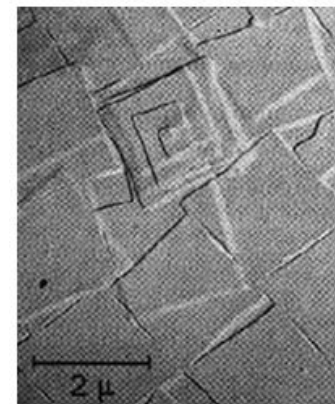
Совокупность первичных кристаллитов формирует более сложные надмолекулярные структуры, например пластинчатые или сферические кристаллы.



а



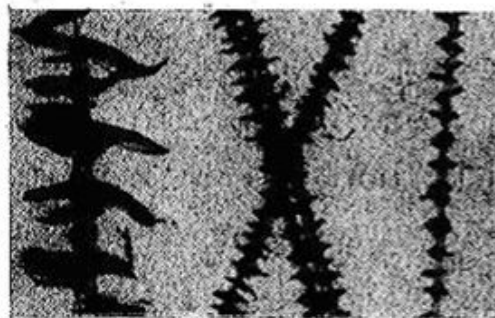
б



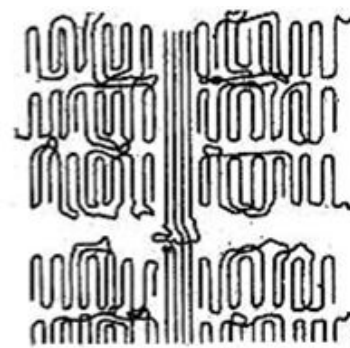
в

Схематическое представление пластинчатого кристалла – а, б; электронная микрофотография пластинчатого монокристалла полиэтилена - в

При определенных условиях кристаллизации могут образовываться сложные структуры КВЦ + КСЦ (“шиш-кебаб”); характеризуются наличием длинного центрального ствола (выпрямленные цепи) на котором, как на зародыше растут в поперечном направлении ламели (складчатая конформация цепей).



а

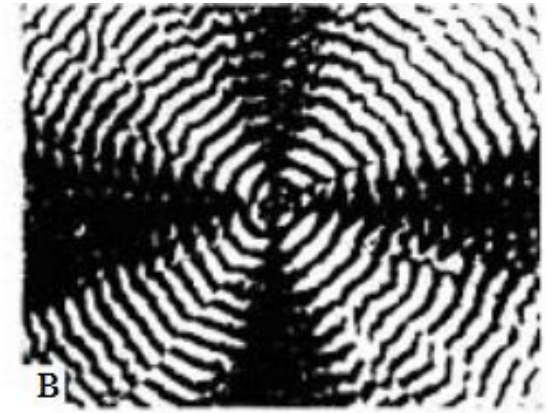
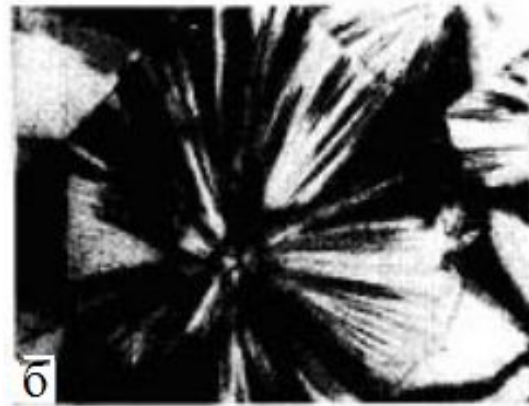
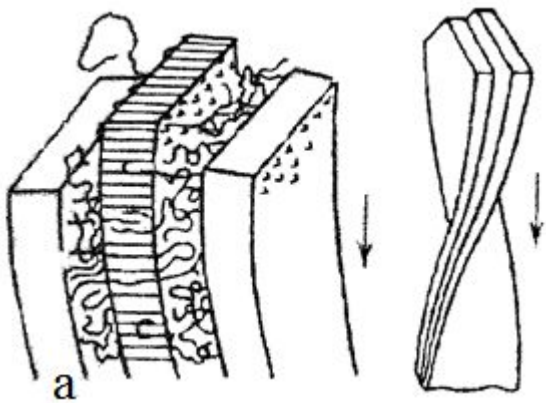


б

Структурные образования типа “шиш-кебаб” в полиэтилене (а) и схема расположения цепей в них (б)

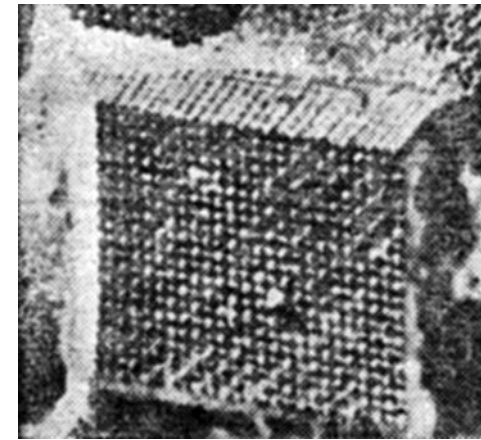
При кристаллизации из расплава или концентрированного раствора образуются сферолиты, кольцевые или радиальные.

Сферолит – агрегат фибриллярных кристаллитов, растущих из единого центра, от одного зародыша кристаллизации; размеры сферолитов могут колебаться в широких пределах: от микрон до нескольких миллиметров. Подобным образом кристаллизуется большинство промышленных гибкоцепных полимеров.



Схематическое представление о расположении ламелей сферолите – а, электронная микрофотография радиального – б; кольцевого сферолита – (в). Стрелкой показано направление к центру сферолита.

3. Глобулярные кристаллы - кристаллы из плотно упакованных глобул, где свернутые макромолекулы расположены в узлах кристаллической решетки. Характерны для биополимеров, макромолекулы которых имеют одинаковую ММ и одинаковый диаметр глобул. В этом случае имеется дальний порядок в расположении макромолекул и отсутствует в расположении сегментов.



