

КРИСТАЛЛЫ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ *)

A. Келлер

Полученные недавно сведения о структуре полимеров помогли как экспериментаторам, так и теоретикам изучить эти вещества.

Одной из неожиданных особенностей кристаллов длинноцепочечных полимеров, которые привлекают внимание исследователей в течение примерно последних десяти лет, является складывание цепей. К полимерам, обнаруживающим эти особенности, относятся наиболее важные синтетические материалы, такие, например, как нейлон и полиэтилен, а также соединения сходной с ними природы. Поэтому принцип укладки их длинноцепочечных молекул имеет как практическое, так и принципиальное значение. Наряду с новыми открытиями мы обнаружили, что в случае полимеров некоторые явления легче воспроизводятся экспериментально и, кроме того, их проще трактовать теоретически, чем в случае более простых соединений.

Эта тема широко освещена в работах¹⁻³. В них можно найти ссылки на конкретные исследования.

По-видимому, наиболее характерные свойства длинноцепочечных полимеров связаны с аморфным состоянием. К этим свойствам относится малая величина модуля упругости при большой растяжимости; полимеры обладают высокой эластичностью, и им присущ весь интервал вязко-упругого поведения. Молекулярной основой такого поведения является беспорядочная клубообразная конфигурация длинных цепей в аморфном состоянии. Приложенное напряжение без труда вызывает растяжение цепей, однако система стремится вернуться в беспорядочное состояние, как только напряжение снимается. Кристалличность, если она присутствует, делает материал в какой-то степени более жестким, но не изменяет все те свойства, которые отличают полимеры от простых поликристаллических веществ.

Кристалличность может присутствовать во всех длинноцепочечных соединениях, если цепи обладают в достаточной степени регулярностью химического строения. Она может возникнуть в процессе роста цепей (при полимеризации). Это обстоятельство, по-видимому, существенно для биологических систем. В равной степени она может появиться (обратимо) при растяжении. Однако здесь мы будем иметь дело только с кристаллизацией из переохлажденных растворов и расплавов; этот способ является обычным при кристаллизации более простых веществ.

*) Andrew Kellег. Long-Chain Polymer Crystals, Phys. Today 23 (5), 42 1970.
Перевод Ю. А. Шаронова.

Автор статьи А. Келлер — профессор Бристольского университета, Великобритания.

Традиционная модель

Обычный полимерный образец, полученный охлаждением расплава, является поликристаллическим. Отдельные кристаллы слишком малы, чтобы их можно было видеть с помощью обычной микроскопии. Такой материал лишь частично кристалличен, если судить об этом по свойствам, чувствительным к кристалличности (например, по плотности или теплоте плавления). Ему присущи также некоторые свойства, которые обычно характерны для неупорядоченных цепей в аморфном материале Рис. 1



Рис. 1. Представление строения кристаллического полимера в виде «мицелл с бахромой».
Здесь показана традиционная модель, предложенная К. В. Банном.

иллюстрирует традиционный способ объяснения строения такого материала. Кристаллическое строение, которое обнаруживается дифракцией рентгеновских лучей, ограничено в этой модели областями параллельной укладки цепей, называемыми «мицеллами». Рентгеновская кристаллография дает возможность определить расположение атомов и дать характеристики того, что обычно называется кристаллической структурой. Определение размеров, формы и расположения кристаллических областей и того, что происходит с отдельными цепями на протяжении их полной длины, представляется для этой модели трудноразрешимой задачей. В самом лучшем случае имеется возможность прибегнуть к достаточно бесперспективной статистической обработке. Открытие складывания цепей изменило перспективы относительно возможностей нашего понимания процесса кристаллизации.

I. ЯВЛЕНИЕ СКЛАДЫВАНИЯ ЦЕПЕЙ

Хотя предлагаемый порядок изложения и не соответствует исторической последовательности исследований, мы рассмотрим вначале строение основных структурных единиц монокристаллов, которые можно наблюдать.

в микроскопе. Легче всего исследовать монокристаллы, полученные из раствора. Часто дискутируется вопрос, имеет ли исследование такого типа какое-либо отношение к технологически более важной проблеме кристаллизации из расплава. Из общих соображений можно думать, что основной принцип кристаллизации должен быть одинаковым. Несомненно, кристаллы из раствора являются более простыми и более совершенными, чем кристаллы из расплава. Наиболее существенным является то, что эти выращенные из раствора кристаллы могут быть получены в изолированном виде; дисперсия поликристаллических продуктов, получающихся из расплава, и на сегодняшний день остается нерешенной проблемой.

