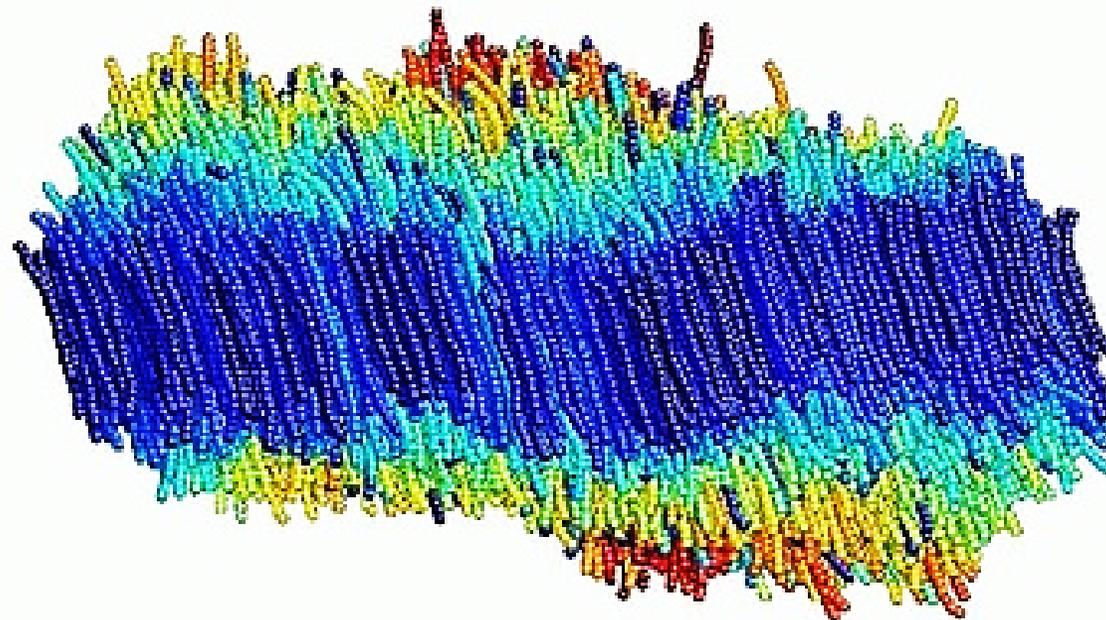


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.



Кристаллизация в полимерах

Контрольные вопросы.

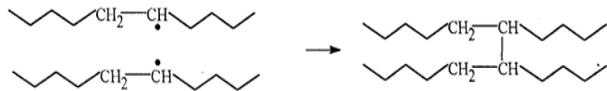
1. Что такое параметр Флори-Хаггинса? Какая формула? Какие характерные значения?
2. Как выглядит свободная энергия смеси полимеров? Какая формула?
3. Кто такие бинадаль и спинодаль? Как они выглядят на фазовой диаграмме?
4. Что такое критическая точка? Какая формула?
5. Что такое микрофазное расслоение? Какая критическая точка у расплава диблоков?
6. Какие бывают фазы у диблок-сополимера? Как выглядит фазовая диаграмма?
7. Что такое критическая концентрация мицеллообразования? Отчего она зависит?
8. Какие бывают морфологии мицелл? Почему?

+ опыт РЕХ

Crosslinking

Chemical

Peroxide based: (PEX-a)



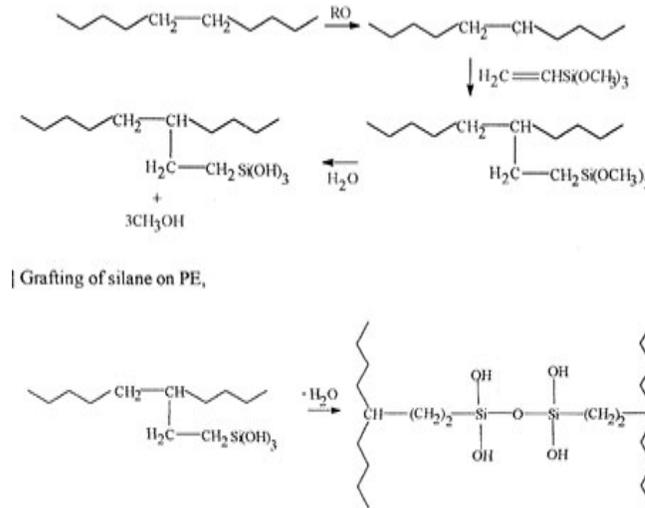
Advantages of peroxide system:

- 1) excellent heat stability
- 2) simple compounding

Disadvantages of peroxide system:

- 1) higher cost

Silane based: (PEX-b)



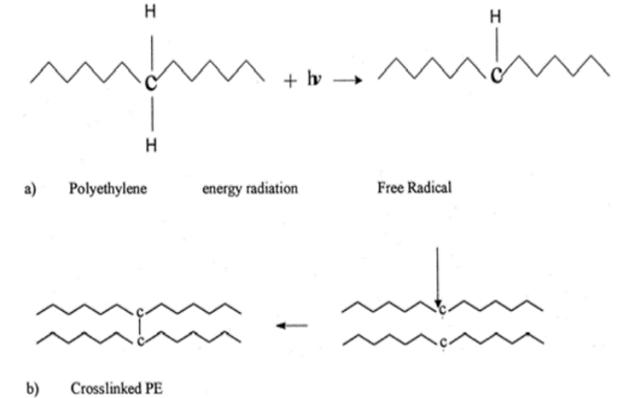
Advantages of silane-grafted crosslinking:

- 1) room temperature.
- 2) low cost
- 3) higher crosslinks fraction.

Disadvantage of silane-grafted crosslinking:

- 1) curing time is very high
- 2) extra steps and equipment
- 3) bond strength is weaker

Physical: (PEX-c)



Advantages of radiation induced crosslinking:

- 1) crosslinking at room temperature.
- 2) reaction is completed in seconds.
- 3) without any additives in only one step.

Disadvantages of radiation induced crosslinking:

- 1) high capital cost

Почему некоторые полимеры прозрачные, а некоторые нет?

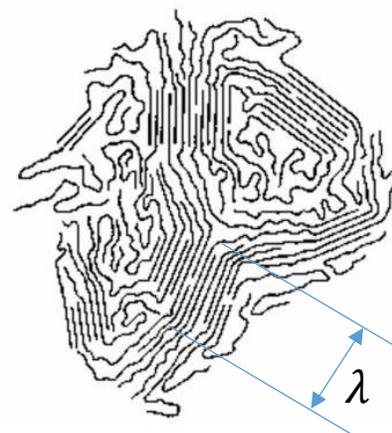
Они способны кристаллизоваться!



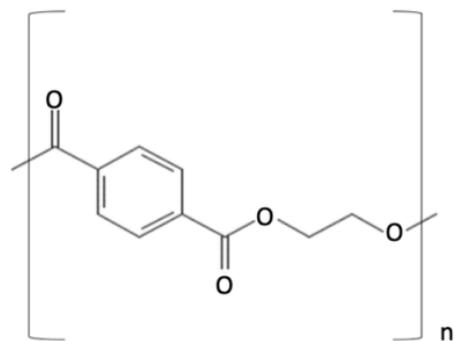
Аморфное



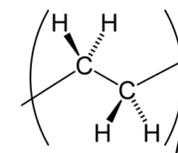
Кристаллическое



Неоднородности с разным показателем преломления



Polyethylene Terephthalate (PET)



Polyethylene (PE)

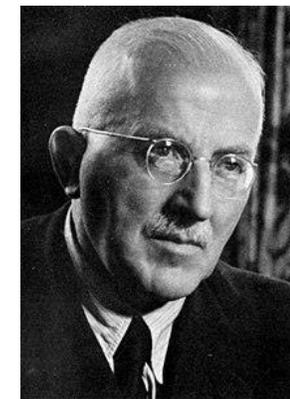
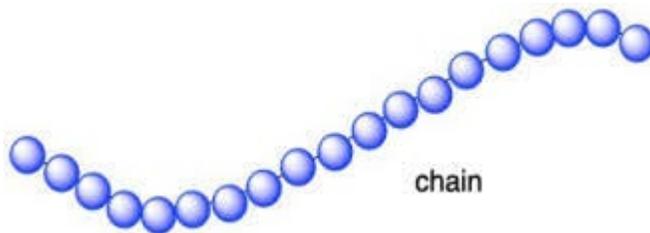
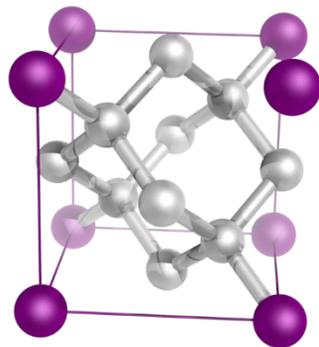
Но при этом сохраняется высокая упругость и пластичность.
Полимерные кристаллы мало похожи на классические (низкомолекулярные).

Страницы истории

1920: Штаудингер, открытие полимеров.

Признание факта существования очень длинных молекул далось с трудом. Генрих Виланд, лауреат Нобелевской премии по химии 1927-го года, писал Штаудингеру:

«Дорогой коллега, откажитесь от идеи больших молекул, органические молекулы с молекулярной массой больше 5000 не существуют. Очистите свои продукты и резины, и они начнут кристаллизоваться, показав тем самым свой малый молекулярный вес»



**Hermann Staudinger
(1881 -1965)**

Nobel Prize in Chemistry (1953)

125. H. Staudinger: Über Polymerisation.
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]
(Eingegangen am 13. März 1920.)

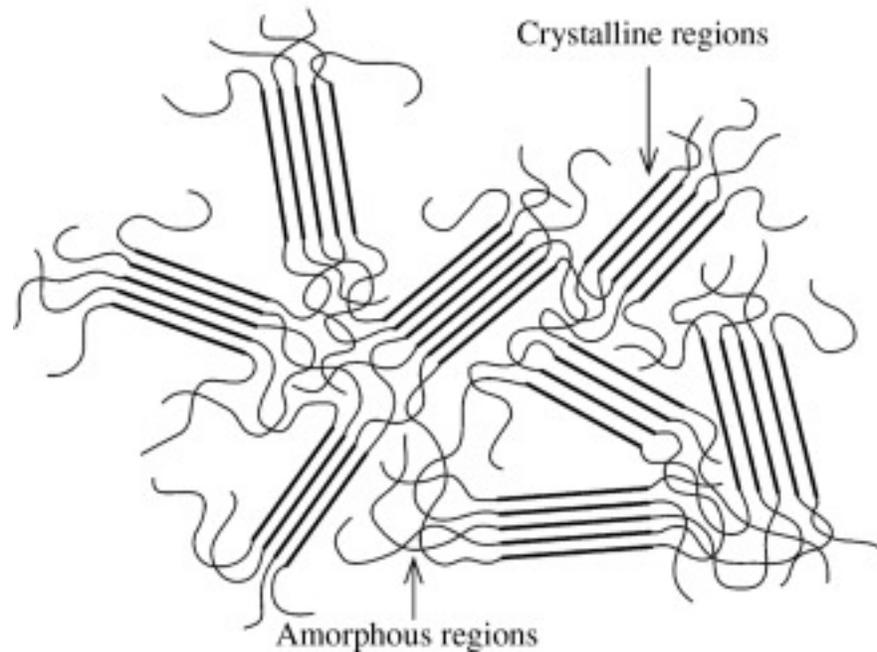
Vor einiger Zeit hat G. Schroeter¹⁾ interessante Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten, speziell über die Konstitution der polymeren Ketene veröffentlicht. Danach sollen diese Verbindungen Molekülverbindungen darstellen und sollen keine Cyclobutan-Derivate sein, wie früher angenommen wurde²⁾; denn diese polymeren Ketene unterscheiden sich nach den Schroeterschen Untersuchungen in wesentlichen Punkten von Cyclobutan-Derivaten, die durch Synthese aus Aceton-dicarbonester-Derivaten zugänglich sind.

Однако, вскоре стало понятно, что и полимеры могут кристаллизоваться.

Эволюция представлений о полимерных кристаллитах:

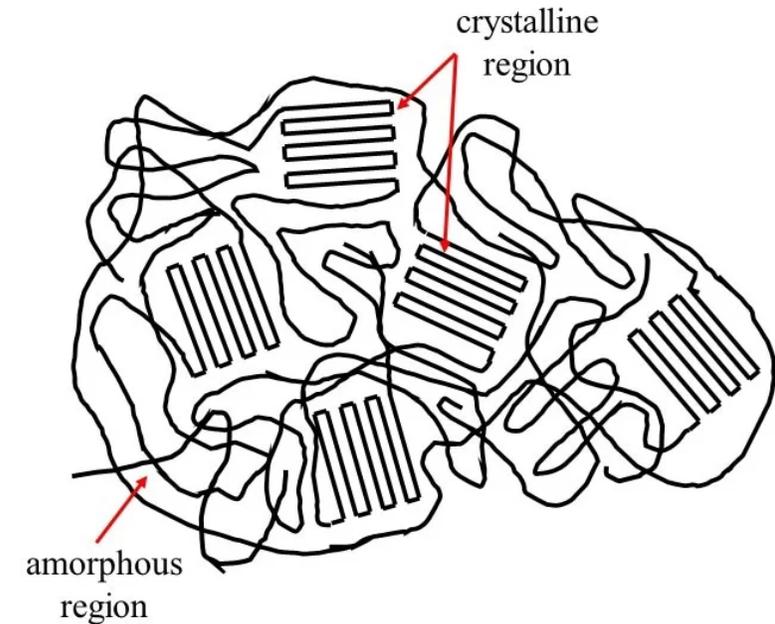
бахромчатые мицеллы против уложенных ламелл

«Fringed micelle model», 1930-1960



Herrmann, K.; et al. *Z. Phys. Chem. B* **1930**, 10, 371.

«Folded chain model», 1960-present



Keller, A.; O'Connor, *Nature* **1957**, 180, 1289.
Flory, P.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2857.

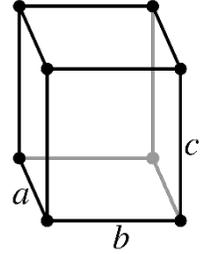
Типичные степени кристалличности: 30-60%.

Но в специальных условиях иногда удается получить почти монокристаллы.