В отличие от кристаллов низкомолекулярных веществ у **кристаллических полимеров**:

1. Значение $T_{пл}$ кристаллического полимера зависит от условий кристаллизации и может различаться на несколько десятков градусов. Чем меньше скорость кристаллизации, тем меньше образуется нерегулярностей и дефектов, тем совершеннее кристалл, тем выше его температура плавления.
2. Кристаллические полимеры плавятся в интервале температур. Это связано с тем, что в образце полимера содержатся кристаллиты различной степени дефектности и различного размера. Чем меньше кристаллит и/или больше в нем дефектов, тем ниже температура его плавления.

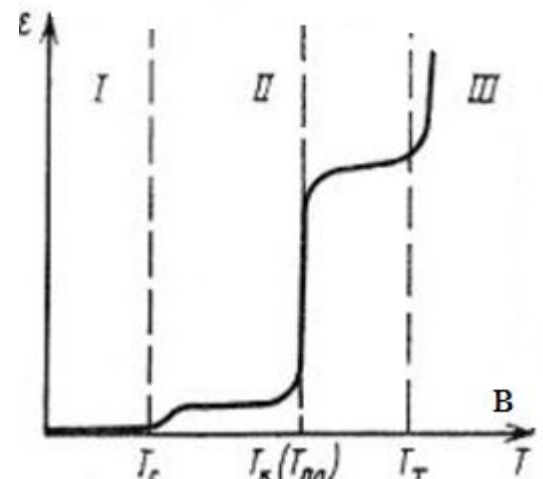
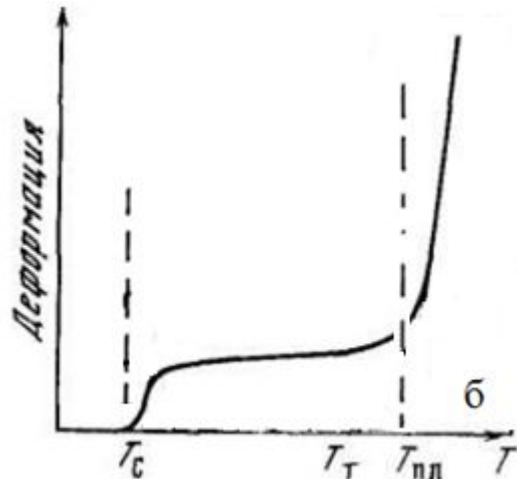
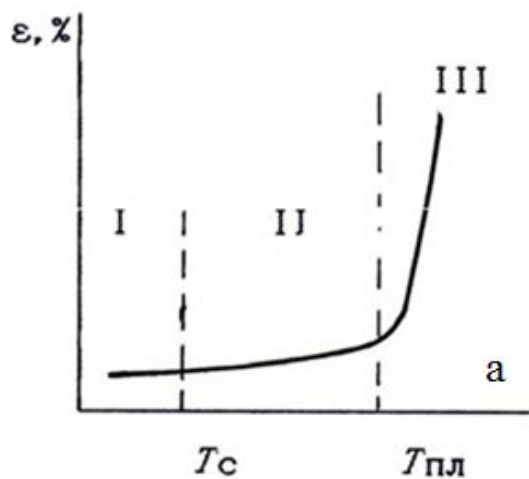
Термомеханические кривые кристаллических полимеров

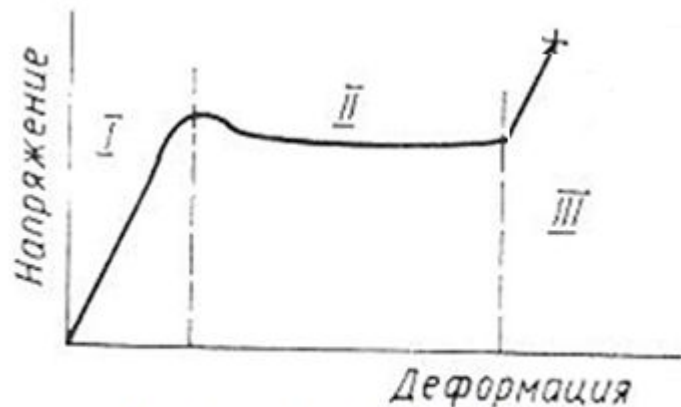
Вид ТМК кристаллических полимеров и температурные интервалы существования в кристаллическом, высокоэластическом или вязкотекучем состоянии зависят от степени кристалличности. Следует различать:

1. Предельно закристаллизованные полимеры с высокой ММ, при этом $T_{пл} > T_T$. Полимер до $T_{пл}$ ведет себя как твердое тело практически не способное деформироваться; выше $T_{пл}$ представляет собой вязкотекучую жидкость (рис. а).

2. Аморфно-кристаллические полимеры с высокой ММ, при этом $T_{пл} > T_T$, до $T_{пл}$ полимер деформируется за счет аморфной фазы (рис. б).

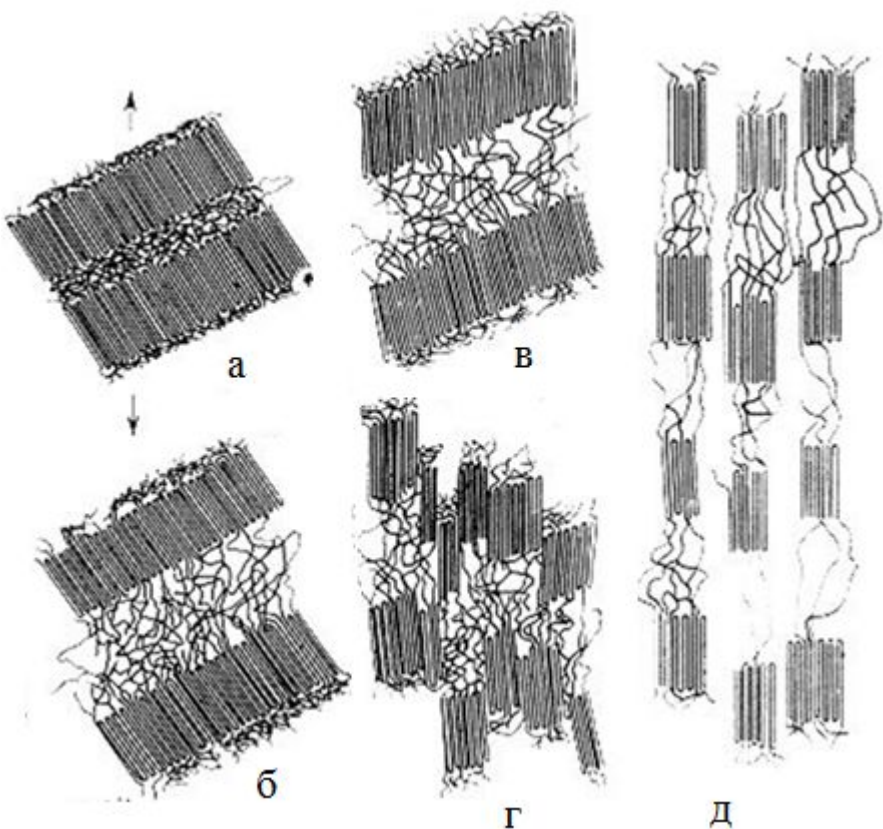
3. Аморфно-кристаллические полимеры с высокой ММ, при этом $T_c < T_{пл} < T_T$; расплавом кристаллической фазы оказывается высокоэластическое тело (рис. в).