Выращенные из раствора кристаллы представляют собой однородные тонкие слои, или пластинки, ограниченные призменными гранями (рис. 2). Существование таких кристаллографических очерченных образований оказалось неожиданным. Еще более неожиданной явилась их пластинчатая форма. Всегда считалось, что длинные цепи должны образовывать вытянутые в направлении цепей и, следовательно, волокнистые кристаллы. Исследование дифракции электронов от отдельных кристаллов подтвердило их монокристаллическую природу и показало, что цепи расположены перпендикулярно (или наклонены под определенным большим углом) к основной плоскости пластинки. Пластинки имеют толщину порядка 10^{-2} мкм , и она не зависит от длины цепей, которая может быть больше, скажем, 10 мкм , и во всяком случае не является одинаковой для данного материала.

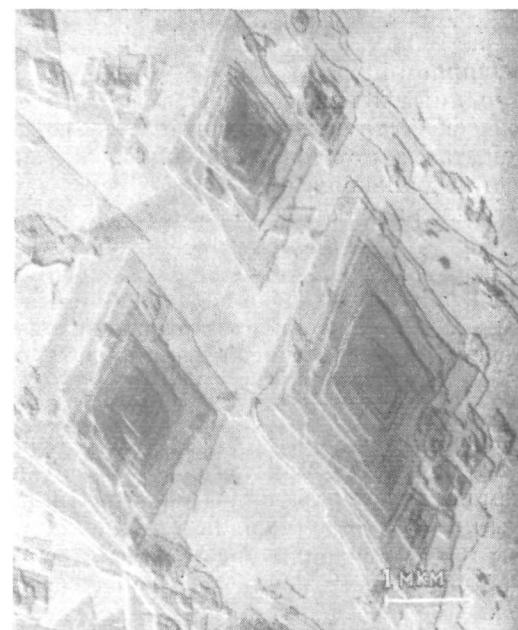


Рис. 2. Кристаллы полиэтилена, выращенные из раствора.

На электронной микрофотографии видны пластинки постоянной толщины, ограниченные кристаллографическими призменными гранями (из работы *).

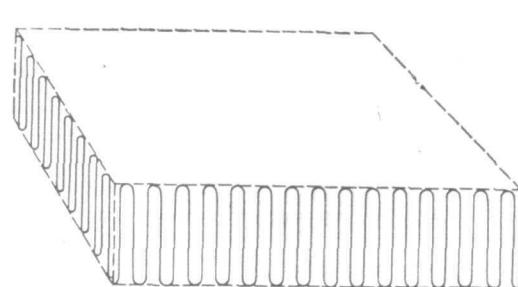


Рис. 3. Складывание цепей.

На этой схеме вертикальная шкала ската. В реальном полимерном кристалле длина складывания примерно в 20—30 раз больше, чем расстояние между соседними прямолинейными участками цепи (из работы **).

Концепция складывания цепей явилась новой отправной точкой при изучении механизма упорядочивания макромолекул, и, как оказалось, складывание является характерной особенностью длинных цепей с разной химической структурой.

1. Длина складывания

Складывание цепей приводит к появлению нового структурного параметра — длины складывания, которая соответствует толщине пластиинки. Следовательно, изучение для таких систем макроскопической характеристики, а именно толщины кристалла, дает информацию о молекулярном параметре. Здесь мы встречаемся с ситуацией, когда исследование морфологии становится неотъемлемой частью определения кристаллической структуры в более общем смысле этого слова. Конечно, толщину кристалла можно найти непосредственно из электронной микрофотографии. Однако более точную величину дает дифракция рентгеновских лучей. Столки из однородных пластиинок в седиментационном осадке кристаллов приводят к появлению дискретных рефлексов под малыми углами. Такие рефлексы наблюдались ранее для системы в блочном состоянии, но оставались в основном необъясненными.

По аналогии с тем, что наблюдается для взвеси монокристаллов, теперь их можно идентифицировать с толщиной пластиинок и, следовательно, с периодом складывания.

