

# Надмолекулярные структуры полимеров (НС)

- В результате действия межмолекулярных сил макромолекулы (**ММ**) полимера вступают во взаимодействие и образуют агрегаты различной степени сложности с разным временем жизни.
- Молекулярное строение полимера не определяет однозначно поведение материала, построенного из этих макромолекул, свойства его зависят и от **НС**.

- **Надмолекулярная структура** - это способ упаковки **ММ**, форма элементов, их взаимное расположение в пространстве.
- **НС** зависит от конфигурации, конформации **ММ**, химического состава звеньев и **ММ** в целом, размеров атомов, условий структурообразования и т.д.
- **НС** определяет физические свойства полимера в целом, разная **НС** определяет разные свойства полимера.

- По степени упорядоченности **НС** делят на *аморфные* и *кристаллические*.
- **Аморфная НС** определяется ближним порядком в звеньях, **кристаллическая НС** – дальним.
- Критерием разделения может служить дифракция рентгеновских лучей или электронов, характеризующих степень упорядоченности структур.
- В кристаллических структурах существует дальний порядок и на рентгенограмме появляется серия рефлексов.

# НС аморфных полимеров

- Согласно современным представлениям, аморфные полимеры построены либо из свернутых цепей, образующих ***сферические клубки (глобулы)***, либо из развернутых, собранных ***в пачки (домены)***.
- Гибкие **ММ** обычно стремятся принять сферическую форму, сворачиваясь в клубки. У них минимальная поверхность и поверхностная энергия.

- *Глобула* состоит из нескольких **ММ**.  
Отдельные участки цепей внутри нее расположены беспорядочно.
- Кроме глобулярных широко распространены линейные **НС**.
- Линейные **НС** возникают обычно в растворах и расплавах либо в результате действия межмолекулярных сил при складывании одной **ММ** или ее частей, либо при сближении отдельных **ММ**.

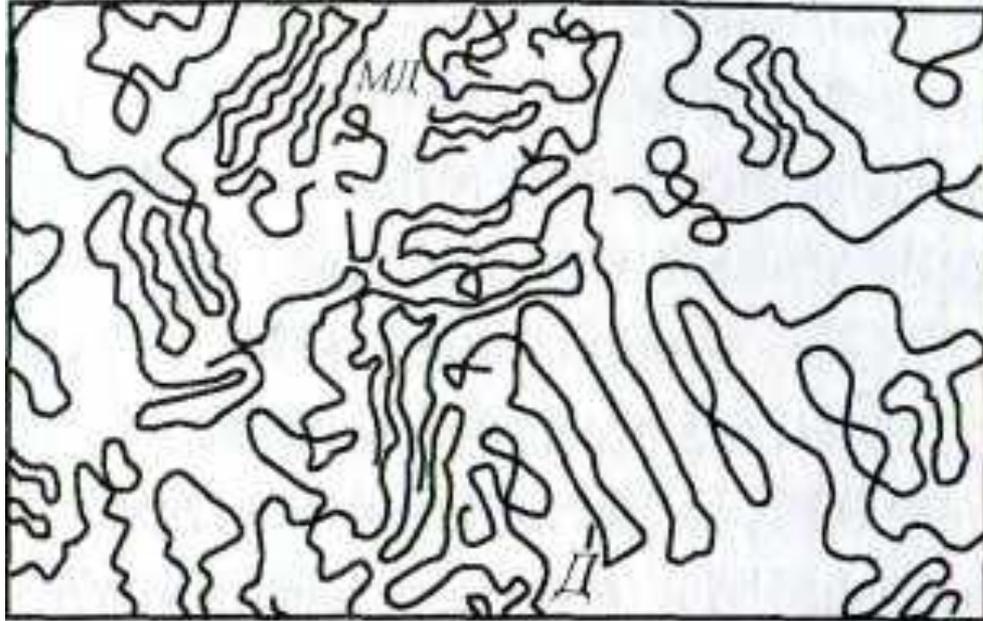
- ***Пачка*** – образование, аналогичное упорядоченным группам молекул в низкомолекулярных жидкостях.
- Пачка длиннее макромолекулы, т.е. может состоять из нескольких рядов цепей.
- Такая структура характерна для большинства аморфных полимеров и формируется в процессе их получения.
- В жестких аморфных полимерах первичные структурные элементы – пачки агрегируются с образованием ***фибрилл***.