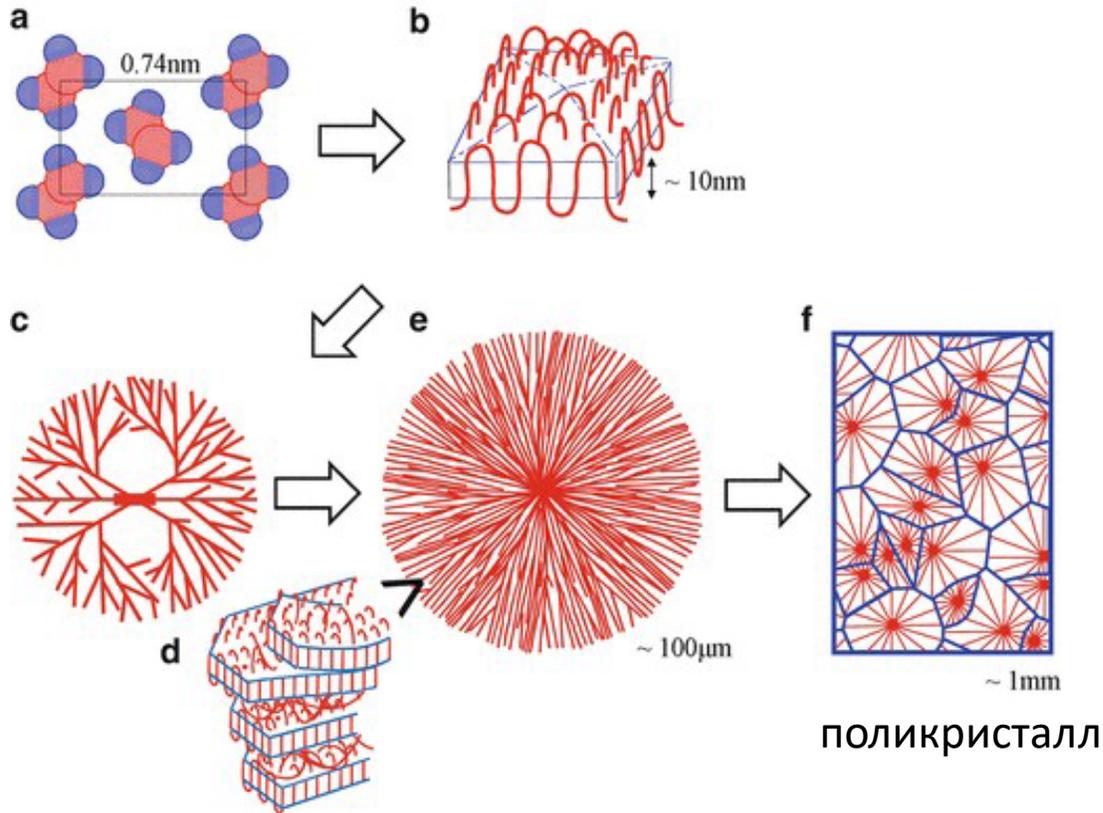
Строение кристаллитов в полимерах

Кристаллическая
ячейка - ангстремы

Ламель кристаллита
- нанометры

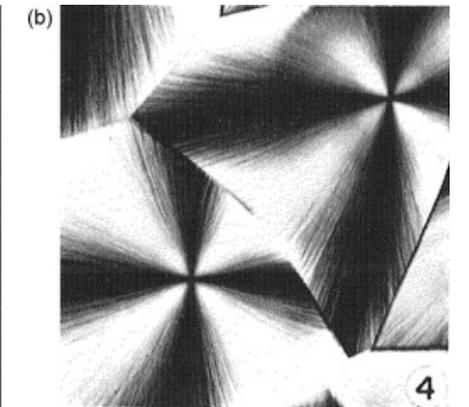
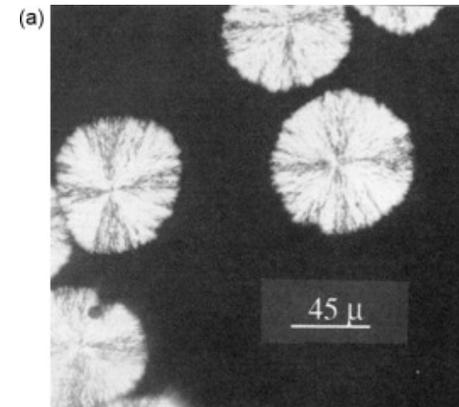
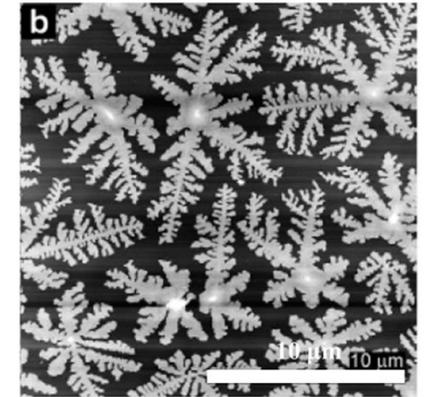
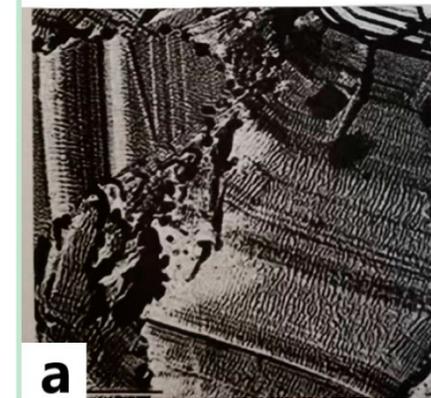


Ячейка обычно орторомбическая,
но бывают и другие



Сферулит - микроны

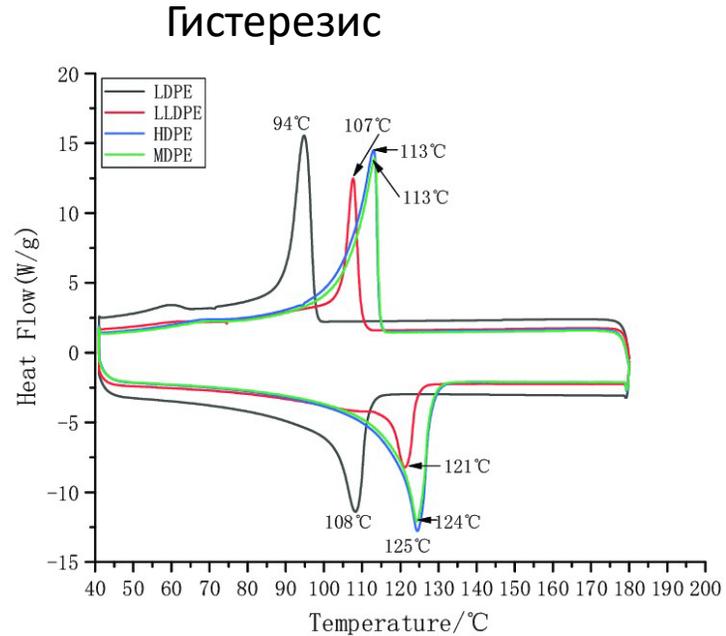
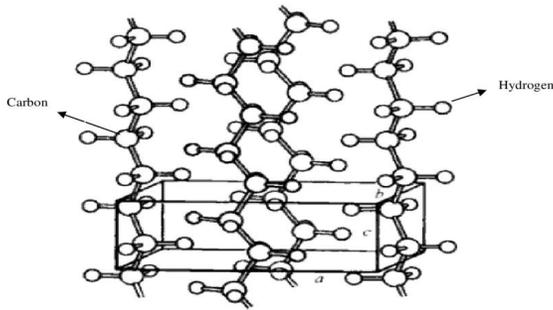
поликристалл



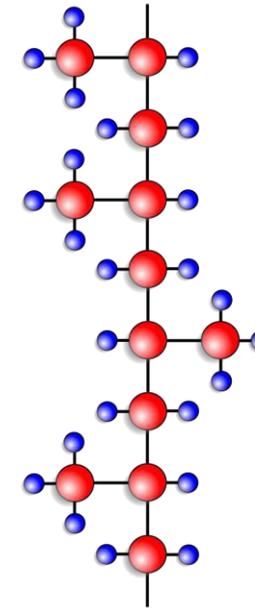
Очень разные пространственные и временные масштабы

Что влияет на кристаллизацию?

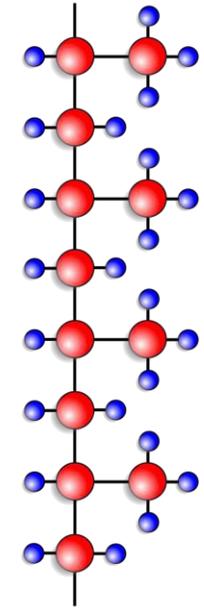
- Строение цепи.
- Топология (длина, ветвистость).
- **Подвижность-стеклование.**



Атактический



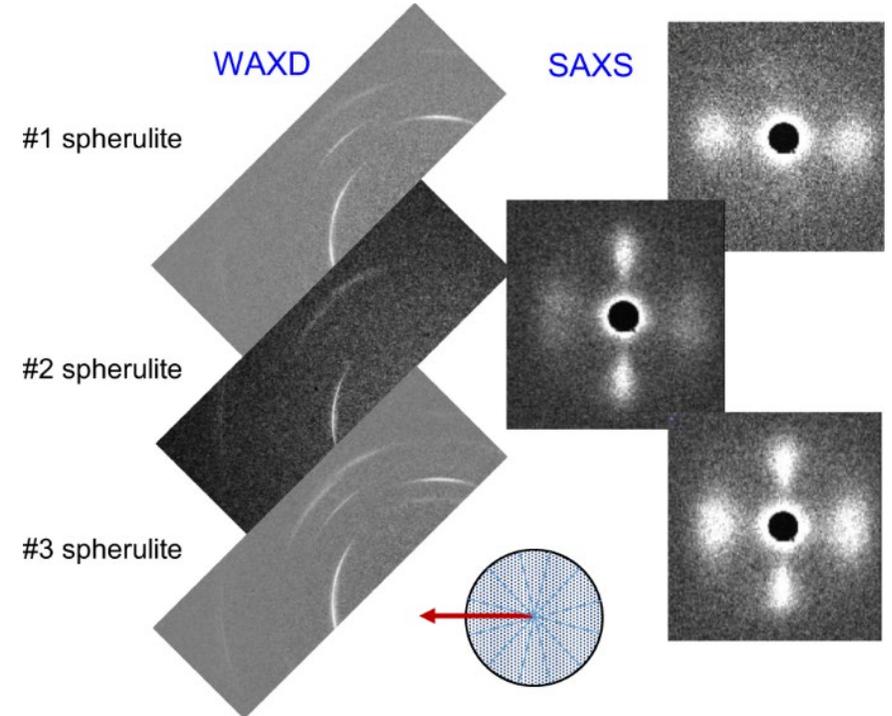
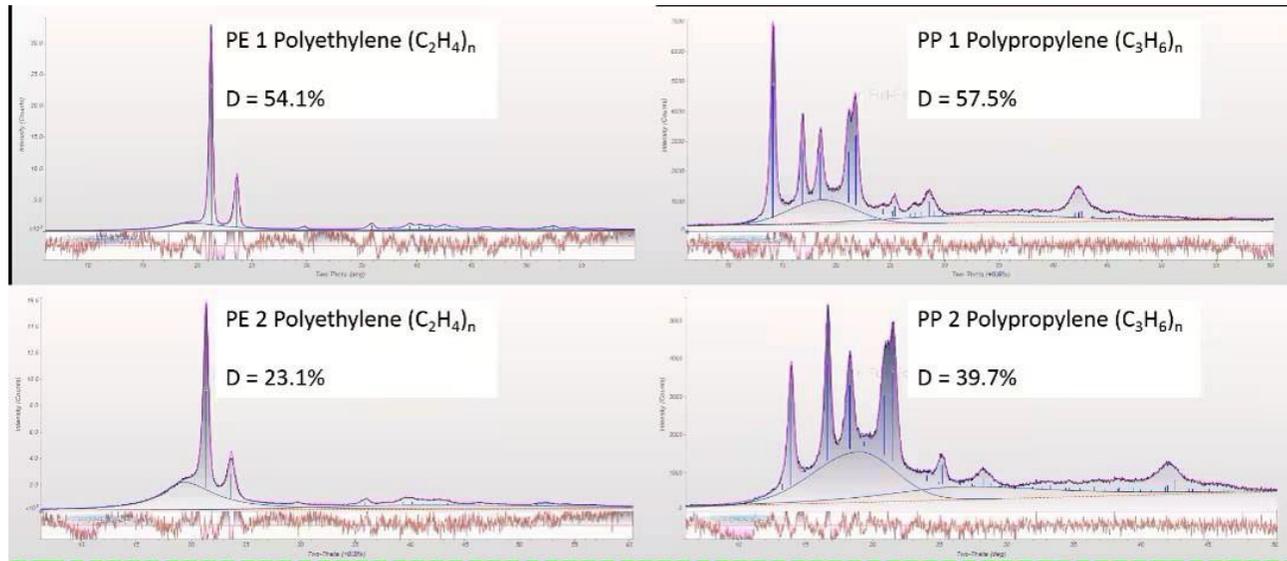
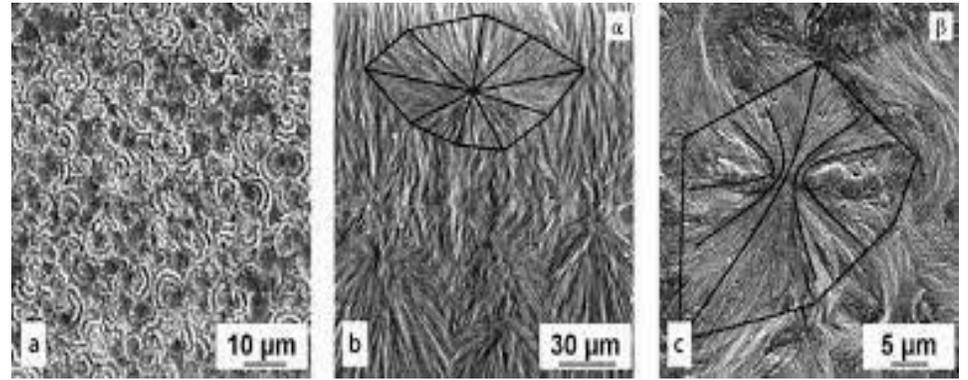
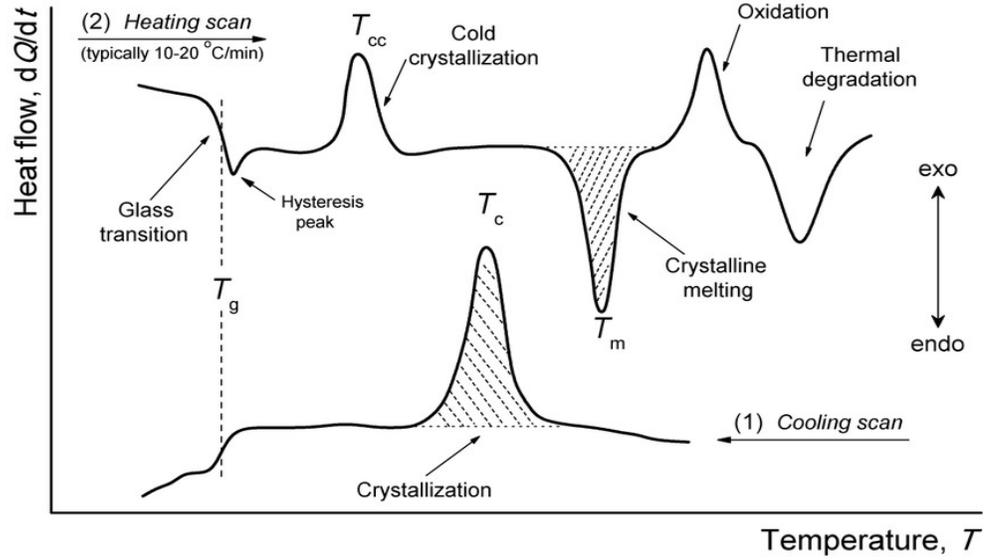
Изотактический



VS.

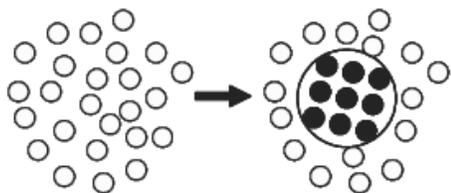
Полимер	Степень кристалличности, %	Плотность кристалла, ρ_c	Плотность аморфного, ρ_a
Полиамид (нейлон)	35–45	1.24	1.08
Полиэтилентерафталат (PET)	30–40	1.50	1.33
Политетрафторэтилен (PTFE)	60–80	2.35	2.00
Полипропилен (изотактический)	70–80	0.95	0.85
Полиэтилен линейный (HDPE)	70–80	1.0	0.85
Полиэтилен разветвленный (LDPE)	45–55	1.0	0.85

Методы исследования кристалличности: DSC, WAX, SAXS, NMR, микроскопия.