Длина складывания — величина переменная. Для данной системы она зависит главным образом от степени переохлаждения и, следовательно, от температуры кристаллизации. Чем выше температура кристаллизации, тем больше период складывания. Например, для хорошо изученной системы полиэтилен — ксиол длина складывания в зависимости от температуры кристаллизации может изменяться от $9 \cdot 10^{-3}$ до $1,7 \cdot 10^{-2}$ мкм. Наблюдается удивительная воспроизводимость этих величин, полученных разными исследователями. Период складывания уже образованного кристалла может затем увеличиться, если нагреть его до более высокой температуры. Например, начальный период, равный $1 \cdot 10^{-2}$ мкм, может увеличиться до $5 \cdot 10^{-2}$ мкм. Очень вероятно, что этот процесс складывания заново является основной особенностью процесса перекристаллизации, когда полимеры отжигают при более общих условиях.

2. Теоретическое рассмотрение

Естественно, что новым фактам необходимо дать объяснение. Основные особенности явления — это само существование процесса складывания цепей, постоянство периода складывания при данных условиях и его зависимость от температуры кристаллизации и отжига. В одном из теоретических подходов дается попытка объяснить все эти особенности с термодинамической точки зрения. Согласно термодинамическому рассмотрению имеется специфическая длина складывания, которая отвечает минимуму свободной энергии системы. Однако, хотя проблема еще не решена полностью, теории, основанные на кинетическом подходе, по-видимому, лучше соответствуют экспериментальным данным и, во всяком случае, разработаны более детально.

Состоянию с наименьшей свободной энергией соответствуют кристаллы, образованные полностью вытянутыми цепями. Как следует из кинетического рассмотрения, складывание цепей происходит из-за того, что кристаллизация может происходить при таком складывании быстрее. Согласно экспериментальным данным длина складывания зависит от температуры кристаллизации и целиком определяется степенью переохлаждения, при которой данная молекула встраивается в уже существующую грань кристалла. Уже существующая длина изгиба на этой грани не имеет значения. Эта особенность становится существенной тогда, когда, например, в процессе роста кристалла изменяется температура кристаллизации или когда вводится зародыш кристалла другой природы.

Рассмотрим встраивание новой цепи на гладкой поверхности кристалла, толщину которого для простоты будем считать бесконечно большой. Увеличение свободной энергии вследствие образования новой поверхности будет иметь большую величину, чем ее уменьшение из-за роста кристалла. Следовательно, суммарная свободная энергия будет возрастающей функцией длины встраиваемой прямолинейной части цепи (рис. 4, отрезок *ab*). Имеется конечная вероятность того, что на некоторой стадии цепь изогнется обратно сама на себя. Значит, часть новой поверхности, образованной первым сегментом, будет прикрыта. Вначале изгибание приводит к резкому возрастанию свободной энергии (отрезок *bc* на рис. 4), а затем, по мере того как изогнутая цепь продолжает встраиваться в кристалл, суммарная свободная энергия будет уменьшаться (отрезок *cd*).

После того, как будет прикрыта вся боковая поверхность первого встроенного сегмента (*d*), дальнейшее встраивание снова будет сопровождаться образованием новой поверхности и увеличением общей свободной энергии. Однако новое складывание вызовет повторение процесса: вначале резкое увеличение свободной энергии (*e*, *g*) из-за изгиба, а затем последует постепенное уменьшение энергии по мере того, как следующий прямолинейный сегмент будет укладываться по соседству с предыдущим (*ef*, *gh*). Если кристалл на всех стадиях встраивания растет, свободная энергия в точках *d*, *f* и *h* должна становиться все меньше и меньше. Это последнее обстоятельство определяет нижний предел термодинамически допустимой длины складывания. Присоединение каждого прямолинейного сегмента должно компенсировать увеличение свободной энергии, обусловленное изгибом цепи, и если при этом кристалл растет, стабильность в конечном счете должна также возрасти. Если это условие соблюдается, продолжающийся процесс складывания цепи приведет систему в состояние с более низким значением свободной энергии, чем то, которое она имела до встраивания цепи, т. е. по мере укладки цепи свободная энергия в состояниях *d*, *f*, *h*... постепенно уменьшается и становится меньше, чем в начальном состоянии *a*. На этой стадии состояние сложенной ленты на подложке становится стабильным и рост полимерного кристалла может продолжаться.