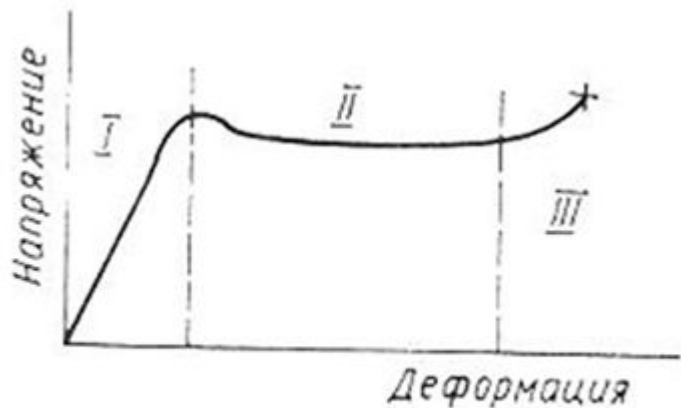


Механическая кривая кристаллического полимера

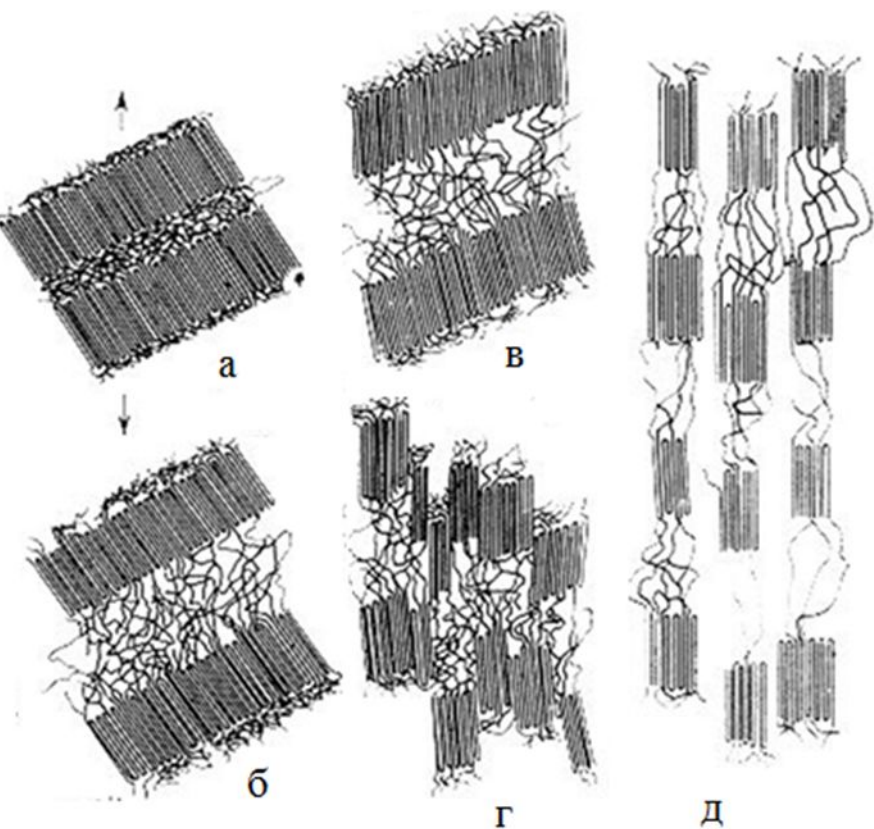
I участок – реализуется упругая деформация не разрушенной структуры кристаллической фазы. На участке отклонения от прямолинейной зависимости напряжение концентрируется в месте микродефекта, где возникает перенапряжение. В микрообъеме, прилегающем к микротрещине, идет деформация аморфных прослоек, ламели смещаются относительно друг друга (а, б, в).



В момент образования шейки начинается разрушение ламелей, части кристаллической структуры ориентируются в направлении действия силы (г); осколки кристаллической структуры создают регулярно чередующиеся ряды кристаллических и аморфных областей, трещина не растет.



Механическая кривая кристаллического полимера



II участок – при дальнейшем растяжении весь образец переходит в шейку, при этом последовательно разрушаются кристаллиты во всем объеме образца. Части разрушенных структур ориентируются в направлении растяжения. Тогда когда весь образец перейдет в шейку, то он представляет собой высокоориентированный, фибриллизированный полимер (д). В момент перестройки структуры напряжение в образце практически постоянно.

III участок – деформация высокоориентированного образца; при небольшом увеличении деформации резко увеличивается напряжение, вплоть до разрыва образца.

Жидкокристаллические полимеры

Жидкокристаллические (ЖК) полимеры – это ВМС, способные при определенных условиях переходить в ЖК состояние. Это промежуточное фазовое состояние (между аморфным и кристаллическим); его называют мезоморфным (*мезос* – промежуточный).

Промежуточное потому что: имеется дальний порядок (одно или двухмерный) в расположении макромолекул (или их фрагментов), что характерно для кристаллического состояния. Но при этом полимер находится в жидком агрегатном состоянии, что характерно для аморфного фазового состояния.

Различают:

- *термотропные ЖК полимеры* - переходят в ЖК состояние в результате термического воздействия;
- *лиотропные ЖК полимеры* – переходят в ЖК состояние при растворении полимеров в определенных растворителях.