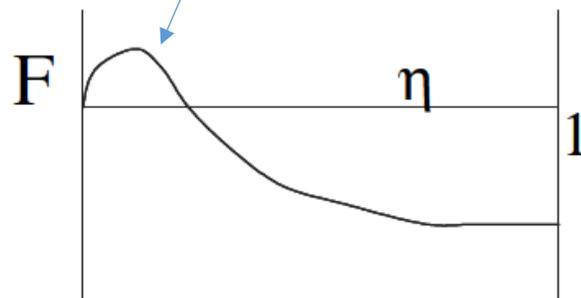


Ключевые различия с классическими кристаллами

Низкомолекулярные вещества

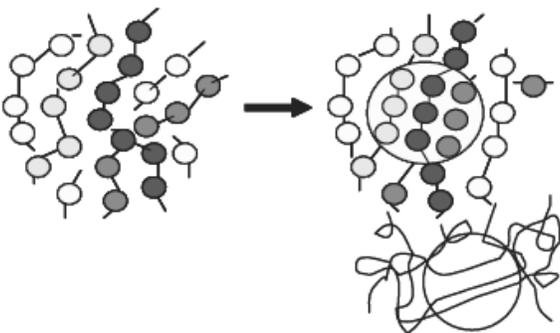


Барьер первичной нуклеации

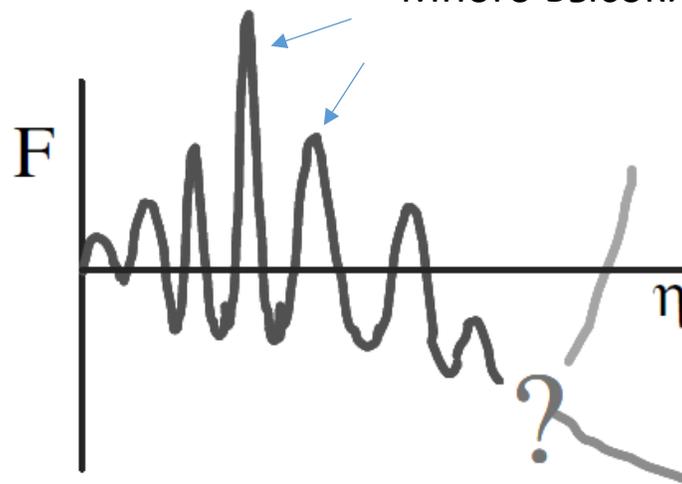


Минимум свободной энергии соответствует монокристаллу

Полимеры



Много высоких барьеров



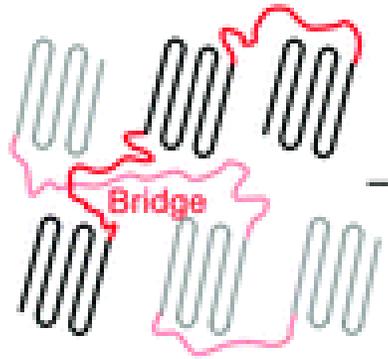
Непонятно чему соответствует минимум свободной энергии

Сильно фрустрированная система

Почему ламель не занимает весь объем?

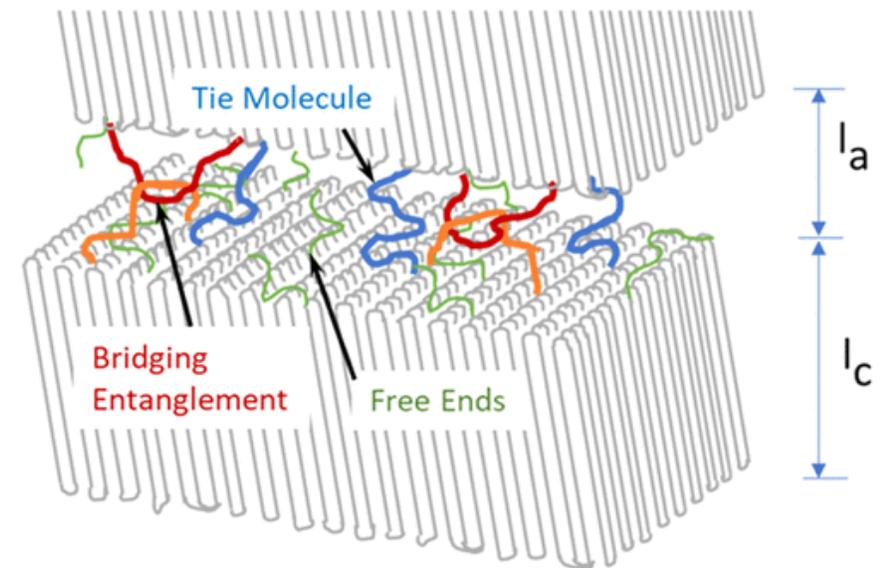
- 1) Это кинетически недостижимо. Клубки большие и переплетенные.
- 2) Это термодинамически невыгодно. Мешает конформационная энтропия.

Одна цепочка входит одновременно во много ламелей.



На больших масштабах конформация длинных молекул остаются Гауссовыми (теорема Флори).

Дефекты и зацепления концентрируются между ламеллями.

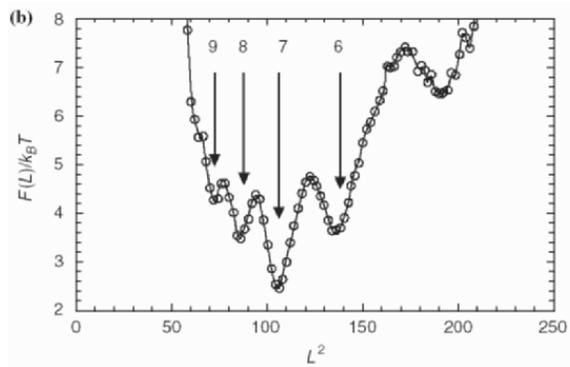


- Настоящий кристалл недостижим, всегда формируется неравновесное полукристаллическое состояние.
- Всегда есть большой гистерезис между плавлением и кристаллизацией, процесс растянут во времени.
- При этом до сих пор нет общепризнанной микроскопической теории кристаллизации в полимерах.

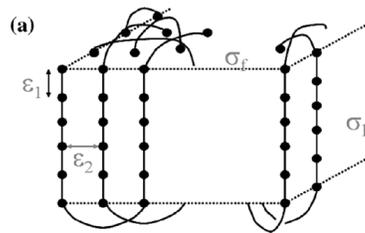
Термодинамика

Можно теоретически рассчитать и смоделировать равновесный размер ламели для одиночной цепочки. Этот размер оказывается конечным, но на 2 порядка меньше наблюдаемых величин!

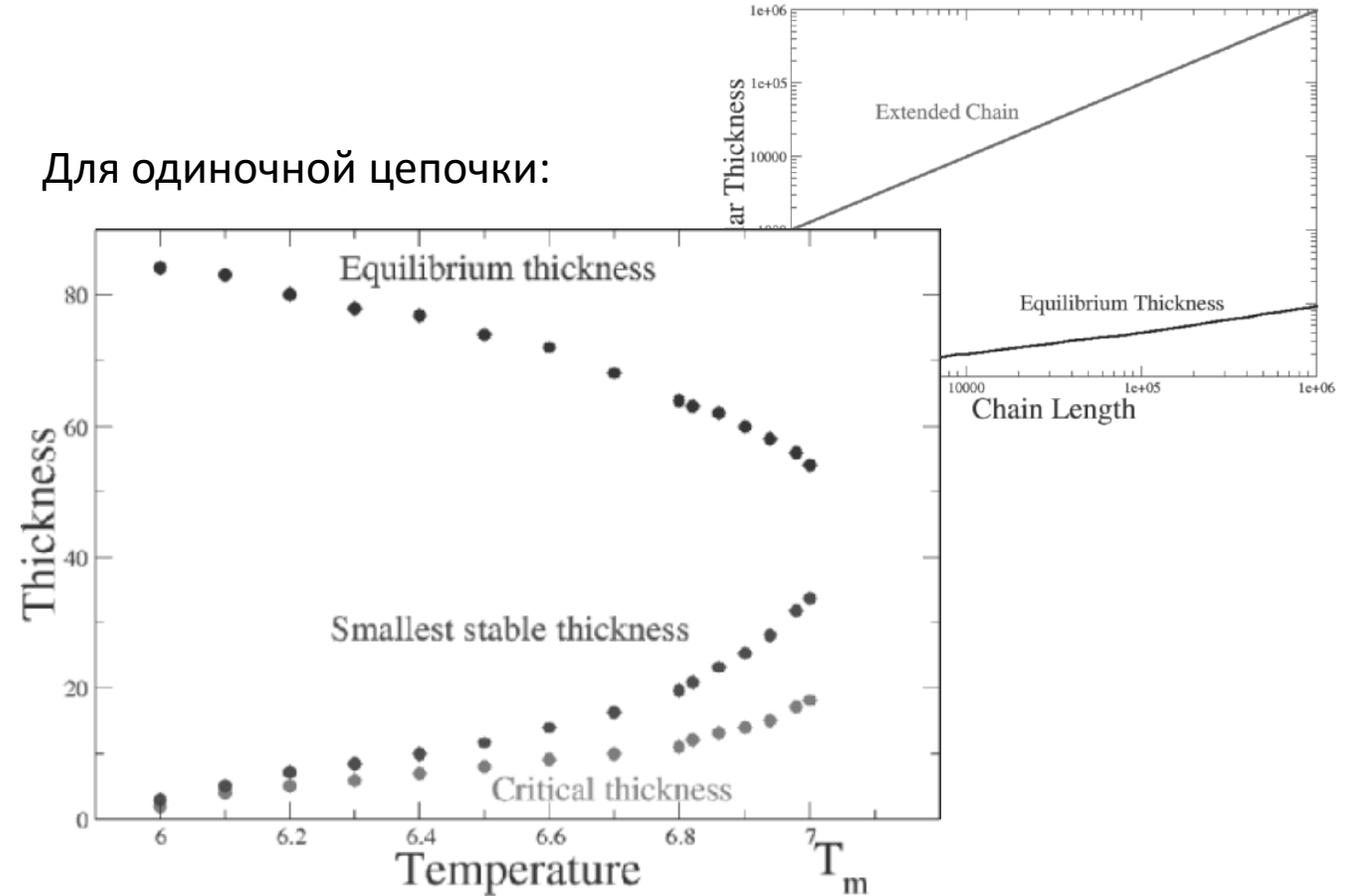
Энергетический вклад от соотношения поверхности и объема ламели



Комбинаторный вклад от расстановки выходов и заходов в ламель.



Для одиночной цепочки:



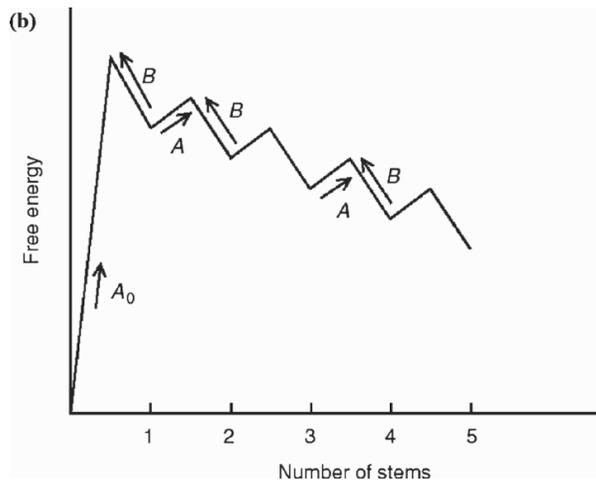
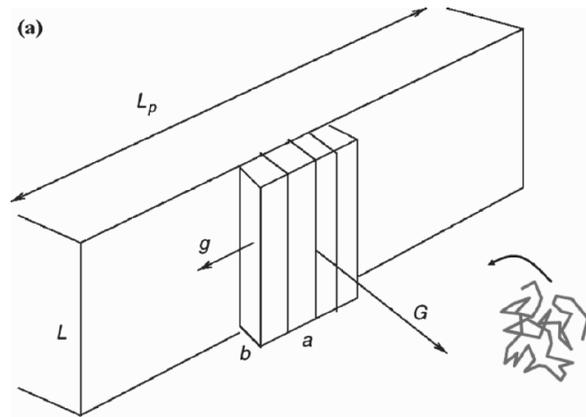
Что мешает системе прийти к термодинамическому равновесию?

Кинетика: медленная динамика и высокие барьеры.

Кинетические аспекты

Модель Лаурица-Хоффмана (1960)

Феноменологическая теория, построена по аналогии с классической кристаллизацией, долгое время считалась доминирующей. Lauritzen, J.; Hoffman, J.D. J. Res. Natl. Bur. Stand. A **1960**, 64, 73.

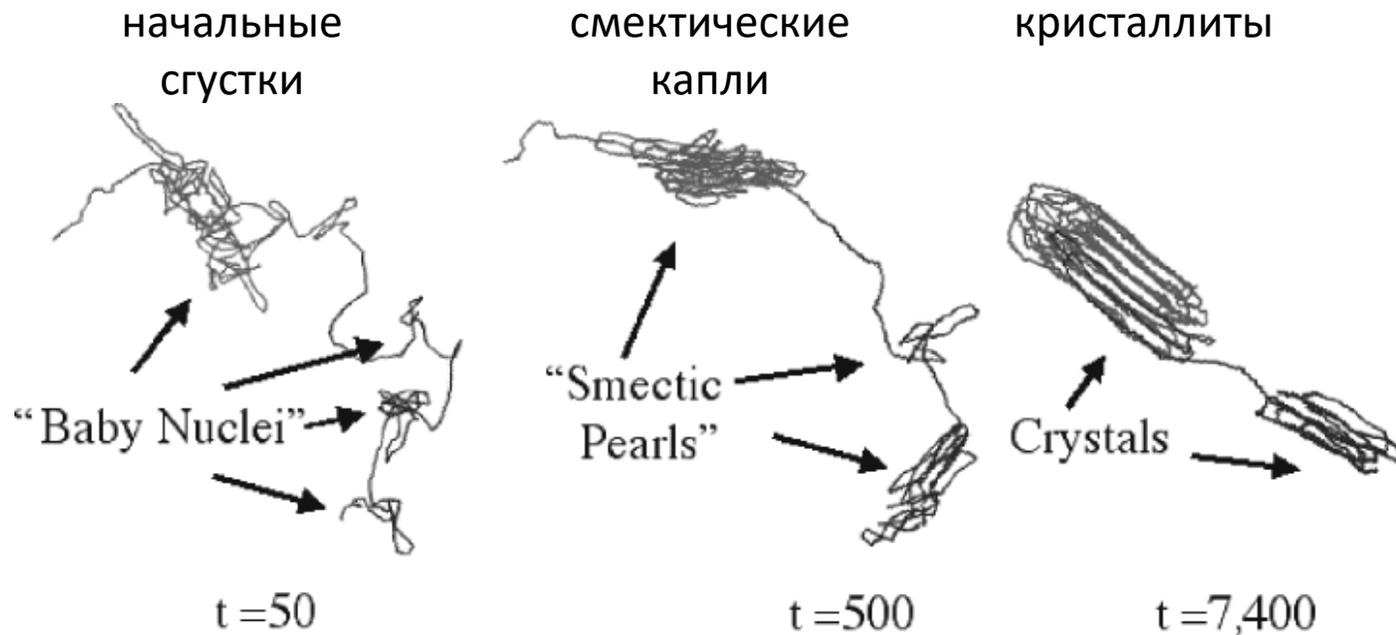


Основные (неверные) положения:

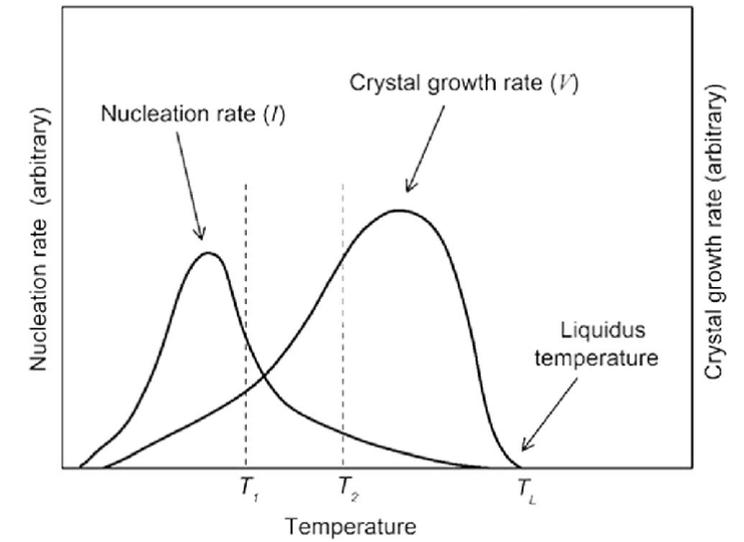
- Критический зародыш уже существует, с гладкой стабильной поверхностью.
- Толщина ламели остается неизменной по мере роста кристалличности.
- Цепочка целиком последовательно осаждается на поверхность, следующая цепочка может осаждаться только после этого, не смешиваясь с предыдущей.
- Никак не учитываются зацепления и выдергивание сегментов из других кристалитов

Нуклеация

3 последовательных этапа:



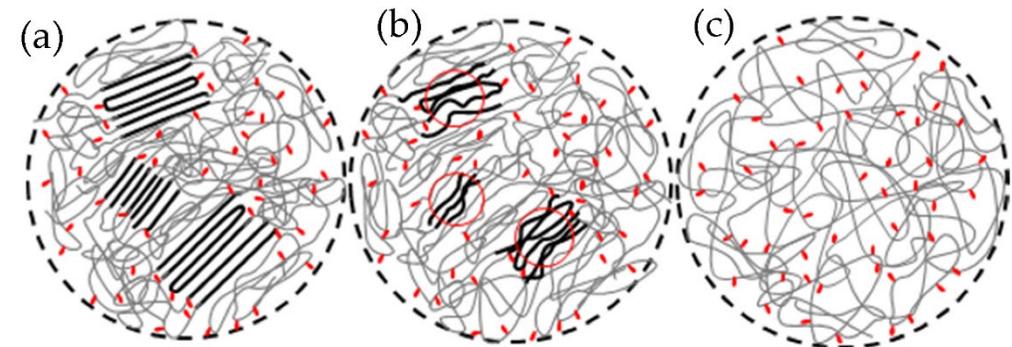
Скорость нуклеации зависит от переохлаждения



И от конформационного состояния:
в неравновесных системах нуклеация
может идти намного быстрее

Обычно именно нуклеация является наиболее медленным процессом.

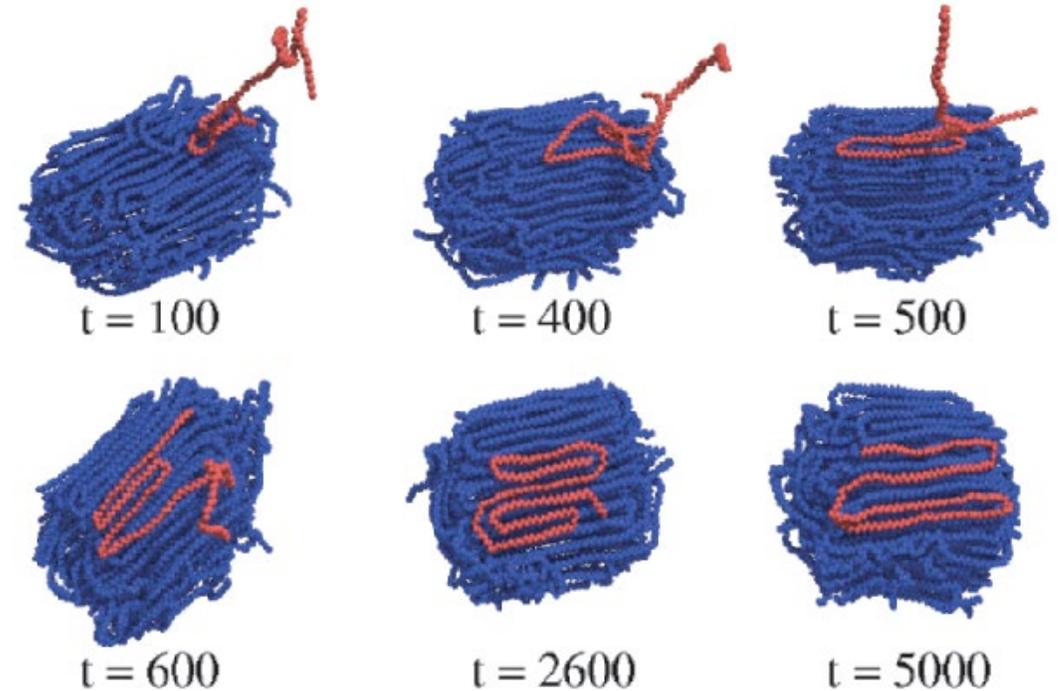
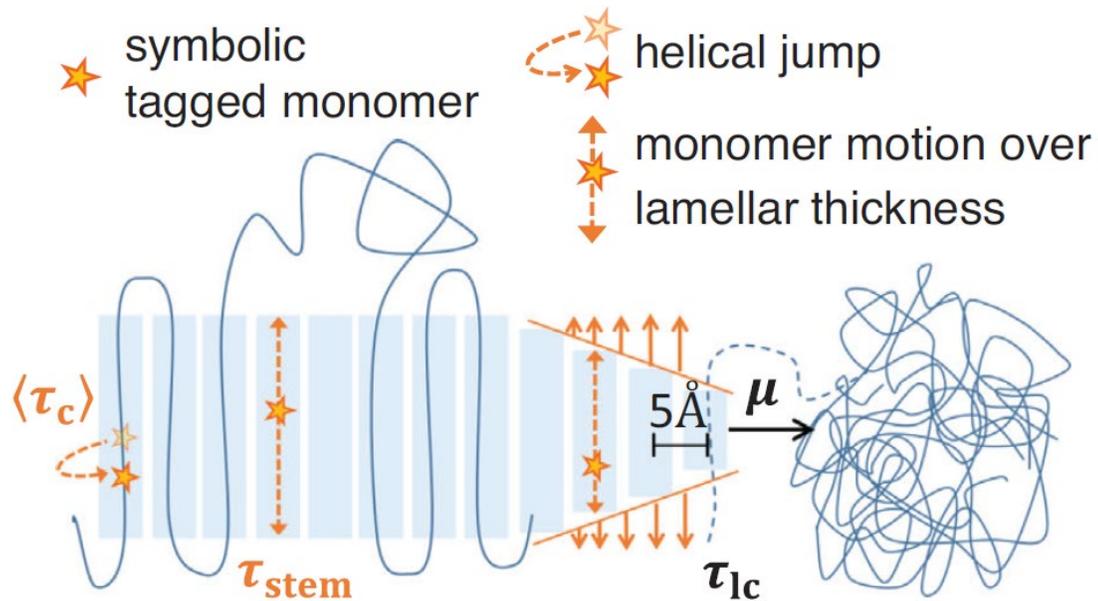
При этом толщина ламелей почти не зависит от скорости нуклеации, только латеральные размеры.



Современные представления

Одновременно:

- Постепенное присоединение сегментов к фронту кристаллита
- Увеличение толщины ламели за счет вытягивания сегментов из аморфной фазы



M. Schulz, M. Schäfer, K. Saalwächter, T. Thurn-Albrecht,
Nat. Commun. **2022**, *13*, 119

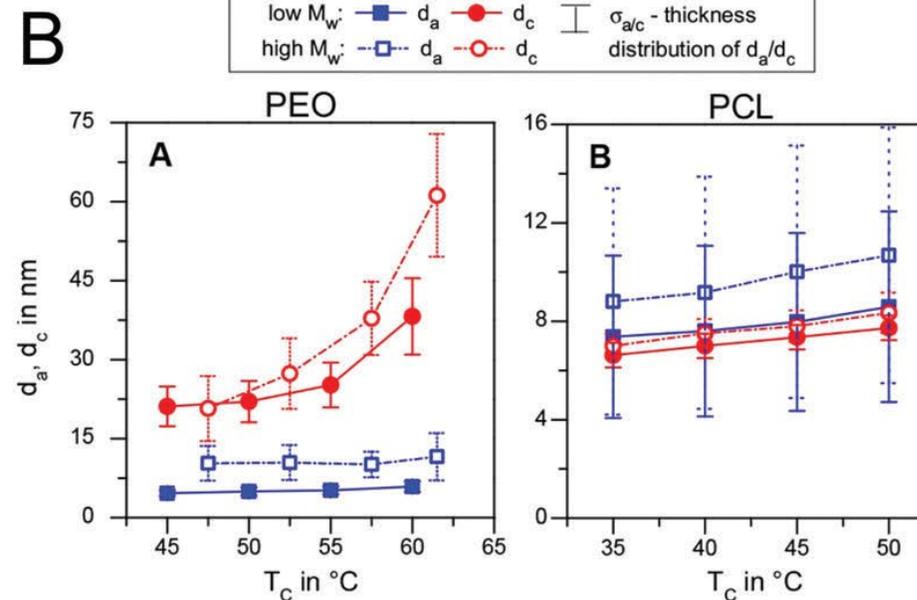
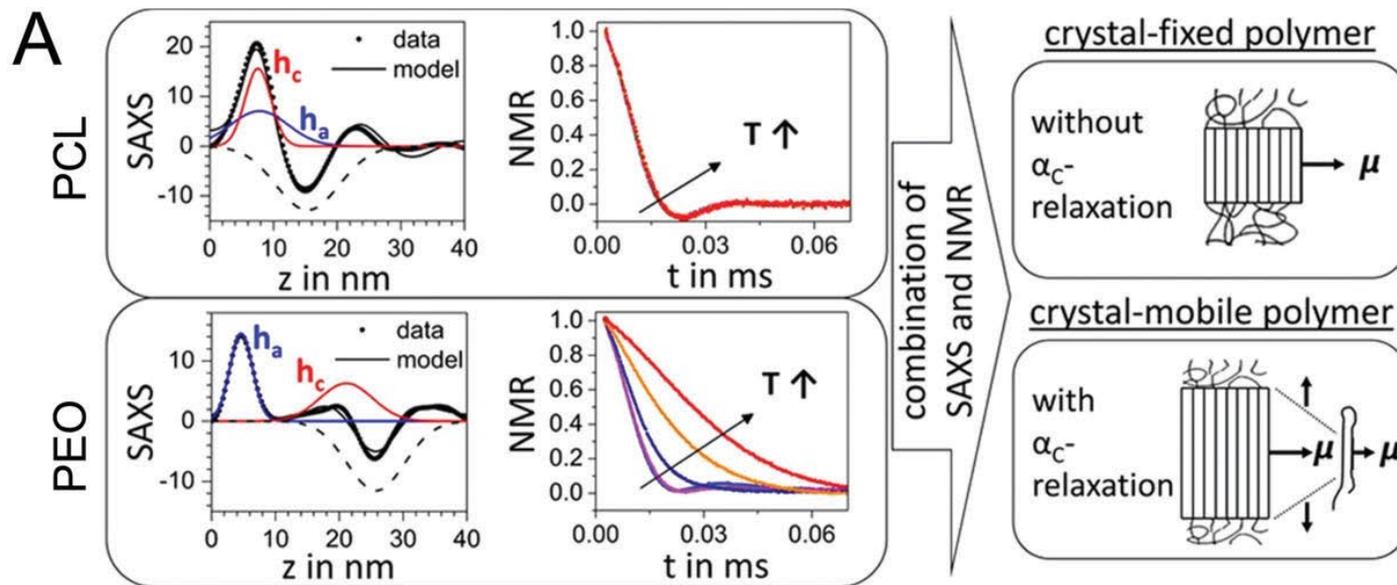
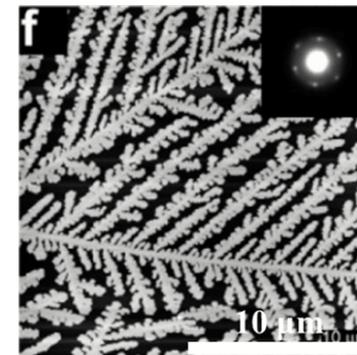
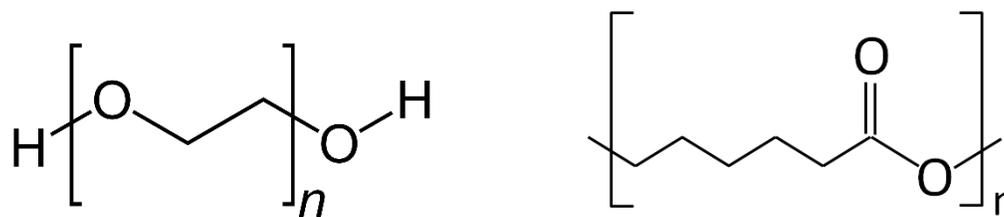
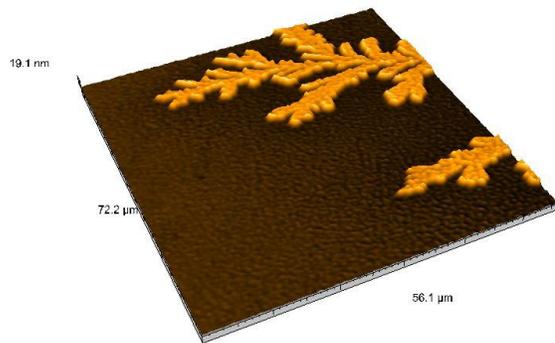
M. Muthukumar, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **361**,
539 (2003)

У многих полимеров есть подвижность внутри ламели, «crystal-mobile polymer», она приводит к росту толщины ламели и влияет на латеральный рост. Одновременно это способствует пластичности.