Скорость роста зависит от длины прямолинейного участка цепи. Более длинному участку отвечает большее увеличение энергии *ab*, поэтому первое присоединение к подложке имеет меньшую вероятность. Однако состояния *d*, *f*, ... соответственно будут иметь более низкое значение энергии. После складывания цепи система становится более стабильной и скорость отрыва от подложки уменьшается. Для более короткого прямого участка справедливо обратное заключение. В теориях, которые отличаются друг от друга по степени сложности, вычисляется суммарный эффект, обусловленный соотношением скоростей прикрепления и отрыва цепи, и определяется скорость роста кристалла как функция длины складывания.

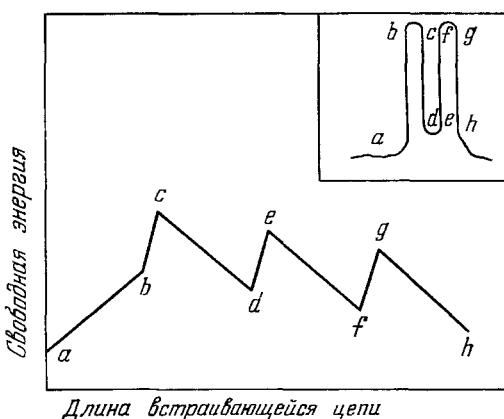


Рис. 4. Зависимость свободной энергии от длины цепи в процессе встраивания молекулы в кристалл путем ее складывания.

Вставка в правой верхней части рисунка показывает корреляцию между уровнями свободной энергии *a*, *b*, ... и структурой складывающейся цепи (это из работ ⁵ и ⁶).

Даже из такого качественного рассуждения следует, что скорость роста должна быть максимальной при некоторой определенной длине складывания цепи. Количественная обработка показывает, что распределение по длинам складывания, получаемое из такого рассмотрения, имеет максимум, достаточно острый, чтобы можно было объяснить экспериментальные данные. Для численных оценок нам необходимо знать величины изменения свободной энергии в процессе формирования решетки и поверхности кристалла. Для оценки энергии решетки в хорошем приближении необходимо знать лишь теплоту плавления кристалла и степень переохлаждения. Во всяком случае, степень переохлаждения является одним из параметров, который мы можем варьировать. Поверхностную свободную энергию можно разбить на компоненты, соответствующие боковой и фронтальной поверхностям. Компонента, которая отвечает боковой поверхности, включает в себя энергию изгибов и поэтому является особенно существенной. Теории действительно дают объяснение наблюдаемому периоду складывания, а также его изменению при изменении температуры кристаллизации при очень правдоподобных значениях выбранных параметров. Максимальная неопределенность для члена, дающего поверхностную энергию изгиба, величина которой весьма проблематична, может составить до 300%.

3. Результаты предсказуемы

Наша система является уникальной для изучения процесса образования зародышей. Образовавшись, зародыш не растет вдоль направления цепи, поэтому тот размер системы, который непосредственно связан с критической величиной зародыша, а именно толщина пластинки, остается

в процессе продолжающегося роста кристалла постоянным. Хорошо известно, что такое количественное исследование процессов образования зародышей и роста кристаллов однородных простых соединений, при котором достигались бы как воспроизведимость экспериментальных данных, так и соответствие между теорией и опытом, является сложной задачей.

Несомненно заслуживает внимания такая хорошая воспроизводимость экспериментальных результатов и удовлетворительное согласие между этими результатами и даже самой идеализирован-

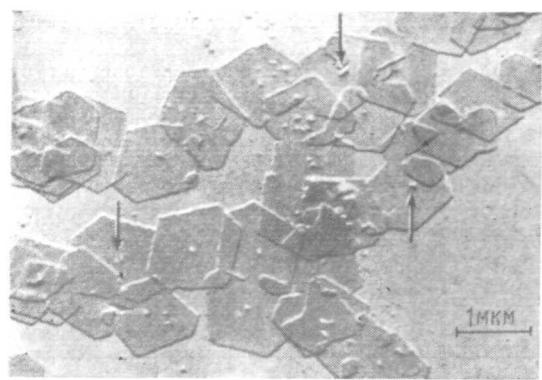


Рис. 5. Однородные однослойные кристаллы полиэтилена, полученные методом самоосаждения. Стрелками указано повторное образование зародышей (из работы ²).

ной теорией, какие наблюдаются для такой системы, как полимер. По-видимому, эта особенность обусловлена длинноцепочечной природой молекул. Цепочки стремятся сложиться с соответствующим периодом изгиба; этот период не зависит ни от чего другого, кроме как от тех основных и контролируемых параметров, которые фигурируют в теоретическом рассмотрении.