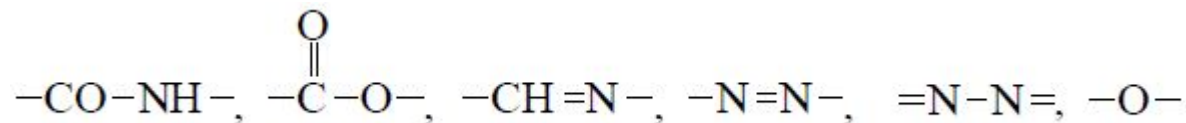
У ЖК полимеров много общего с низкомолекулярными ЖК.

Большинство НМ кристаллических веществ плавится при совершенно определенной температуре; однако существуют кристаллы, которые сначала образуют мутную жидкую фазу, а затем уже окончательно плавятся, переходя в состояние прозрачной жидкости. Мутную жидкую фазу сближает с обычными жидкостями ее текучесть, а с кристаллами – упорядоченное расположение молекул.

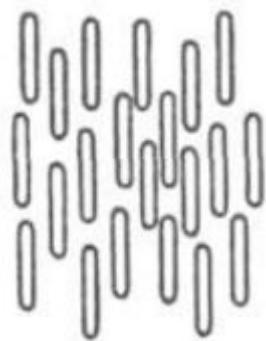
Область существования ЖК ограничена двумя температурами: плавления и просветления (температура, при которой происходит образование прозрачной, жидкости).

По химическому строению низкомолекулярные ЖК имеют органическую природу. По пространственному строению молекулы имеют стержнеобразную (каламитики) или дискообразную (дискотики) форму.

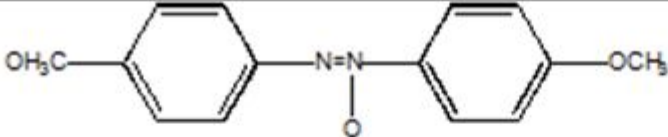

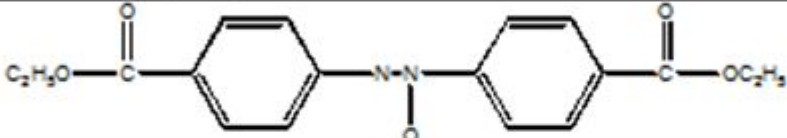
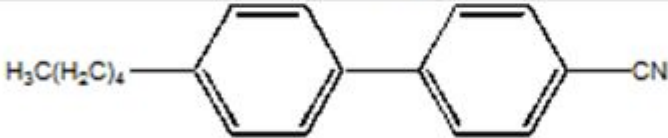
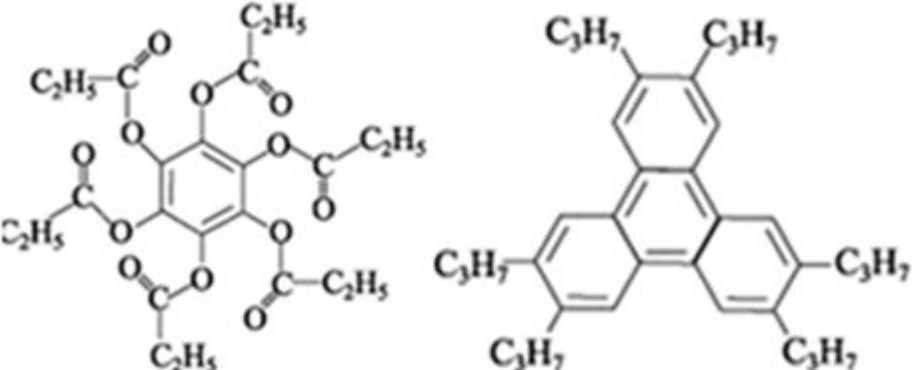
Основными элементами стержнеобразных и дискообразных молекул являются ароматические (бензольные, нафталиновые) или гетероциклические ядра, соединенные с помощью группировок