- **Фибриллы** представляют собой совокупность параллельно упакованных цепей с развитой, но вполне реальной границей и внутренней структурой.
- Фибриллы – основной элемент структуры волокна.
- Дальнейшее усложнение структуры происходит только путем агрегирования уже неизменных элементов.
- Аморфные полимеры построены их упорядоченных структур простейших типов.

- Исследования показали, что в аморфных полимерах существует далекий аналог кристаллической структуры - **домен** размером 30-100 А.
- Но дефектность (т. е. отклонение от кристаллографического порядка) в домене весьма велика.
- Такие домены являются переходным типом структуры - от аморфного к кристаллическому состоянию вещества. Кроме них в некристаллическом полимере существуют истинно неупорядоченные области.

- Домены могут играть роль зародышей кристаллизации. Сам процесс кристаллизации осуществляется таким образом, что домен непосредственно образует кристаллическую пластину и на ее поверхности происходит дальнейшее складывание цепей.
- В последнее время представления о надмолекулярной структуре аморфных полимеров получили дальнейшее развитие.

- Модель строения аморфного полимера:
- Д- упорядоченный домен,
- МД- междоменная область.



# НС кристаллических

## полимеров

- Простейший элемент – *пачка*, в которой макромолекула расположена таким образом, что возникает пространственная решетка.
- Кристаллические пачки в стремлении уменьшения поверхностной энергии могут складываться в *ленты*, которые в свою очередь образуют плоские элементы – *пластины (ламели)*.
- Пластины наслаиваются друг на друга, при этом формируется правильный *кристалл*.

- Кроме НС пластинчатого типа, в кристаллических полимерах существуют НС фибриллярного типа, которые формируются пачками вдоль **фибрилл**.
- В зависимости от условий кристаллизации, один и тот же полимер может иметь пластинчатую или фибриллярную структуру.
- Кристаллические полимеры могут образовывать и **сферолитные** структуры.

.

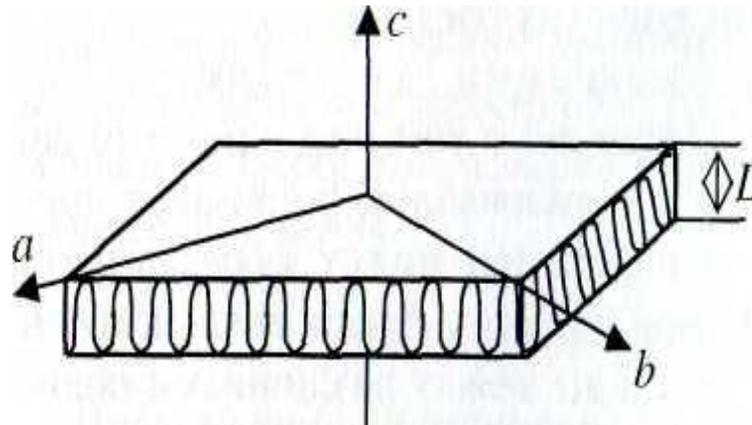
- К основным морфологическим формам кристаллических полимеров относятся:
  - ✓ различные монокристаллы (пластинчатые, фибриллярные, глобулярные),
  - ✓ сферолиты,
  - ✓ промежуточные морфологические образования.

# Монокристаллы

- Если макроскопическое тело целиком построено из элементарных ячеек, которые могут быть все совмещены друг с другом путем только трансляции - параллельного переноса вдоль ребер на расстояния, равные периодам в соответствующих направлениях, - то это тело представляет собой *монокристалл*, т. е. идеальный кристалл.

- **1. Пластинчатые (ламельярные) монокристаллы** Монокристаллы полимеров обычно получают кристаллизацией полимера из разбавленных растворов при медленном охлаждении или изотермической выдержке при температурах ниже равновесной температуры растворения.
- Внешний вид монокристалла (размеры, форма, регулярность строения) зависит от химического строения цепи и условий кристаллизации (температуры, концентрации раствора, природы растворителя, скорости охлаждения и т.