Высокая степень контроля над процессом кристаллизации полимеров возможна также при микроскопическом исследовании роста кристаллов.

Так, рост полимерных кристаллов можно соответствующим образом синхронизировать и контролировать. Сам процесс синхронизации — слишком большая тема для данного обзора; следует отметить лишь то, что в результате синхронизации все кристаллы начинают расти одновременно и имеют одинаковые размеры (рис. 5). При соответствующих условиях можно предотвратить образование мультислоев, и в итоге все слои будут мономерными.

Детали процесса бокового роста кристаллов, например степень усечения ромба, воспроизводимым образом зависят от температуры кристаллизации и концентрации. Следовательно, можно растить кристаллы, состоящие из монослоев с заданной толщиной (длиной складывания), горизонтальными размерами и формой, и поэтому легко можно изучать скорость роста в боковом направлении. Даже скорость роста оказывается легко воспроизводимой величиной. Такую высокую степень контроля над всеми размерами кристалла, их формой и скоростью роста нелегко осуществить при исследовании кристаллизации самых простых веществ. Здесь снова длинноцепочечная природа молекул так или иначе оказывает особое доминирующее влияние на процесс кристаллизации.

II. СТРУКТУРНЫЕ СЛЕДСТВИЯ

Из складчатого строения цепей вытекают некоторые характерные и уникальные последствия, касающиеся структуры. Выше мы рассматривали процесс кристаллизации как укладывание лент из загнутых самих на себя цепей вдоль грани призмы. Эти ленты всегда параллельны соответствующей грани призмы. Следовательно, плоскости лент будут по-разному ориентированы в разных частях кристалла и сохранят эту ориентацию после того, как окажутся встроенными внутрь кристалла в процессе его роста (см. рис. 3). В результате кристалл разделится на секторы, или области укладки. Их будет столько же, сколько граней у призмы.

1. Деление на секторы

Согласно изложенному выше складывание цепей должно приводить к разбиению монокристалла на секторы с разной ориентацией плоскостей изгиба. Вскоре это предсказание было проверено разными способами. Например, разные секторы плавились или трансформировались при разных температурах. Это свидетельствовало о том, что различие в ориентации плоскостей складывания относительно определяющей кристаллической структуры может привести к различиям тепловой стабильности соответствующих секторов кристалла. В соответствии с ожидаемым результатом оказалось, что направление наиболее легкого и чистого раскалывания кристалла совпадает с направлением плоскости складывания цепей.

Различия между секторами можно видеть в микроскоп, причем без всяких внешних помех от осажденных кристаллов. Это обусловлено главным образом тем, что во многих случаях плавающие в жидкости кристаллы являются не плоскими, а имеют трехмерную структуру в виде полой пирамиды или более сложную. Во всех этих случаях секторы различимы. Например, при пирамидальной структуре секторы, подобно панелям тента, соответствуют граням разного наклона. Такие структуры при осаждении могут разрушаться и давать характерные складки и борозды. При соблюдении особых предосторожностей трехмерные эффекты можно сохранить (рис. 6).

Существование секторов определяется тем, что плоскости изгибов обязательно должны быть параллельными граням призмы. Наклонное

расположение граней (такое, как на рис. 6) означает, что изгибы смещены друг относительно друга и образуют плоскость, расположенную под углом к направлению цепей. В кристаллах такого типа, как изображенный на рис. 6, все цепи в слоях имеют одинаковую ориентацию, перпендикулярную основной плоскости кристалла и, следовательно, плоскости рисунка. Такие наклонные поверхности изгибов, возможно, обусловлены особыми пространственными соотношениями и геометрией изгибающихся участков самих цепей.

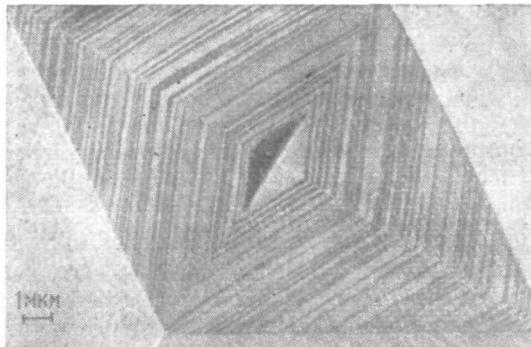


Рис. 6. Ступенчатый монослоистый кристалл полиэтилена, иллюстрирующий образование сферулитов.