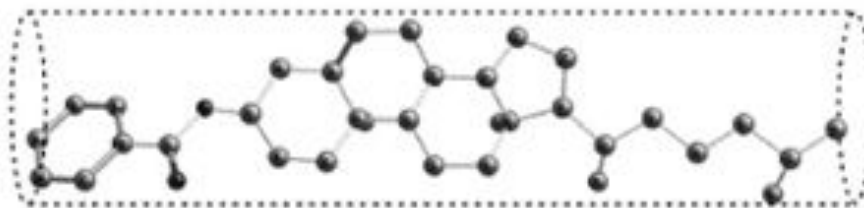
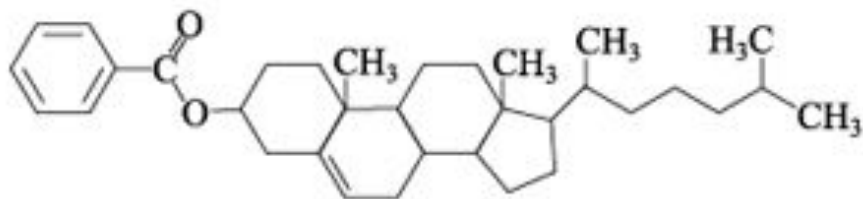
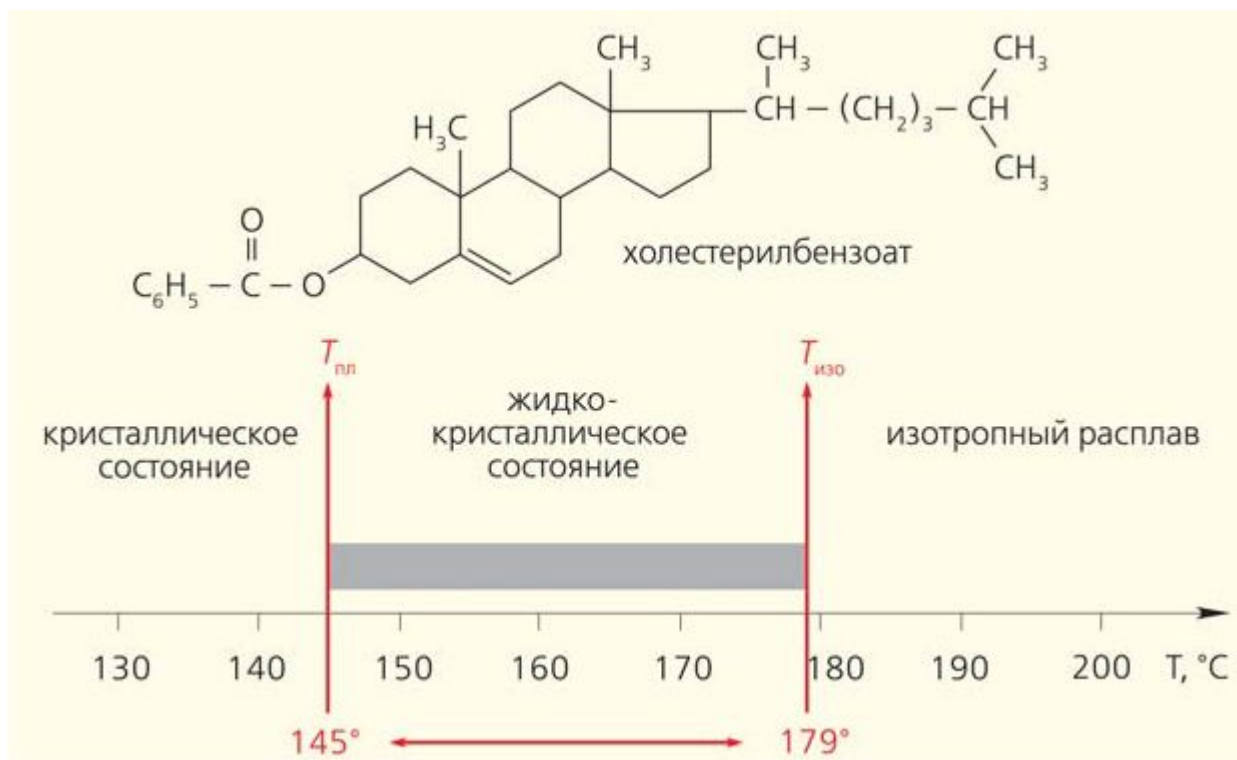
Это обеспечивает им высокую жесткость и способность ориентироваться относительно друг друга, например стержнеобразные молекулы ориентируются относительно длинных своих осей, а молекулы дискотиков ориентируются относительно своих плоскостей (коротких осей), например



Строение отдельных представителей НМ ЖК и температурные интервалы их жидкокристаллического состояния

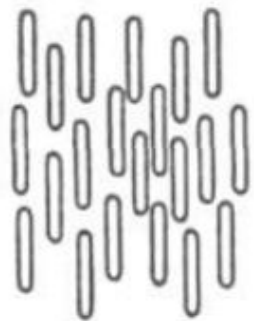
Соединение	Структурная формула	Тип жидкого кристалла	$T_{пл}$	$T_{жр}$
<u>п-Азоксанизол</u>		<u>Нематический</u>	116	133
<u>п-пропоксибензойная кислота</u>		<u>Нематический</u>	145	154
<u>Этил-п-азоксибензоат</u>		76 К - <u>СМ</u> - НМ - ИЖ	83	112
<u>4-пентил-4'цианобифенил</u>				
<u>Дискотики</u>		<u>Бензолгексапропаноат</u> 81 К - D - ИЖ	87	

Первое ЖК-соединение, открытое более 100 лет назад — холестерилбензоат (сложный эфир холестерина), молекулы имеют стержнеобразную форму.

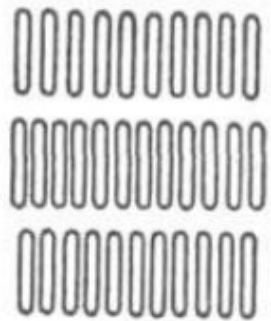


Типы жидких кристаллов:

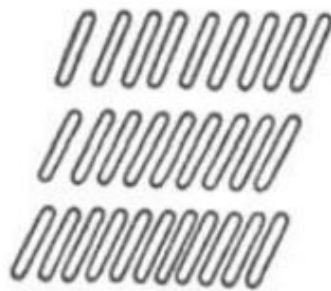
- *нематические кристаллы*, где наблюдается взаимно согласованное расположение молекул вдоль одной оси (рис. *а*);
- *смектические кристаллы*, где наблюдается послойная ориентация молекул (рис. *б*);
- *холестерические кристаллы*, где наблюдается послойная ориентация стержнеподобных молекул таким образом, что они располагаются взаимно параллельно по плоскостям, при этом их большие оси при переходе от одной плоскости к другой постепенно меняют направление ориентации (рис. *в*).