- Простейшие монокристаллы полимеров представляют собой монослойные плоские пластины (*ламели*), часто ромбовидной формы толщиной  $100 \text{ \AA}$  и размером сторон пластины до  $1 \text{ мкм}$ .



- *Схема расположения кристаллографических осей в пластинчатом кристалле полиэтилена*

- Цепь находится в *складчатой конформации*. В пределах кристалла толщиной 120 Å складка содержит приблизительно 100 атомов углерода, а макромолекула с молекулярной массой  $10^5$  складывается около 70 раз.
- Основным параметром, количественно характеризующим структуру пластин, является *длина складки*.
- На толщину ламели, размеры кристаллита и степень дефектности граничных слоев монокристалла решающее влияние оказывают условия кристаллизации.

- **Фибриллярные кристаллы**
- В условиях, препятствующих формированию пластинчатых монокристаллов (при высоких скоростях испарения растворителя из относительно концентрированного раствора или охлаждения расплава), происходит формирование фибриллярных кристаллов, напоминающих по внешнему виду ленты. Толщина фибриллярных кристаллов обычно 100-200 Å, длина достигает многих микрометров.

- Часто создаются такие условия для кристаллизации, когда монокристаллы организуются в фибриллы, растущие в направлении, перпендикулярном поверхности. При таком способе кристаллизации фибриллы выстраиваются параллельно друг другу, «как деревья в лесу».
- Образуются анизотропные структурные образования – **дендриты**.

- **Глобулярные кристаллы**
- В глобулярных кристаллах узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых (или клубкообразных, глобулярных) конформациях, а взаимное расположение глобул в пространстве вполне регулярно, как в любом монокристалле.
- Формирование глобулярных кристаллов характерно для биополимеров.
- Пример: вирус табачной мозаики.
- Для синтетических полимеров такие кристаллы получены не были.