Электронная микрофотография из работы ⁸.

атомами. Такое складывание можно осуществить разными способами. Они отличаются друг от друга количеством связей, принимающих участие в образовании изгиба. Из схематического изображения кристалла на рис. 3 следует, что изгибы являются резкими. Анализ пирамидальной геометрии структуры показывает, что геометрически изгибы хорошо очерчены и их можно рассматривать как часть структуры кристалла. Имеются попытки определить энергетически наиболее выгодные способы складывания цепей с определенной геометрией изгиба.

Существует, однако, другой подход, который сталкивается с несколько иными и довольно старыми проблемами. Здесь полезно обратиться к традиционным моделям кристалличности полимеров. В соответствии с этими моделями кристаллический полимер всегда содержит в себе аморфные области, которые ответственны за характерные «полимерные» свойства. Поэтому необходимым параметром такой системы является «степень кристалличности», или «отношение доли аморфного материала к доле кристаллического», которую можно оценить, измеряя соответствующую макроскопическую величину, такую, как плотность или теплота плавления. Если воспользоваться этой величиной для характеристики совокупности хорошо очерченных монокристаллов, то обнаружится неполная кристалличность, которую обычно относят за счет присутствия аморфного материала. Следовательно, мы встречаемся с парадоксальной ситуацией, когда внутри монокристалла имеется аморфная структура.

3. Неупорядоченная доля вещества

Встает вопрос: «Каким образом эта аморфная структура включена в монокристалл?». На основании ряда соображений можно считать, что неупорядоченная часть вещества должна находиться на поверхности изгибов. Крайней точке зрения соответствует полностью неупорядоченная структура поверхности изгибов: молекулы загибаются без регулярной последовательности включения в структуру кристалла, подобно проводам

2. Структура изгибов

Какова же детальная структура изгибов? С помощью модели легко проверить, что углеродные цепи могут быть загнуты сами на себя за счет вращения вокруг связей между углеродными

на телефонном коммутаторе (рис. 7). Очевидно, такое представление противоречит той регулярности в структуре, которая следует из рис. 6, а также многим другим кристаллографическим эффектам, которые можно видеть на электронных микрофотографиях других типов.

Для такого случая не так легко применить последовательную кинетическую теорию. В самом деле, остается невыясненным, почему цепи должны изгибаться через определенные интервалы. Кроме того, опыты по селективному химическому расщеплению цепей свидетельствуют о том, что цепи рвутся на фрагменты, размеры которых кратны длине складывания. Это означает, что соответствующие участки изгибов являются очень короткими. С другой стороны, из энтропийных соображений для цепочек с фиксированными концами следует, что цепи должны обладать определенной степенью свободы в местах изгиба. Степень свободы должна увеличиваться с возрастанием температуры. Это увеличение приводит к тому, что плавление кристаллов начинается с основной поверхности, и оно должно являться основной причиной широкого интервала плавления кристаллических полимеров.

В целом эта проблема является очень сложной и противоречивой, и ее невозможно адекватно осветить в этом обзоре. Ее можно упростить, сведя к двум следующим альтернативным возможностям. Могут ли изгибы быть

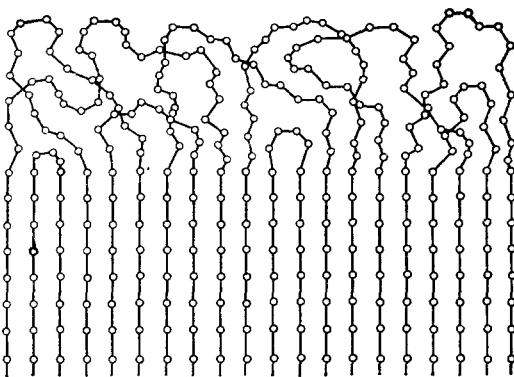


Рис. 7. Поверхность изгибов с неупорядоченной структурой цепей.
Двумерное изображение, соответствующее представлению Э. В. Фишера (из работы 3).

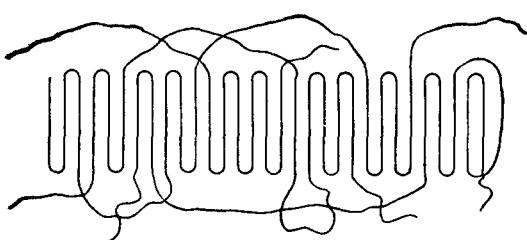


Рис. 8. Составная поверхность изгибов.
Схематическое изображение резких изгибов между соседними прямолинейными участками цепи и свободных участков цепей на поверхности (из работы 2).