Примеры:

PCL = поликапролактон

PEO = полиэтиленоксид = полиэтиленгликоль = полиоксиэтилен



Получение монокристаллов

В некоторых специальных случаях

Короткие цепи:

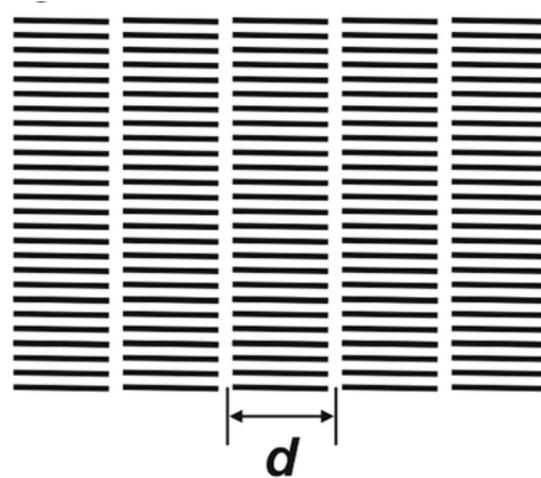
- Линейные алканы $C_{100}-C_{200}$
- Высокие давления

Из раствора:

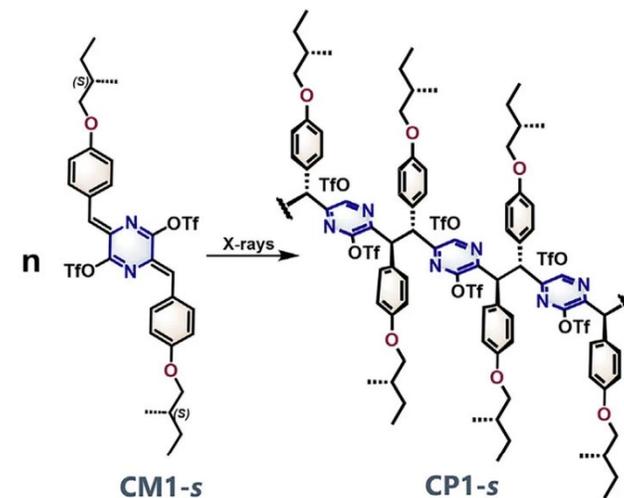
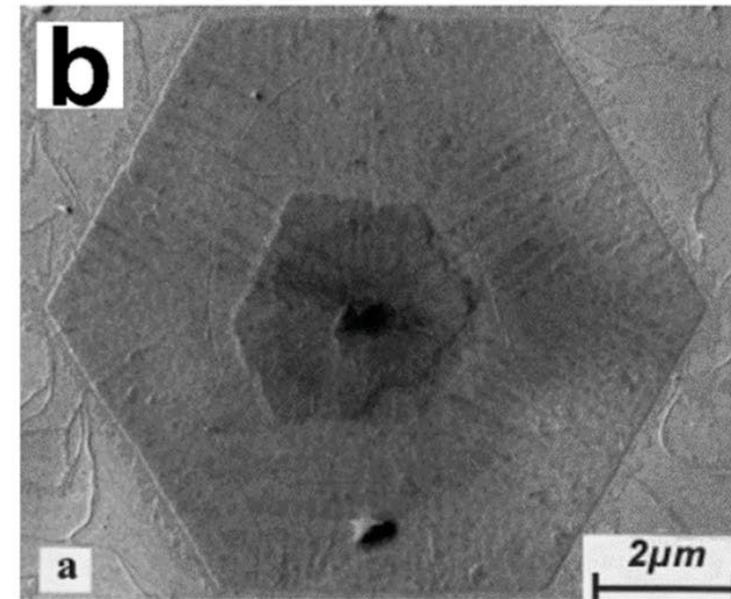
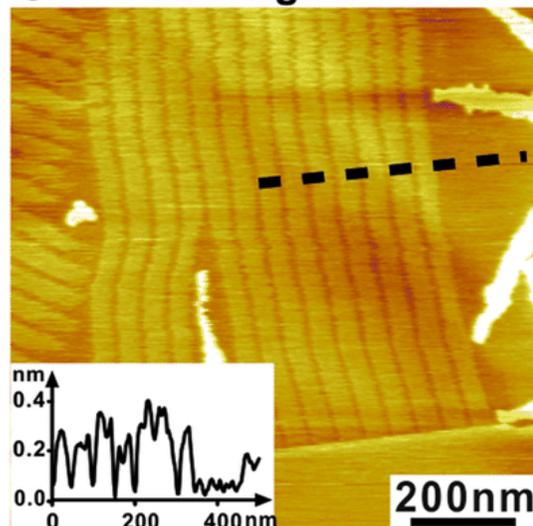
- Очень маленькие концентрации полимера
- Очень тонкие пленки (толщиной 1 ламели)
- Небольшое переохлаждение

Топохимические реакции:

- Твердофазный синтез
- Полимеризация после кристаллизации
- Под воздействием излучения



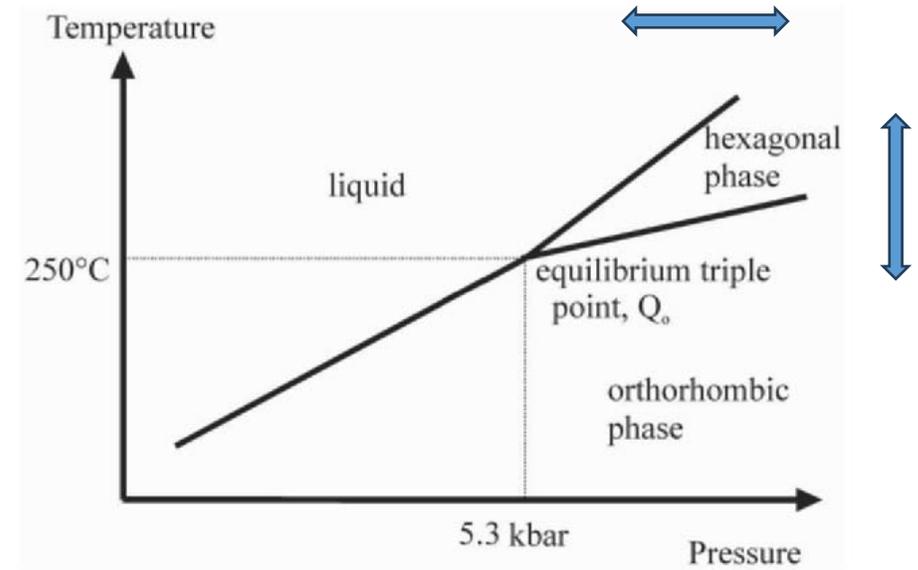
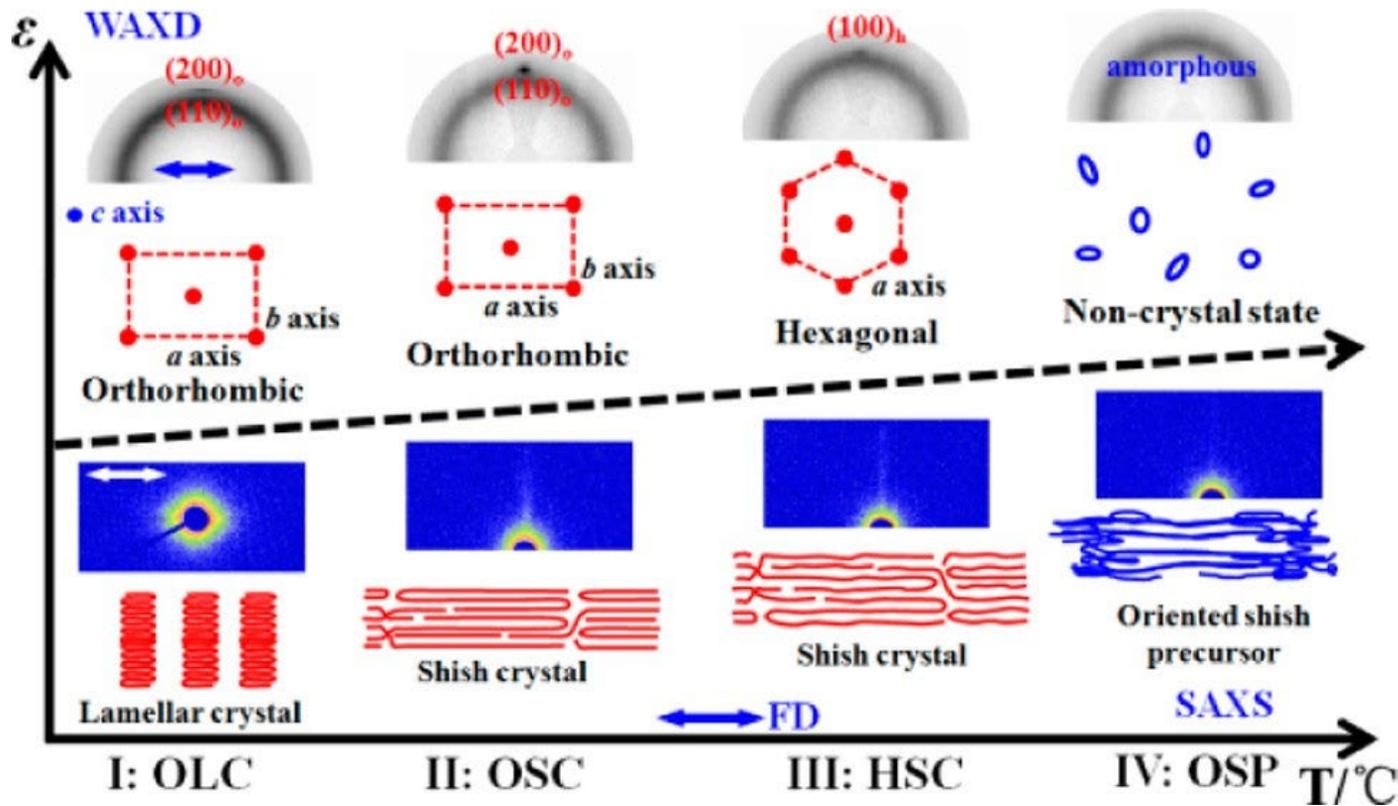
e height



Смена типа решетки

- Под влиянием
- Температуры
 - Давления
 - Деформации

Возможен переход от орторомбической в гексагональную

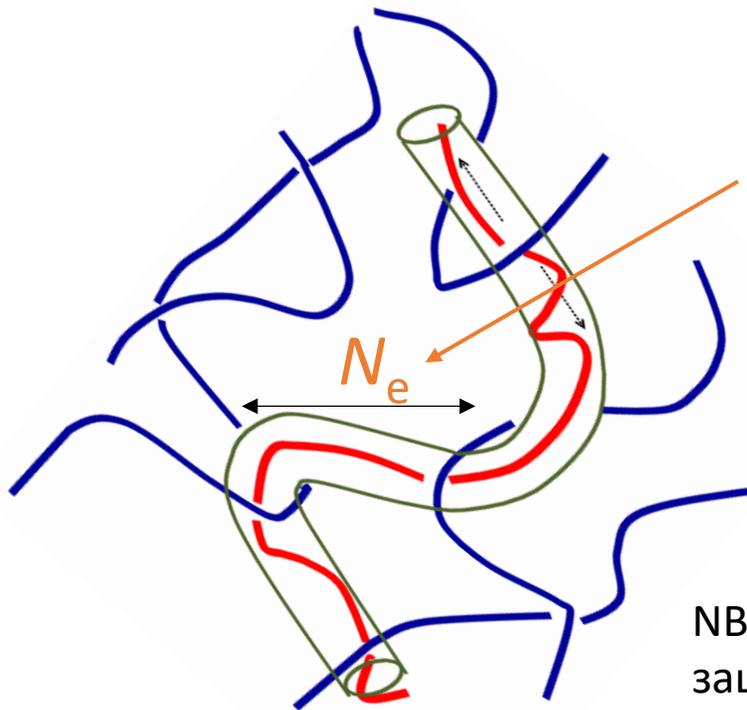


Иногда цепочки могут даже «прокручиваться» вокруг своей оси, это состояние называют фазой «ротатора»

Аналог ЖК-упорядочения, переходное состояние между истинным кристаллом и аморфной фазой.

Неуловимые зацепления

Они не зафиксированы в пространстве и времени, не обладают особенностями структуры, это топологическое свойство материала!

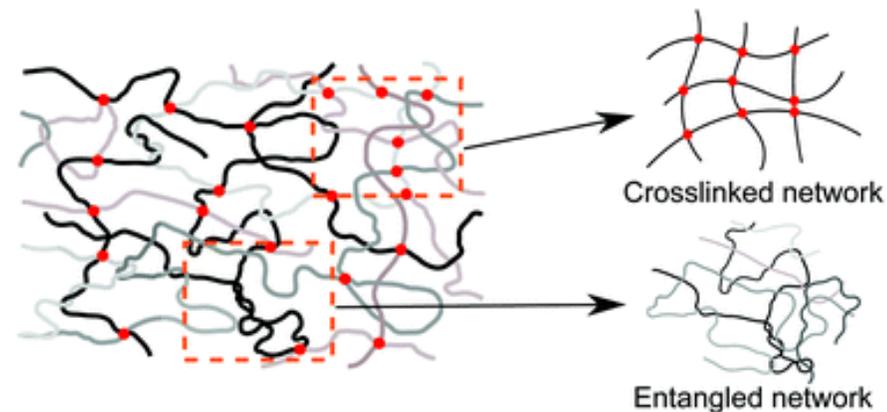


N_e - «длина зацеплений»
Типичные значения 50-100 звеньев.

Релаксация
«рептациями»

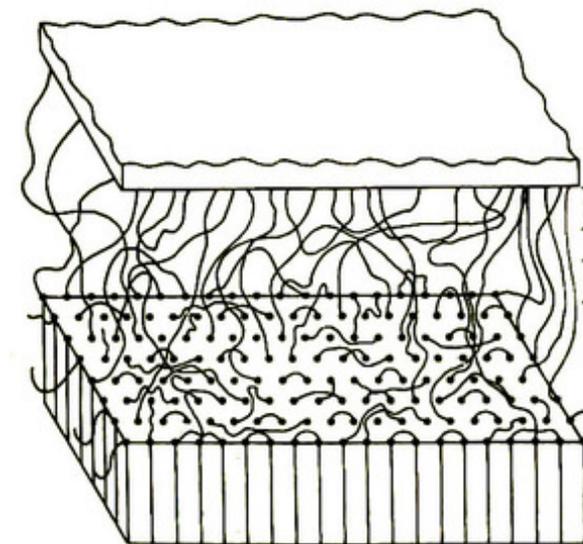
$$\tau^* \sim \frac{N^3}{N_e^2}$$

NB: Большая часть зацеплений формируется еще на этапе синтеза!