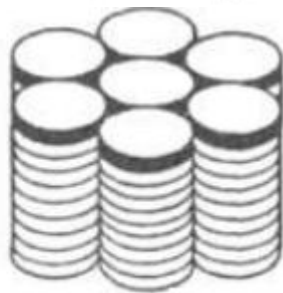
а



б

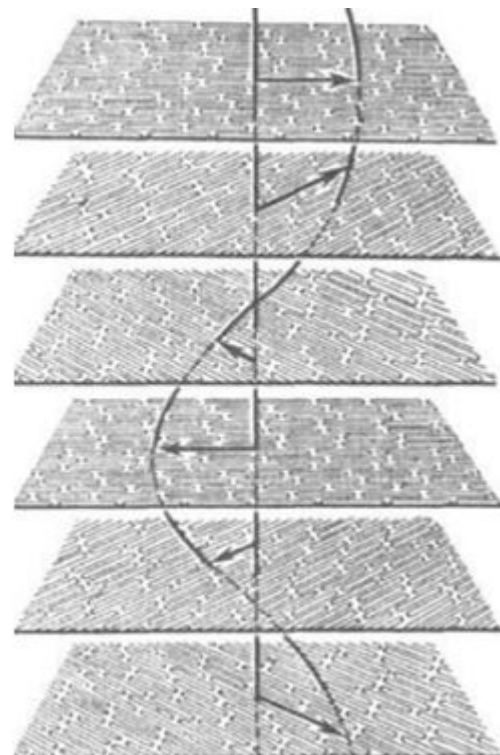


а

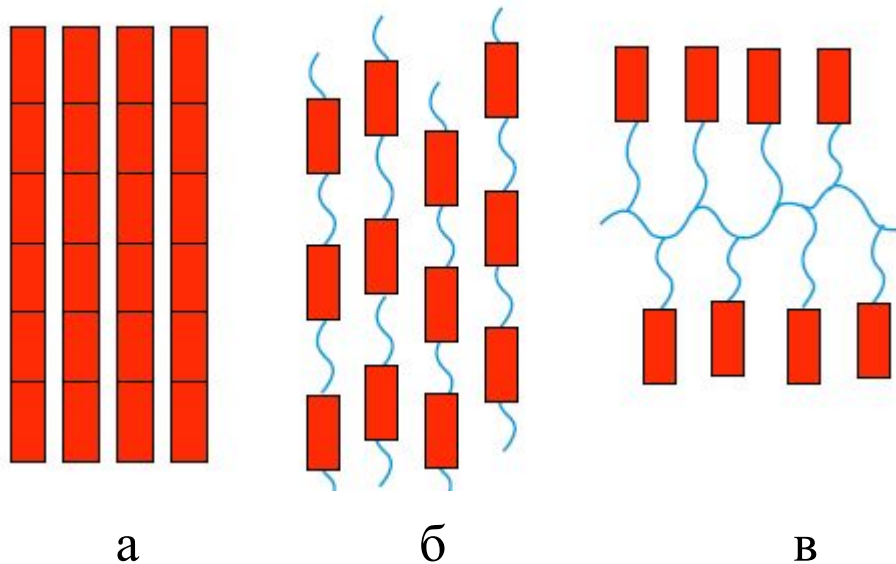


б

В



Полимеры, способные к ЖК состоянию, т.е. к упорядоченному расположению макромолекул (или фрагментов макромолекул) можно разделить на две группы: первая из них включает предельно жесткоцепные полимеры; вторая – представлена полимерами, содержащими жесткие (*мезогенные*) фрагменты в основной или боковых цепях.



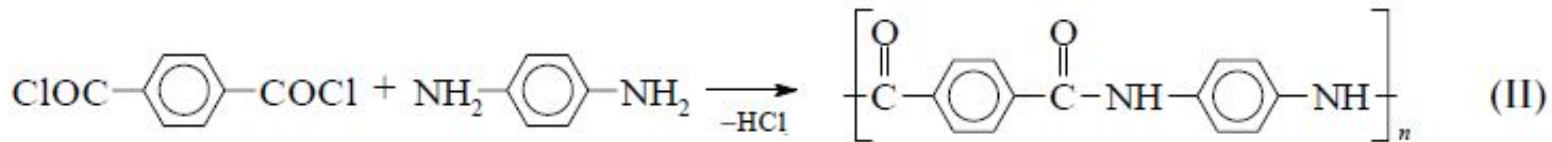
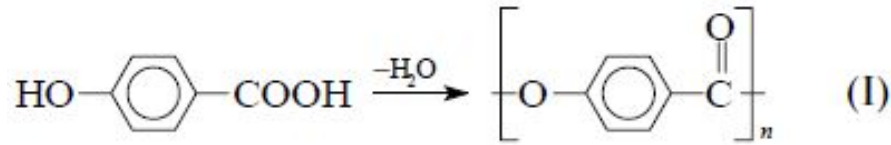
Схематическое изображение макромолекул с различной жесткостью:

а – предельно жесткие полимеры;
б, в – жесткоцепные полимеры с мезогенными группами и гибкими развязками (спейсерами) в основной или боковой цепях

Полимеры группы **а** характеризуются высокой жесткостью (величина сегмента Куна составляет 400 – 600 Å) (отсутствует способность изгибаться в пространстве). Полимеры имеют высокие температуры плавления 450 – 500 °С, что вблизи температурного интервала их химического разложения. Поэтому получить их в ЖК состоянии при нагревании не возможно. Жесткоцепные полимеры проявляют свойства лиотропных ЖК.

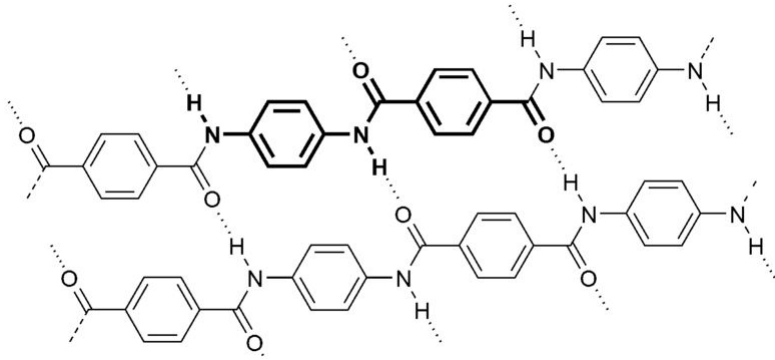
Лиотропные ЖК полимеры.

Жесткоцепные полимеры получают методами поликонденсации одинаковых или разных бифункциональных производных. В частности, поли-*p*-гидроксибензойная кислота (I), поли-*p*-фениленфталамид (II):



Полимер II - ароматический полиамид (арамид), известен под торговой маркой “Кевлар”, обладает высокой прочностью (в пять раз прочнее стали), используется для получения особо прочных волокон.

Высокая прочность обеспечивается тем, что через фильеры продавливается раствор полимера, при этом полимер находится в ЖК состоянии.