случайно наряду с той отчетливой складчатой структурой, которой должна обладать вся система в целом, если в процессе включения цепи для этого имеется возможность (рис. 8)? Заманчивым аспектом такого объяснения является то, что оно допускает ту регулярность структуры, которая вытекает из морфологических данных. Исследования последнего времени дают основания для другого объяснения неполной кристалличности на поверхности изгибов. В соответствии с данными этих исследований, в основе которых лежат более ранние теоретические предпосылки, поверхность изгибов является довольно неровной и состоит из изгибов, которые расположены регулярно, но их длина флуктуирует.

резкими и регулярными или они обязательно должны быть свободными, как это следует, например, из тех термодинамических аргументов, о которых только что упоминалось? Или же причиной беспорядка, существование которого следует со всей очевидностью из экспериментальных данных могут являться нерегулярные элементы, т. е. элементы, появляющиеся более или менее

Проблема структуры поверхности изгибов является в настоящее время центральной для всех тех, кто занимается изучением полимерных кристаллов. Она не только интересна сама по себе, но и создает предпосылки для первого действительно структурного подхода, который позволит выявить принципы организации неупорядоченной части молекул в частично кристаллическом полимере.

4. Образование мультислоев

До сих пор мы рассматривали лишь отдельные слои кристалла. Хотя складывание цепей действительно ограничивает рост кристалла вдоль направления цепи, возможно утолщение кристалла за счет механизма, отличного от того, когда в кристалл продолжает встраиваться одна и та же цепь. Так, винтовая дислокация с вектором переноса (Бюргерса), равным толщине пластинки, приводит к спиральному росту террас (см. рис. 2). Новые слои могут зародиться также на поверхности уже существующих.

Этому механизму, по-видимому, способствуют торчащие из поверхности этих слоев неупорядоченные наналожение друг на друга возможностей.

Рис. 9. На этой электронной микрофотографии реплики с кристалла полиэтилена можно видеть регулярно повернутые террасы (из работы 9).

ти (см. рис. 8). В любом случае имеется поверхности слоев, которое приводит к реализации

В исключительных случаях совмещение слоев может быть кристаллографически точным. В других особых случаях слои могут быть слегка повернуты друг относительно друга, но с сохранением между ними взаимодействия, достаточно сильного для того, чтобы на большой площади их можно было считать единой кристаллической структурой. Неизбежные дефекты сконцентрированы в местах дислокаций. Оба рассмотренных эффекта находятся в противоречии с представлением, согласно которому поверхность изгибов является такой неупорядоченной, как это показано на рис. 7. Гораздо чаще угол поворота между слоями достаточно велик и кристаллографическая непрерывность между слоями нарушается. Однако иногда может наблюдаться удивительное постоянство величины этого угла для ряда террас (рис. 9).

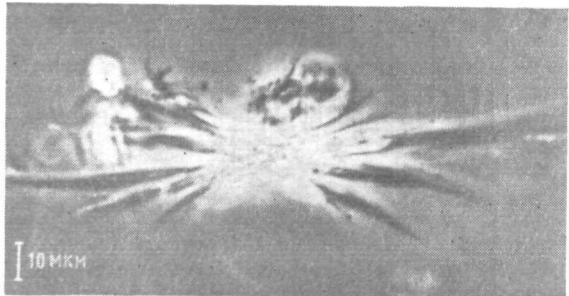
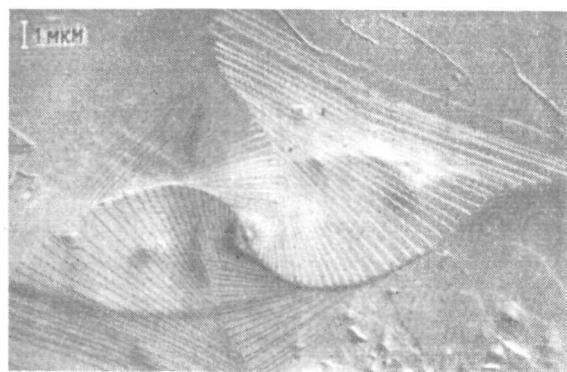


Рис. 10. Вид сбоку на многослойный кристалл полиэтилена в суспензии.
На этой фазовоконтрастной микрофотографии видно расщепление слоев (из работы 10).