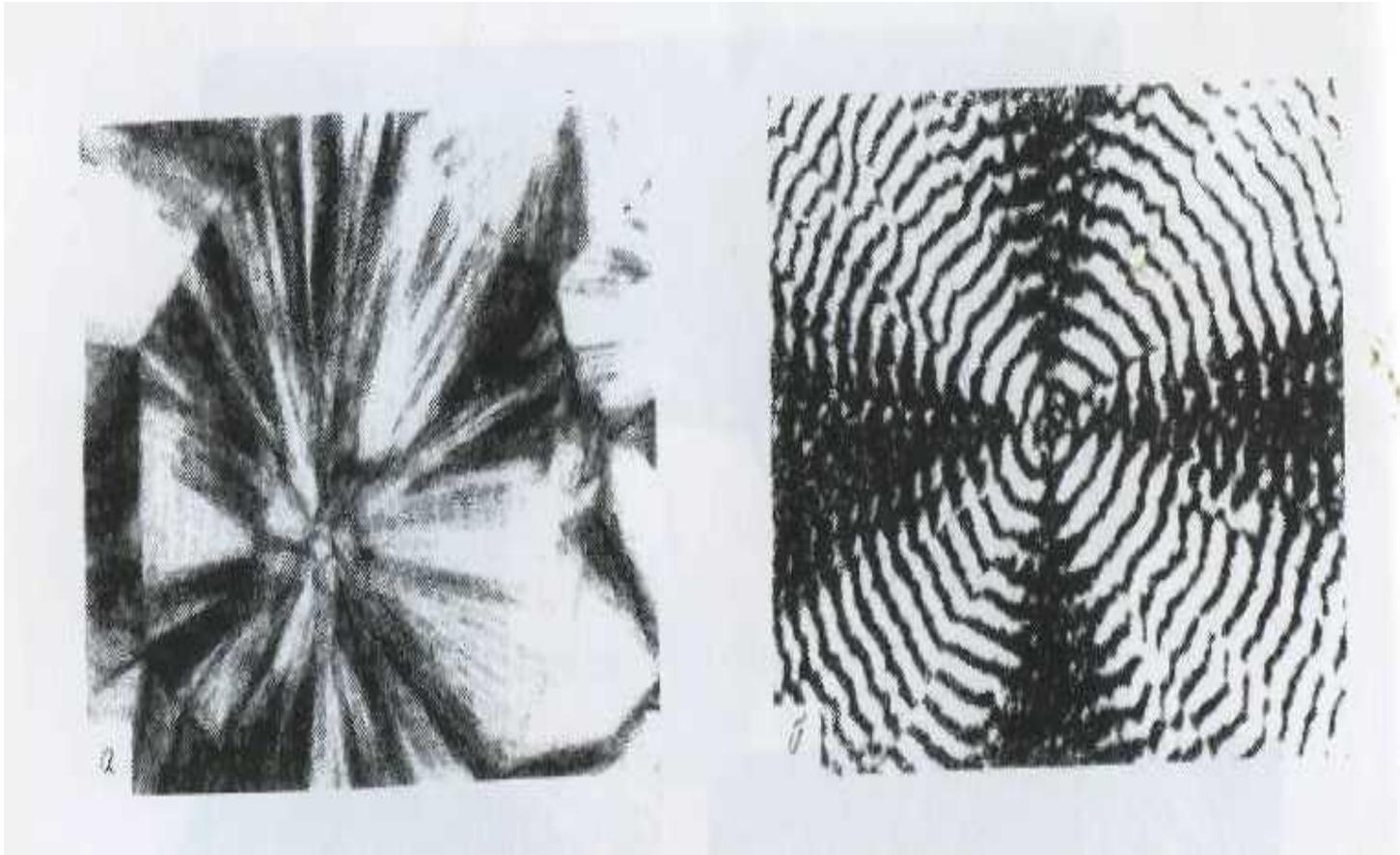
- **Сферолиты**
- При исследовании многих кристаллических полимеров обнаруживаются сферически симметричные образования, построенные из радиально расположенных, расходящихся от центра лучей, - *сферолиты*.
- Сферолиты представляют собой поликристаллические образования, получающиеся в реальных условиях формования отливок, пленок, волокон и других полимерных изделий на основе кристаллизующихся  
высокмолекулярных соединений

- Сферолиты растут при кристаллизации полимеров из расплавов или концентрированных растворов высокой вязкости.
- Размеры сферолитов - от нескольких микрон до долей миллиметра, а в отдельных случаях они достигают сантиметра.
- Сферолиты построены из кристаллических фибриллярных или пластинчатых структурных элементов (кристаллитов), которые растут радиально из одного общего центра .

- Макромолекулярные цепи в сферолите расположены перпендикулярно радиусу или образуют с ним угол, не меньший  $60^\circ$ , т. е. расположены тангенциально по отношению к радиусу сферолита.
- Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может образовывать сферолиты различного типа.
- Преимущественная форма кристаллизации в каждом конкретном случае связана со степенью переохлаждения.

- При малых степенях переохлаждения обычно образуются сферолиты кольцевого типа, при больших - происходит преимущественный рост радиальных сферолитов.
- Меняя температуру в ходе кристаллизации, можно в пределах даже одного сферолита получить области, типичные для обеих структурных форм, - так называемые смешанные сферолиты.

- Радиальные (а) и кольцевые (б) сферолиты полимеров



# Особенности кристаллических полимеров

- *1. Полимер не бывает полностью закристаллизован.*
- Содержание полимера в кристаллических и аморфных частях определяют по степени кристаллизации (доли полимера в закристаллизованном состоянии):

$$K_{\text{по объему}} = \frac{\rho - \rho_{\text{ам}}}{\rho_{\text{кр}} - \rho_{\text{ам}}}$$

# Плотности и степень кристалличности некоторых полимеров

Полимер	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\rho_{кр}$	$\rho_{ам}$	$K_o$
Полиэтилен высокой плотности	940-960	1000	850	60-90
Полиэтилен низкой плотности	920-930	990	850	40-60
Полиэтилентерефт алат	1380	1450	1330	0-60
Поливинилхлорид ПВХ	1140	1450	1100	0-40
Целлюлоза (ЦЛ)				30-70