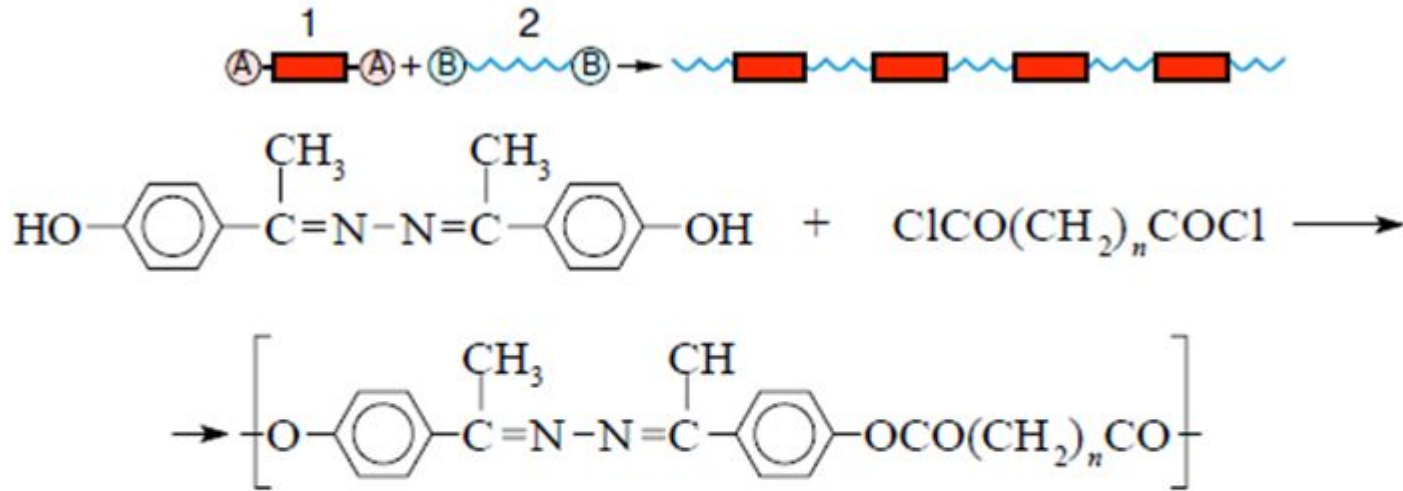


Термотропные ЖК полимеры.

Свойствами термотропных кристаллов обладают полимеры, содержащие мезогенные группы.

Термотропные ЖК полимеры с мезогенными группами в основных цепях получают:

- а) поликонденсацией различных бифункциональных соединений, состоящих из мезогенных (1) и гибких (2) фрагментов (полиалканоаты);
- б) сополиконденсацией разнородных ароматических бифункциональных соединений.



б) сополиконденсация



где А, В и С – функциональные группы.

Термотропные ЖК полимеры с мезогенными группами в боковых цепях (гребнеобразные ЖК) получают:

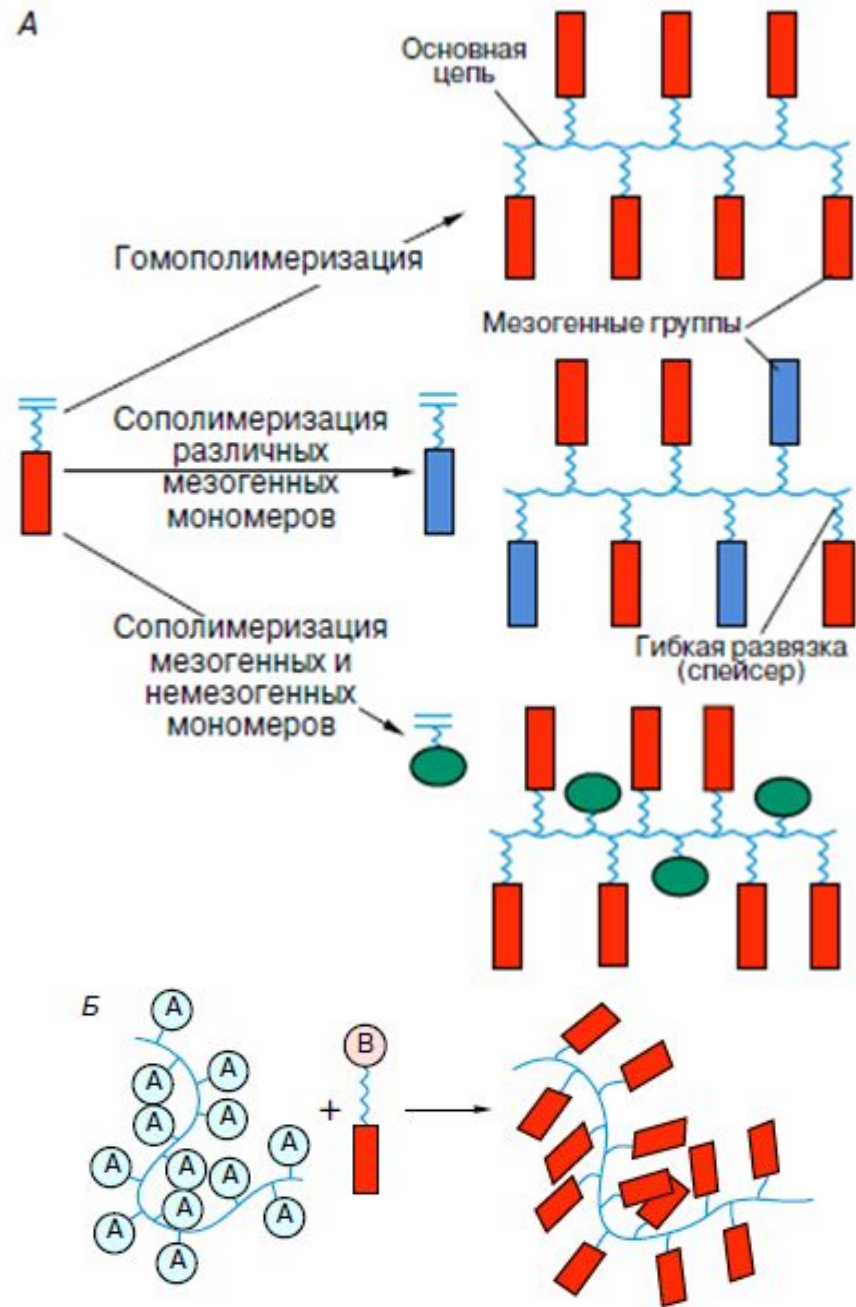
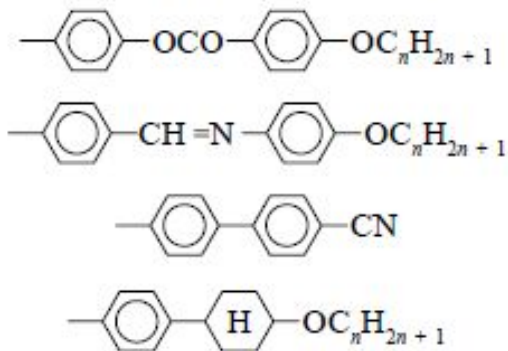
а) гомополимеризация мономеров, содержащих мезогенные группы;