На малых временах зацепления действуют аналогично химическим сшивкам

Все зацепления собираются здесь

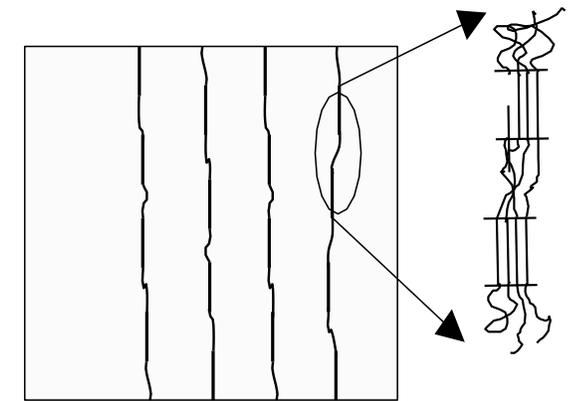
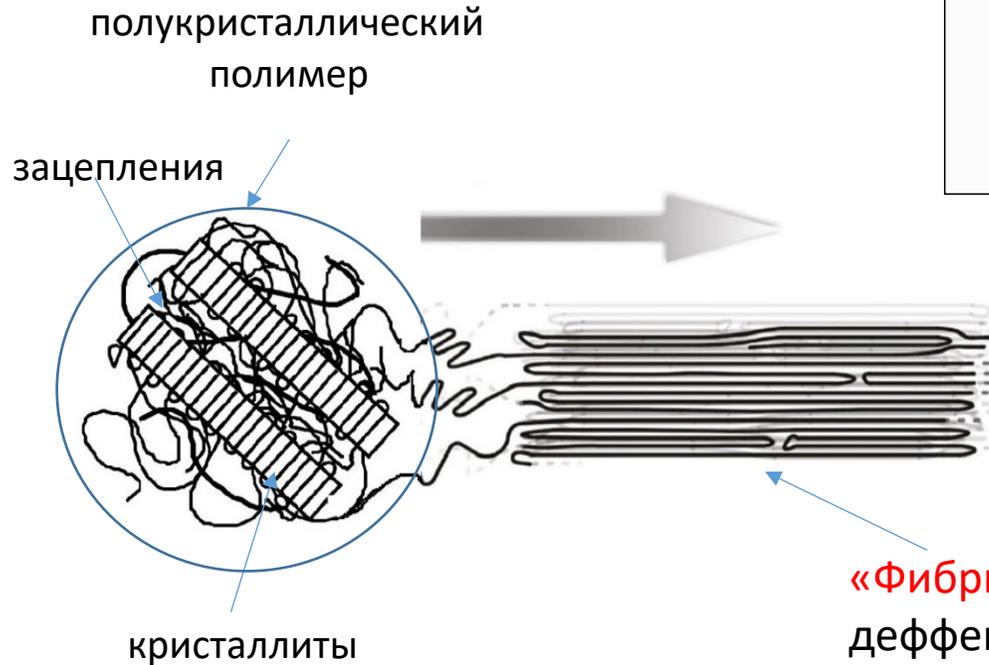
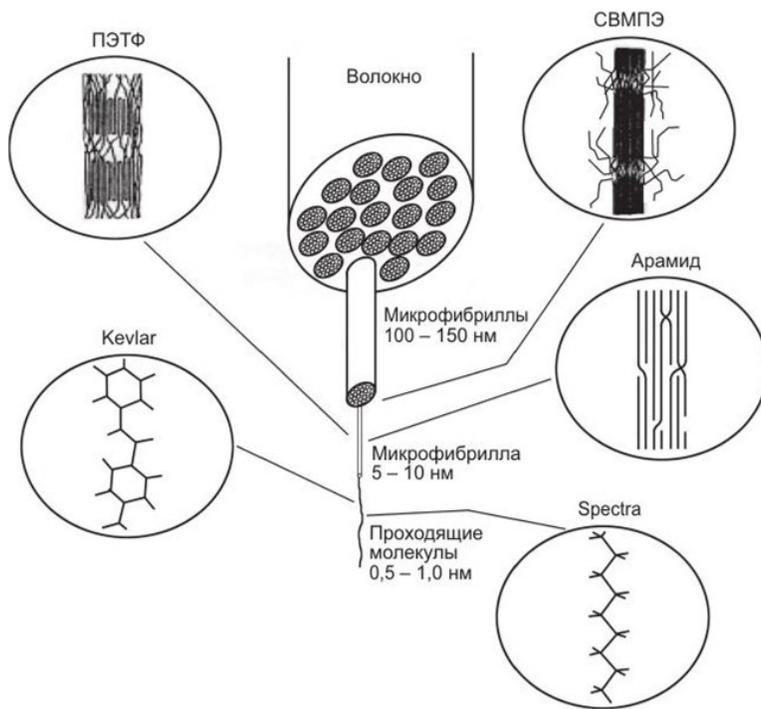


Распутать зацепления по ходу кристаллизации для длинных цепей невозможно, зацепления выдавливаются в аморфное пространство между кристаллитами.

Именно зацепления в основном ограничивают рост толщины ламелей!

Деформационно-индуцированная кристаллизация.

deformation induced crystallization



Любое полимерное волокно – ориентационно-упорядоченная система.

Преобразование случайно ориентированных «ламелл» в «фибриллы» вдоль оси деформации

Чем выше степень вытяжки – тем выше ориентация, а значит и механические свойства волокна.

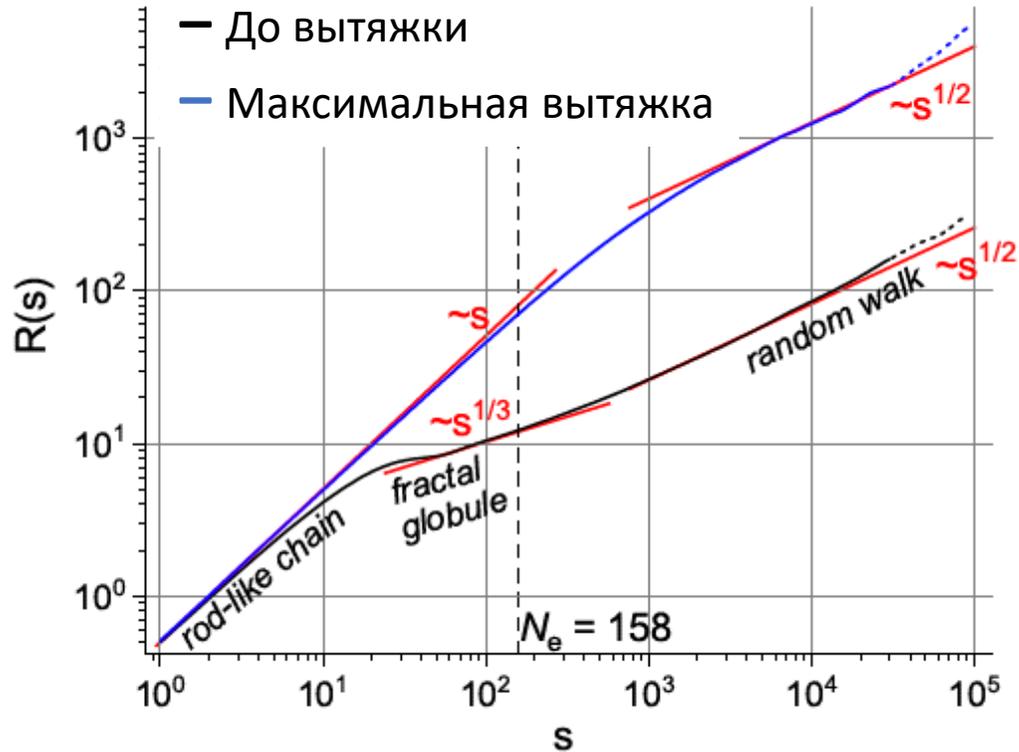
Конформационный анализ

$R(s)$ – расстояние в пространстве от расстояния вдоль по цепи

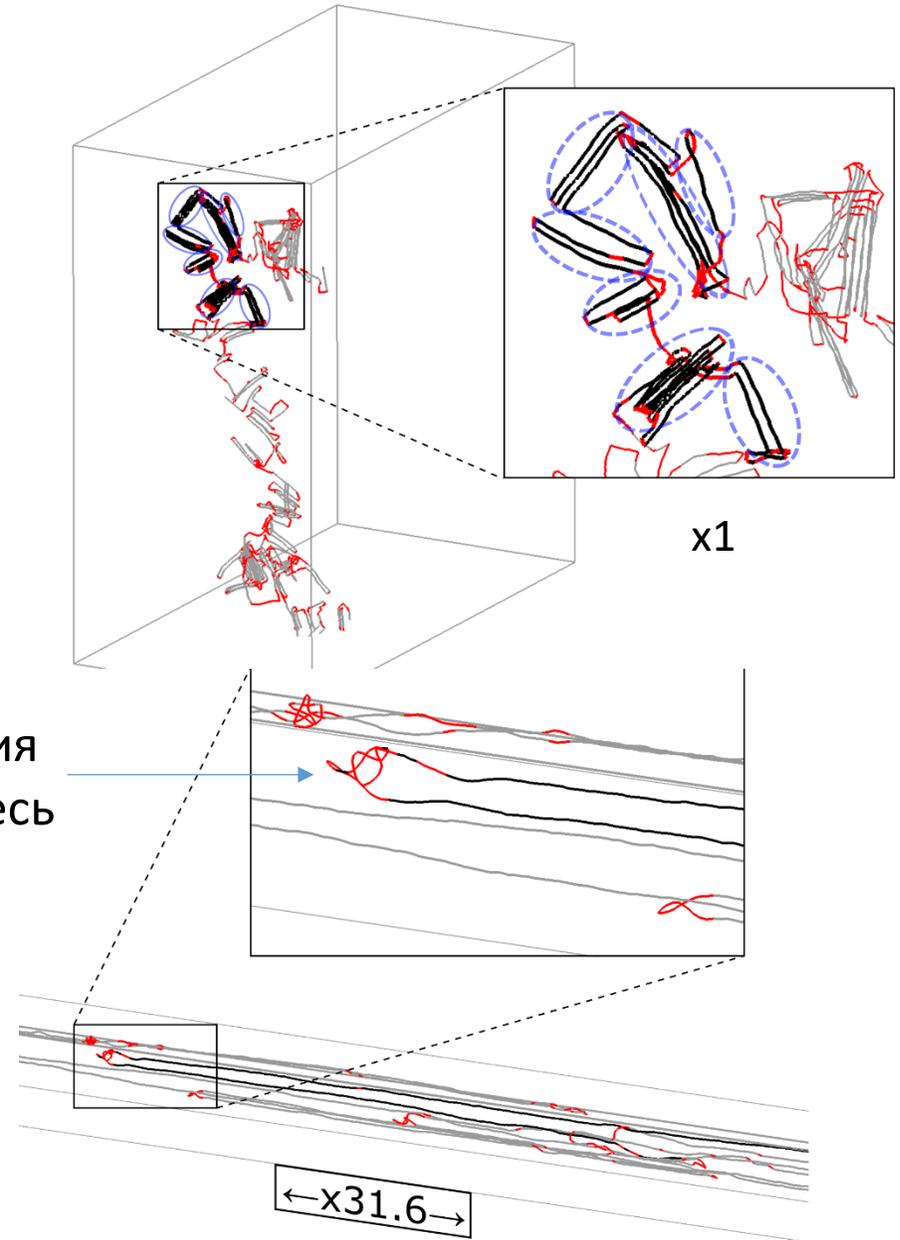
$R = s^1$ – вытянутая конформация

$R = s^{0.5}$ – случайные блуждания

$R = s^{0.33}$ – складчатая глобула

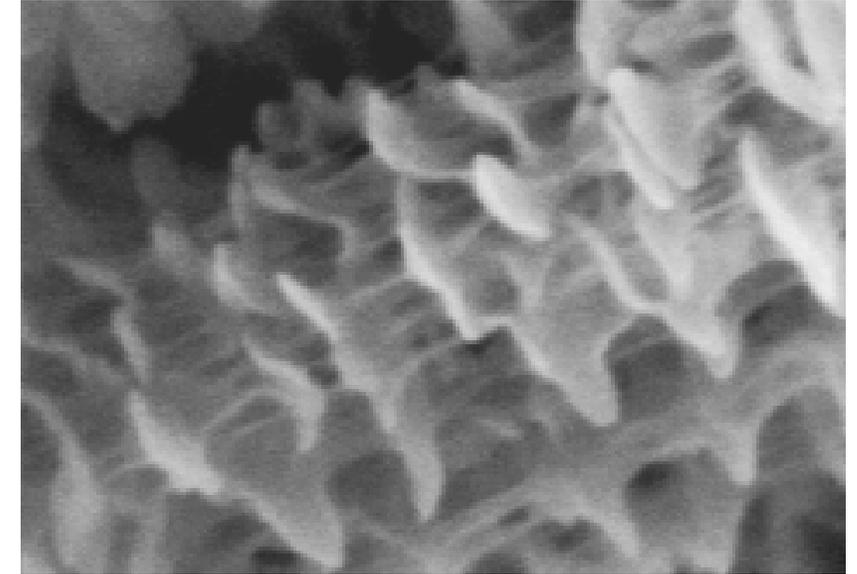
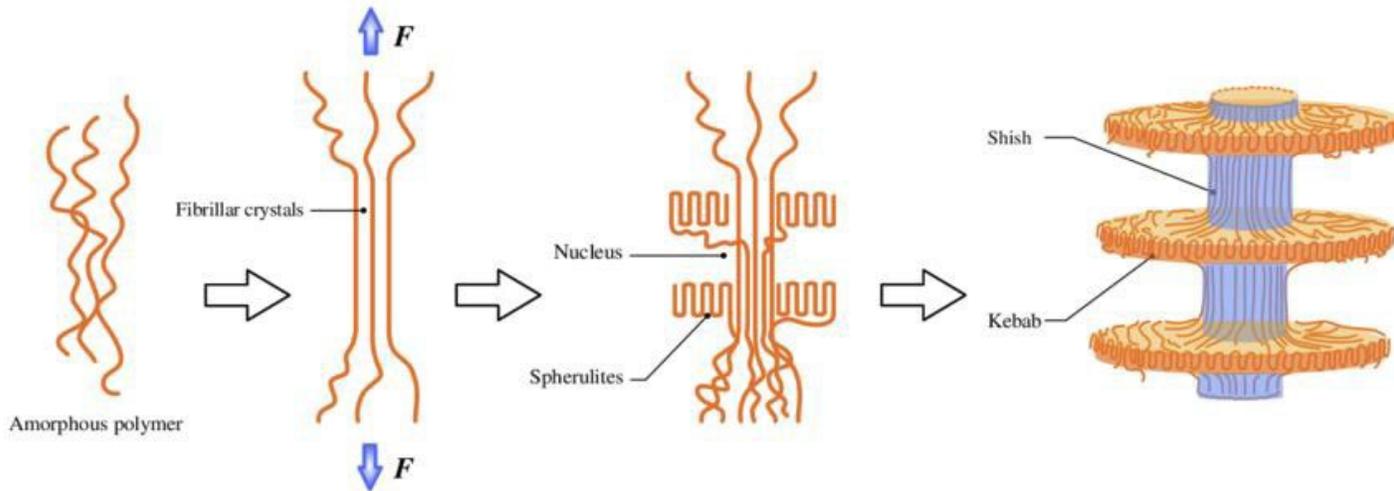


Все зацепления
собрались здесь



Как управлять зацеплениями? Уменьшить концентрацию полимера.

При вытяжки из горячего раствора получается «шашлык» (shish-kebab)

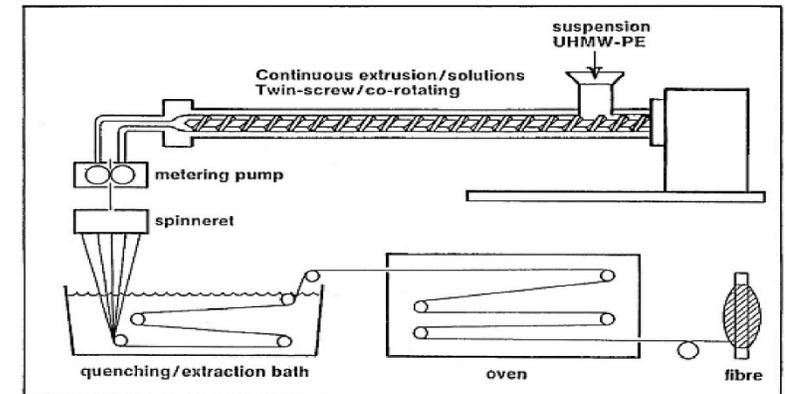


СВМПЭ (УНМВРЕ) – уникальные удельные характеристики:

100 грамм, 10 тонн
рабочая нагрузка

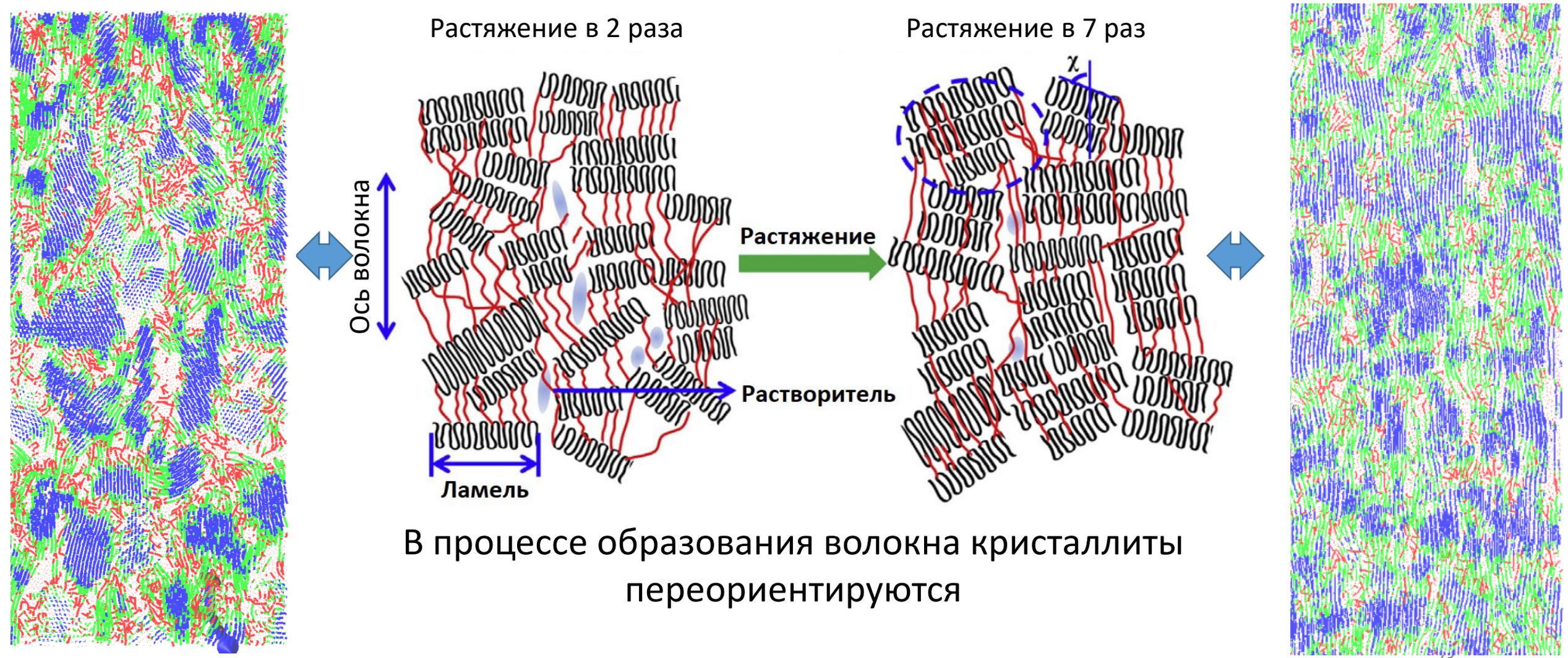


500 грамм, 3 тонны
рабочая нагрузка



Микроскопическая картина

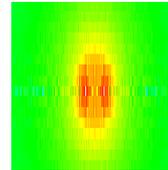
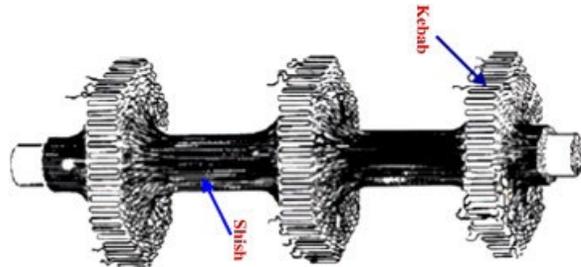
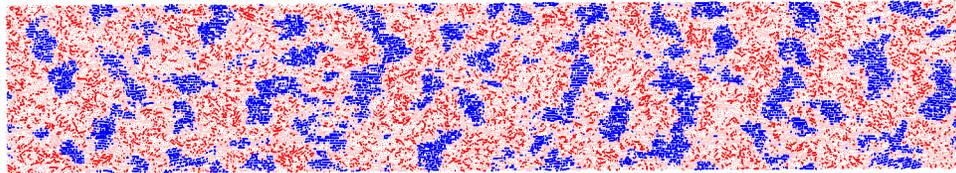
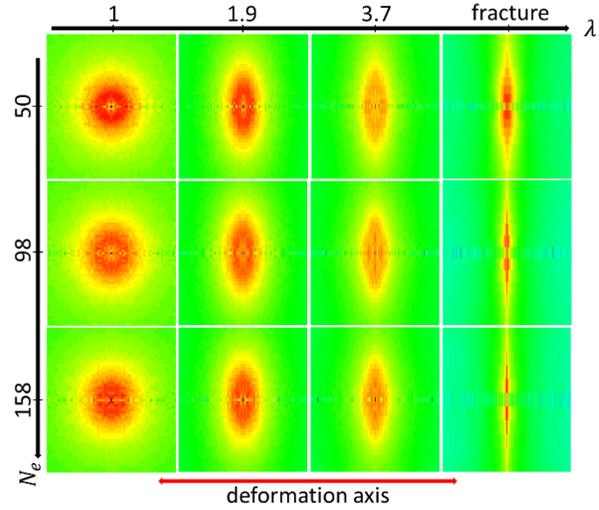
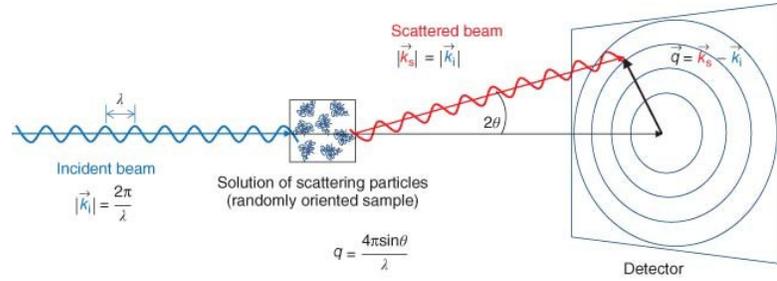
Образование ламелей поперек оси деформации при малых деформациях в расплаве



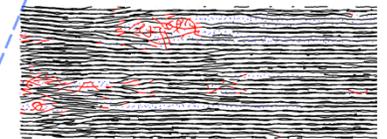
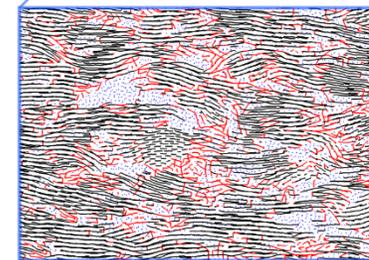
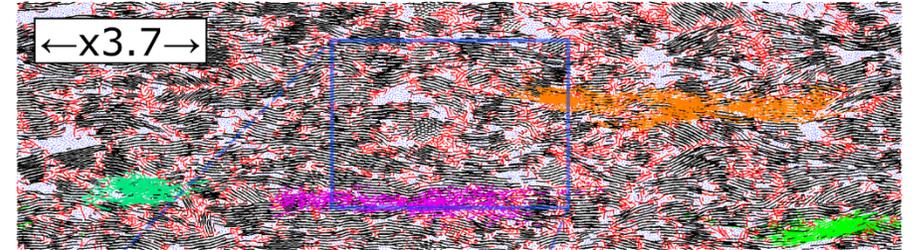
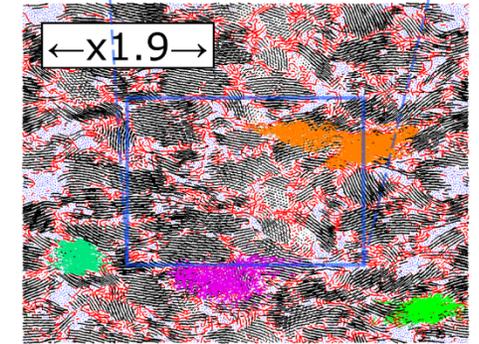
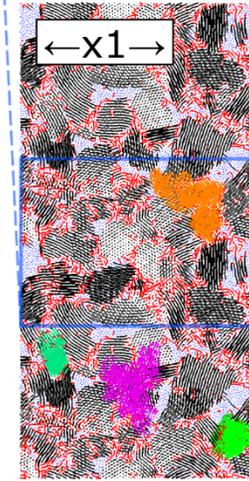
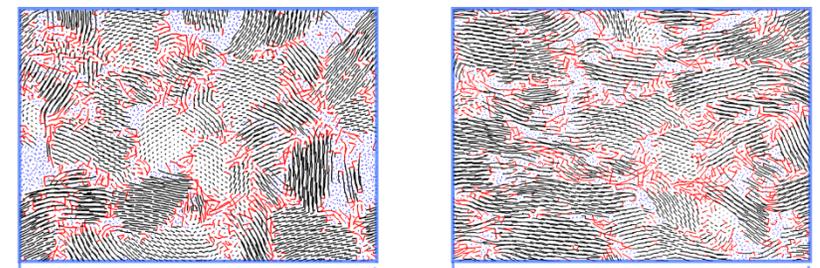
В процессе образования волокна кристаллиты переориентируются

Микроскопическая картина

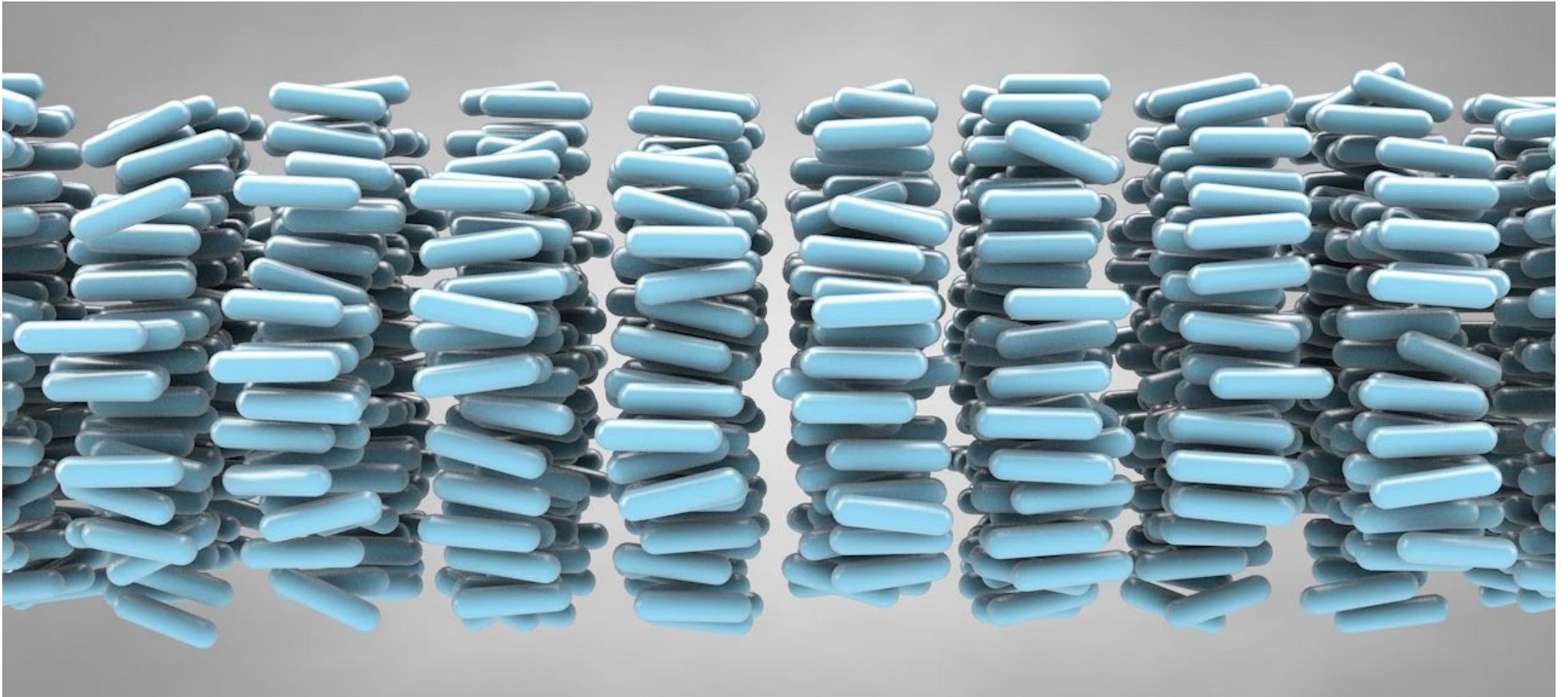
Неафинная деформация кристаллитов, афинная деформация только на больших масштабах



Структура shish-kebab наблюдается также в расплаве при повышенных температурах



Что будет, если молекулы полимера не слишком длинные и все же сумеют полностью вытянуться?



Новое фазовое состояние! Жидкокристаллическое.

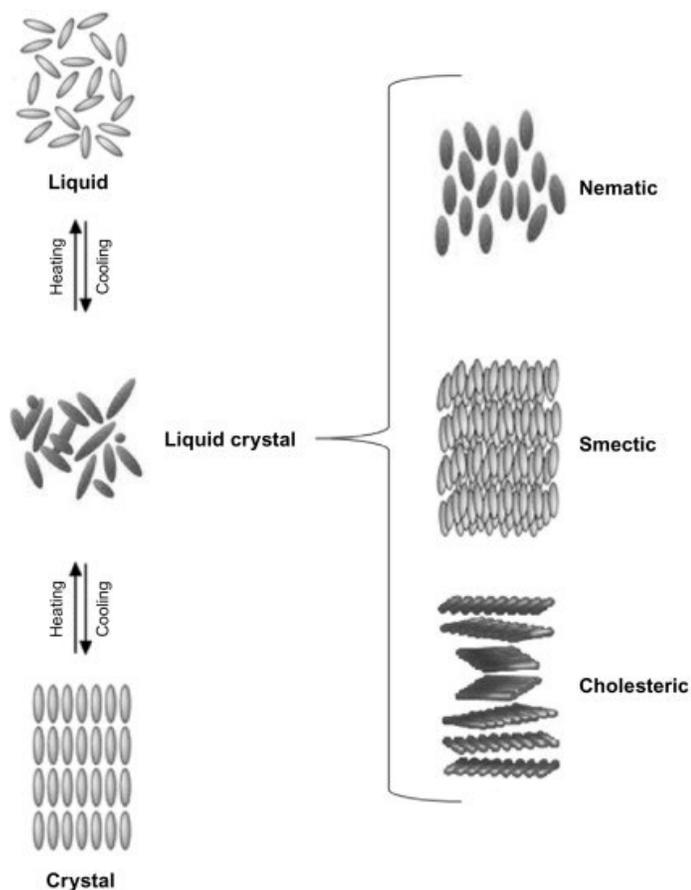
Между жидкостью и твердым телом появляется новая область с особой упорядоченностью:
жидкие кристаллы.