- **2.** *Коэффициент молекулярной упаковки* (отношение объема, занятого ММ к общему объему) много меньше, чем у кристаллических НМВ: 0,65 – 0,73.
- **3.** *Нет четкой фазовой границы между кристаллическими и аморфными частями.*
- **4.** *Дефектность кристаллов.*
- **5.** *Складчатая структура полимерных цепей.*

# Физические состояния аморфного полимера

- Твердому агрегатному состоянию полимера могут соответствовать два фазовых состояния: кристаллическое и аморфное. Кристаллическое состояние получается в процессе кристаллизации *регулярного* полимера. При охлаждении же расплавленных полимеров, макромолекулы которых имеют нерегулярное строение (некристаллизующиеся полимеры), образуется твердое аморфное состояние, которое называют ***стеклообразным состоянием полимера***. Находясь в нем, полимер напоминает по виду и свойствам обычное силикатное (оконное) стекло: отсюда название – **органическое стекло**.

- Стеклообразное состояние является единственно возможным твердым состоянием для некристаллизующихся полимеров. Процесс стеклования происходит не при строго определённой температуре (как кристаллизация), а в некоторой температурной области, охватывающей 5 - 10°. В ней у полимера постепенно теряются свойства, характерные для жидкого состояния, и приобретаются свойства твёрдого тела. Среднюю температуру этой области называют **температурой стеклования**

$T_{ст}$

- Процесс кристаллизации полимеров должен происходить очень медленно, так как требуется определённое время для укладки макромолекул в ту или иную кристаллическую решетку. Если ***кристаллизующийся полимер*** охлаждать быстро, то он не успевает закристаллизоваться и переохлаждается. При дальнейшем охлаждении такой полимер также переходит в стеклообразное состояние, при этом  $T_{ст} < T_{кр}$ .

- У полимера в стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов, входящих в состав цепи (валентные и деформационные). Вращение звеньев и перемещение цепей как единого целого отсутствуют.

- При нагревании полимера выше  $T_{ст}$  начинает проявляться внутреннее вращение звеньев вокруг -С-С- связей, цепи макромолекул приобретают способность под действием теплового движения или внешней нагрузки скручиваться и раскручиваться (менять свои конформации). Такое состояние аморфного полимера называют **высокоэластическим**. Полимеры в высокоэластическом состоянии (каучуки, эластомеры) способны к очень большим (до 700 %) обратимым деформациям под действием относительно небольших нагрузок – **высокоэластическим деформациям**.

- При дальнейшем нагревании линейного полимера (цепи такого полимера не "сшиты" поперечными связями - сеткой) реализуется подвижность цепей как единого целого. Макромолекулы приобретают способность при действии самой малой нагрузки перемещаться друг относительно друга, т.е. течь. Полимер переходит в **вязкотекучее состояние**. Такой переход осуществляется в некоторой области температур, среднюю температуру которой называют **температурой текучести  $T_m$** .

- Указанные три состояния аморфных полимеров называют **физическими состояниями**, они отличаются друг от друга не характером взаимного расположения макромолекул (структурой), как отличаются друг от друга фазовые состояния, а лишь характером теплового движения частиц, составляющих полимер: атомов, звеньев, макромолекул.

- В стеклообразном состоянии возможны лишь колебательные движения атомов.
- В высокоэластическом состоянии, наряду с колебаниями, становится возможным и вращение звеньев вокруг  $\sigma$ -связей.
- И, наконец, в вязкотекучем состоянии реализуется возможность перемещения макромолекул относительно друг друга.

- В отличие от полимеров, низкомолекулярные аморфные вещества, например обычное стекло, могут находиться лишь в двух физических состояниях: стеклообразном и жидком (вязкотекучем). Высокоэластическое состояние присуще лишь полимерам и является уникальным состоянием вещества. Как уже говорилось, оно обусловлено способностью звеньев вращаться вокруг  $\sigma$ -связей, т. е. гибкостью макромолекул.