сополимеризация различных мезогенных мономеров;

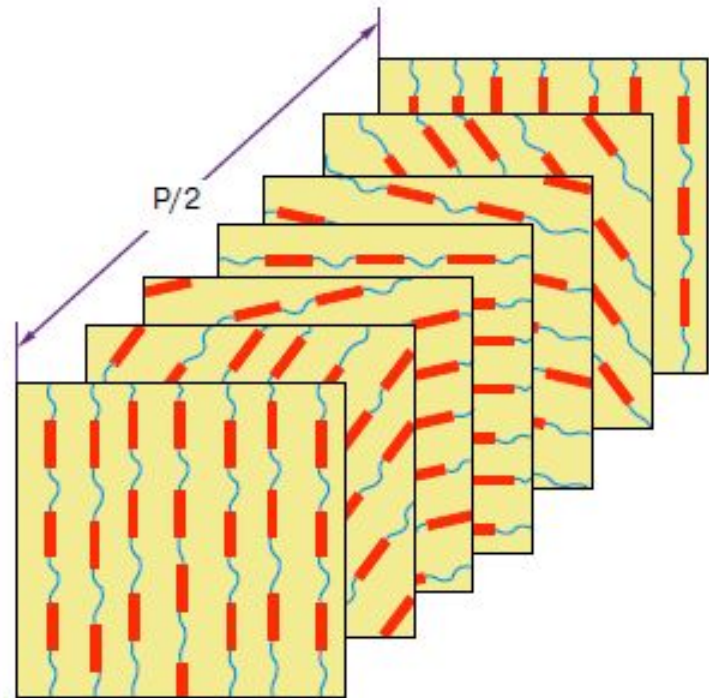
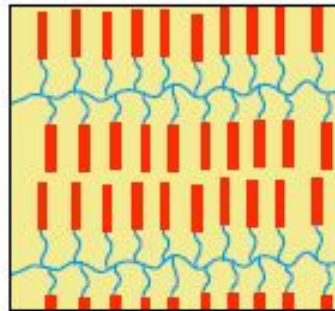
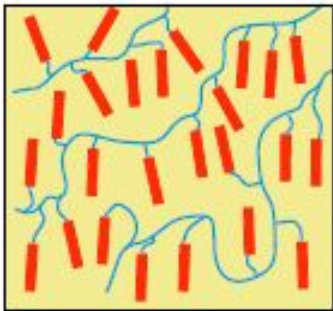
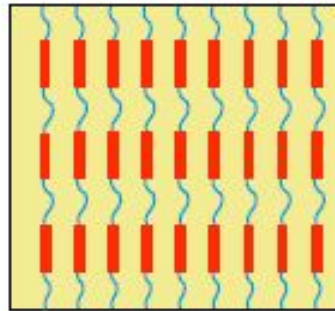
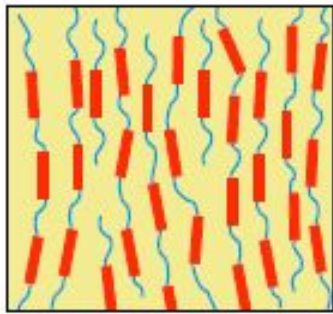
б) взаимодействие молекул НМ ЖК с функциональными группами полимеров.

Оба способа предполагают наличие гибкого спейсера, разделяющего мезогены.

Строение боковых мезогенных групп:



ЖК полимеры образуют те же структурные типы мезофаз, что и низкомолекулярные ЖК: нематики (а), смектики (б), холестерики (в) с характерным расположением мезогенных групп: одномерный порядок в нематиках, слоевой порядок в смектиках и холестериках. В холестериках слои смещаются относительно друг друга на небольшой угол α . Через определенное число слоев ориентация молекул повторяется, шаг спирали $P=2pd/\alpha$.



а

б

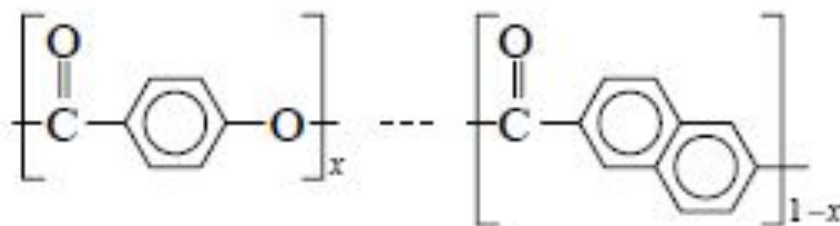
в

Высокая степень порядка в расположении жесткоцепных и полужесткоцепных макромолекул лиотропных и термотропных ЖК полимеров соответственно используется для получения высокопрочных волокон, пленок и разнообразных изделий.

В исходной анизотропной ЖК фазе достигается значительно более совершенная упаковка макромолекул по сравнению с изотропным расплавом или раствором за счет формирования в мезофазе доменных областей с параллельной агрегацией макромолекул. Получение волокон из таких растворов или расплавов приводит к резкому повышению их прочностных характеристик.

Показатели	Кевлар	Терлон	Нейлон 6,6	Полиэфирное	Вискозное
Разрывная прочность, сН/текс	264	250 - 260	120	80	55
Разрывное удлинение, %	2,4 – 4,0	2 - 4	21,0 – 25,0	14,5	11,0
Начальный модуль упругости, ГПа	130,0	135 - 145	5,0 – 5,5	13,4	16,5

Тот же принцип действует при получении высокопрочных, самоармирующихся пластиков, когда за счет продавливания анизотропных расплавов ЖК термотропных полимеров через капилляры литьевых машин образуются фибриллярные (волокнистые) структуры, выполняющие роль армирующего элемента. К таким полимерам относится сополимер, состоящий из фениленовых и нафталиновых звеньев



Прочность полимера необычайно велика и в несколько раз превосходит соответствующие величины для изотропных пластиков. Такие полимеры представляют собой новое поколение самоармированных молекулярных композитов для создания конструкционных материалов в электронной и радиотехнической промышленности, самолетостроении, космической технике, ракетостроении, для получения шинного корда, создания огнезащитных материалов.