1888: Рейницнер обнаружил две точки плавления у кристалла холестерилбензоата

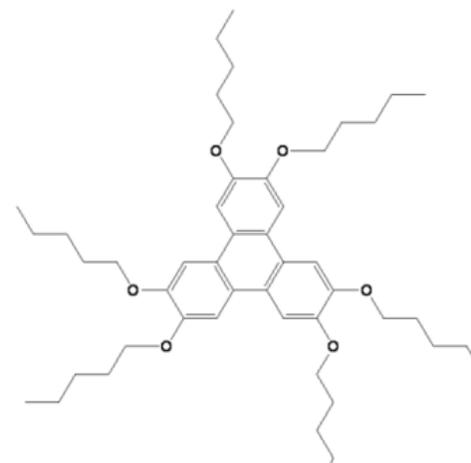
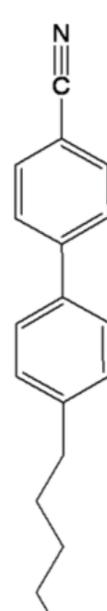
1904: Леман придумал название и подробно описал

1927: Фредерикс (СССР) обнаруживает формирование ЖК под действием поля

1960-е начало практического применения, 1991 год – Нобелевская премия (ДеЖен)



Характерные примеры молекул «мезогенов»



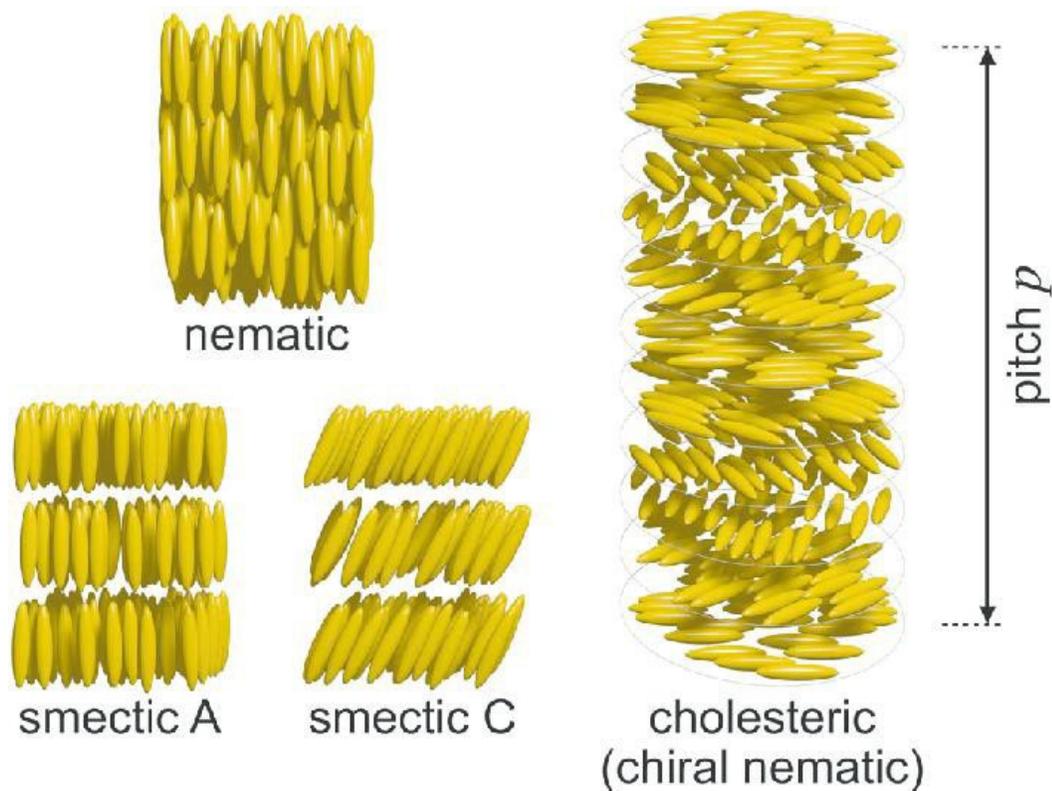
Жидкие кристаллы:

промежуточное состояние между жидкостью и кристаллом, разморожены некоторые степени свободы.

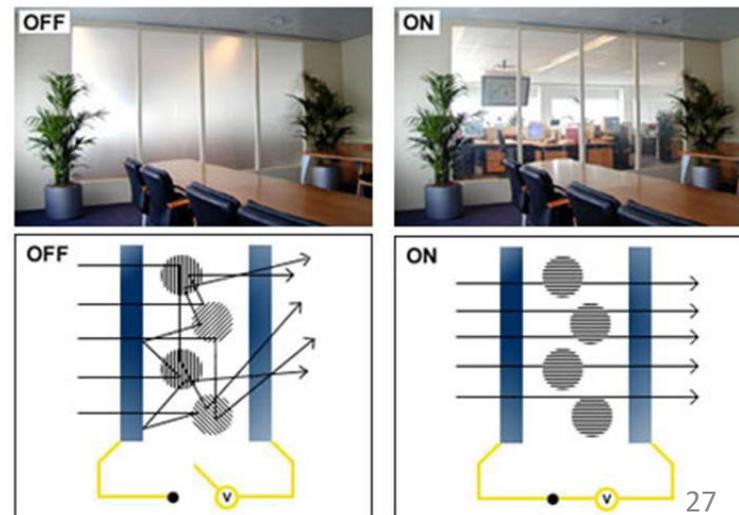
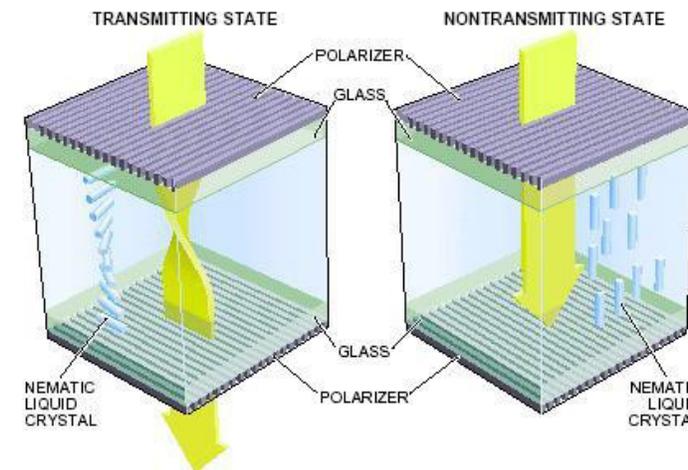
Термотропные – ориентация при изменении температуры.

Лиотропные – ориентация при изменении среды (растворителя).

Основные мезофазы: нематик, смектик, холестерик.



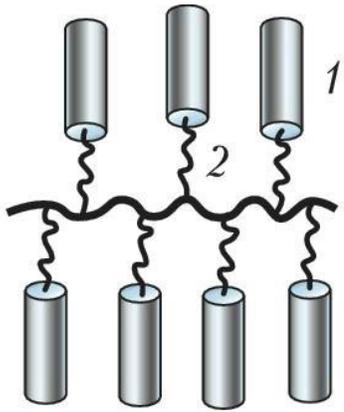
Приложения:



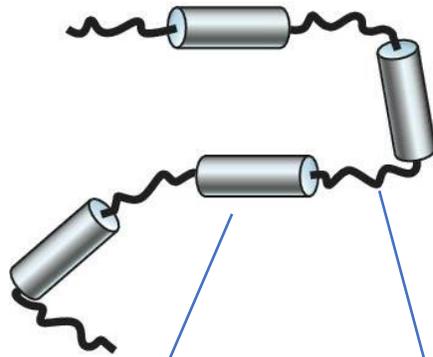
Жидкокристаллические полимеры – способные хотя бы частично переходить в ЖК состояние.

Основные виды:

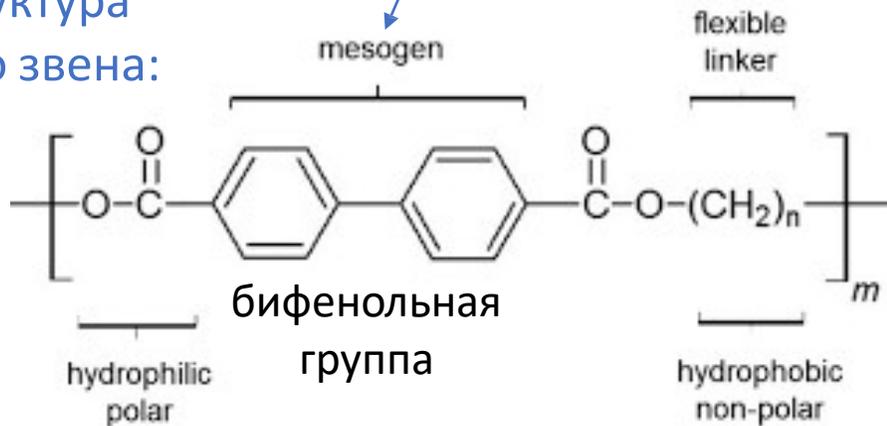
с боковыми ЖК-фрагментами



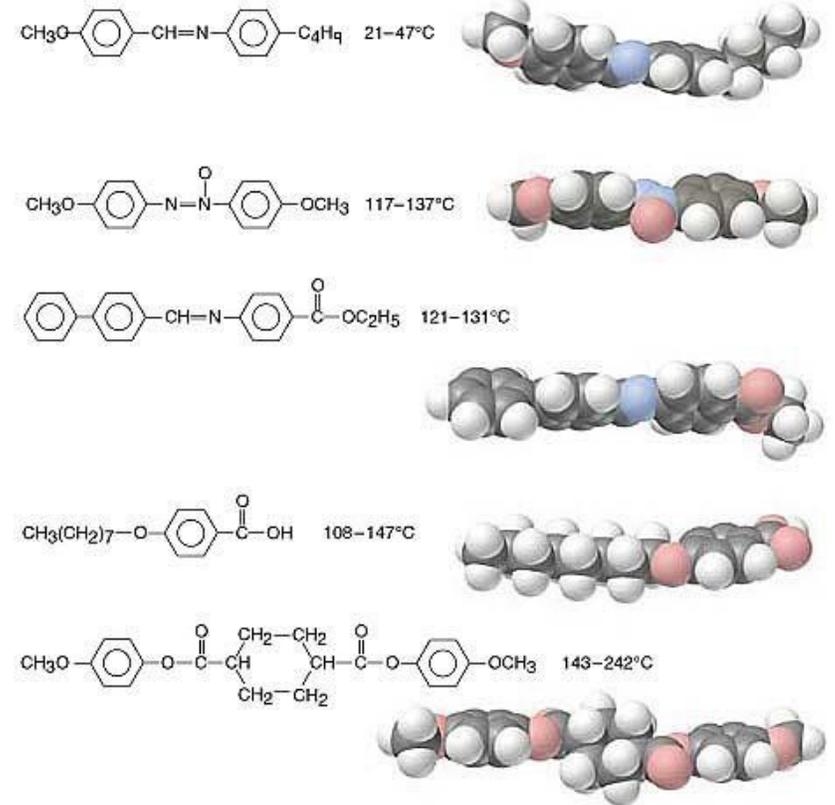
с ЖК-фрагментами в линейной цепи



Типичная структура
мономерного звена:



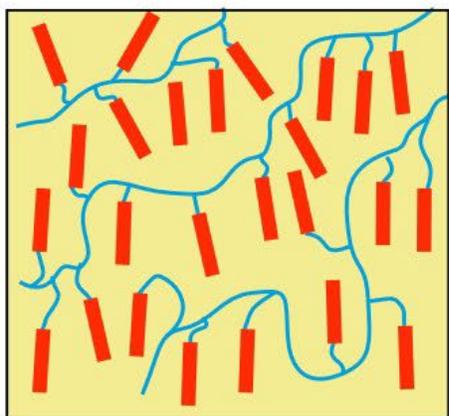
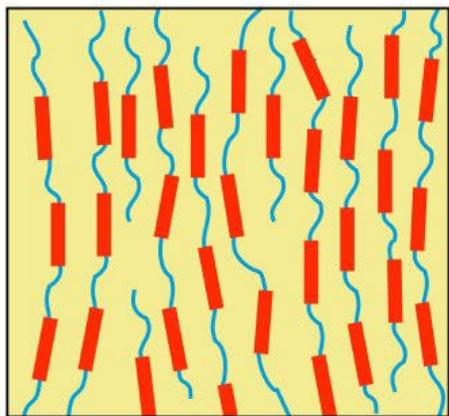
Примеры характерных ЖК-фрагментов



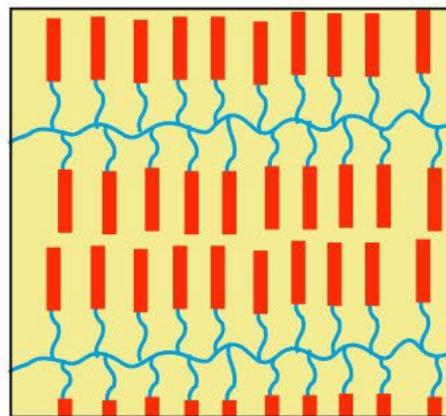
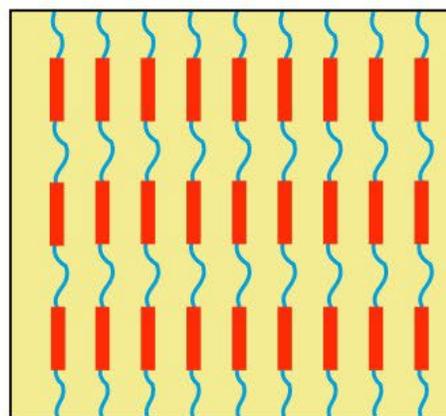
Как правило обладают большой жесткостью, осевой симметрией, хиральностью.

Характерные мезофазы такие же как для низкомолекулярных ЖК:

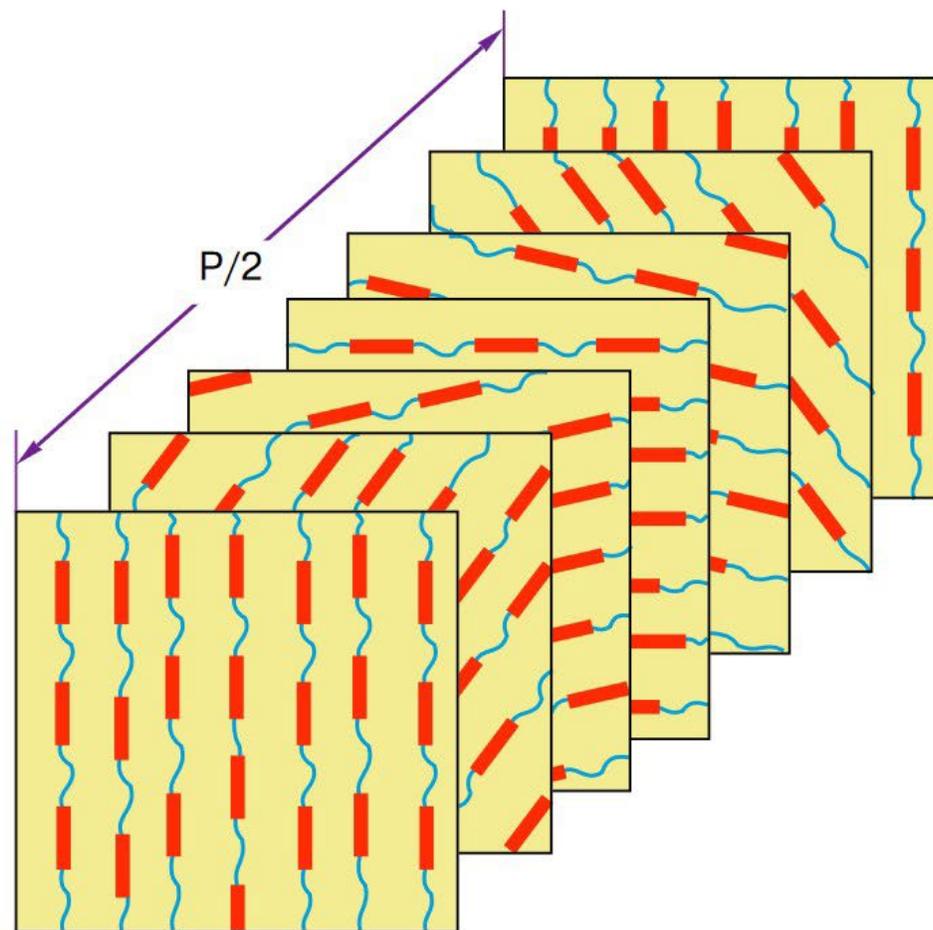
Нематик



Смектик



Холестерик



Контрольные вопросы:

1. Какая последовательность упорядоченных состояний в самом общем случае?
2. Возможно ли перевести полимер в полностью упорядоченное состояние?
3. Как выглядит и называется структура кристаллизованного полимера на разных масштабах?
4. Каковы характерные степени кристалличности для полимеров? От чего они зависят?
5. Какие виды жидких кристаллов бывают? Где они применяются?
6. Что такое мезогенная-группа? Какие свойства должны быть у мезогенной группы?
7. Какие виды ЖК-полимеров бывают?