Нарушение непрерывности кристалла между соседними слоями легче всего заметить, если смотреть на кристаллы в суспензии сбоку. При таком способе наблюдения видно, что слои могут расходиться друг от друга и таким образом стать физически разделенными (рис. 10). По мере увеличения концентрации так образуются все более сложные пучки слоев, но между слоями имеется также сцепление, по-видимому, некристаллографической природы. Скорее всего это сцепление обусловлено увеличением количества «связующих» молекул, проходящих через два или большее число слоев.

Постепенное увеличение концентрации приводит к образованию системы, такой, какая получается кристаллизацией в блочном состоянии из расплава. Здесь мы просто отметим, что неполное наложение слоев друг на друга является главным препятствием для роста более крупных полимерных монокристаллов, которые, как правило, необходимы для исследования с помощью методов, принятых на вооружение в физике твердого тела.

5. Материал, кристаллизованный из расплава

Макроструктура полимера, получающаяся при блочной кристаллизации из расплава, была изучена с помощью поляризационного микроскопа еще до того, как появились данные о кристаллизации со складыванием цепей. Было показано, что существенной особенностью кристаллизации является образование сферолитов, соответствующих радиально симметричному росту кристаллов из кристаллических центров (рис. 11). Сами сферолиты развиваются из пучков, которые в процессе роста кристаллов разворачиваются в сферическое образование. Концентрические полосы на рис. 11 обусловлены периодически изменяющейся ориентацией двулучепреломляющих единиц вследствие спирального закручивания кристаллов вдоль радиусов сферолитов. Природа регулярного закручивания неизвестна. Однако можно разобраться в морфологии кристаллов, исследуя кристаллизацию из раствора.

Можно показать, что основной структурной единицей сферолитов являются пластинки. Пластинки, имеющие, по-видимому, форму ленты, разветвляются, образуя пучки. Эти разветвления можно видеть у многослойных кристаллов, выращенных из раствора (см. рис. 10). Разветвления имеют тенденцию расти в радиальном направлении внутри сферолитов, в которые со временем развиваются пучки. При этом они закручиваются подобно пропеллеру, образуя винтовую структуру с плоскостями пластинок, параллельными радиусу. Пока мы еще не знаем, как происходит

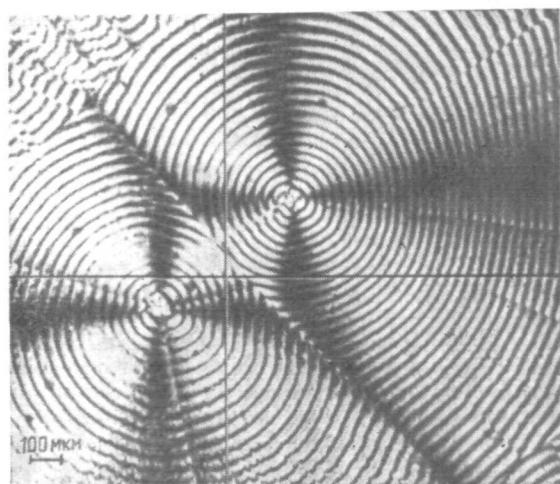


Рис. 11. Сферолиты политетриметилглутарата, выращенные между стеклянными пластинками. На микрофотографии, полученной со скрещенными поляризаторами, видны концентрические полосы, обусловленные спиральным закручиванием кристаллов (из работы 11).

заполнение пространства, и другие детали сферолитной архитектуры. Судя по всему, сами пластиинки образуются в результате складывания цепей, но число молекулярных переплетений между слоями, обеспечивающих механическое сцепление между ними, больше, чем в монокристаллах. Оценка относительного содержания переплетений и изгибов — это главная из нерешенных проблем.

Все исследования системы в блочном состоянии затруднены из-за того, что кристаллические структурные единицы нельзя получить в изолированном виде без существенного разрушения образца. Наиболее информативной техникой является метод селективной химической атаки, в результате которой образец распадается на пластиинки, благодаря уничтожению молекулярных связок между слоями, а также всех остальных аморфных структур материала. Однако при таком методе пластиинки также разделяются на части.

Таким образом, хотя такое разрушение образца не дает нам возможности наблюдать морфологию кристалла должным образом, можно получить косвенную информацию о переплетениях и складывании цепей. Эта информация следует из изучения молекулярно-весового распределения продуктов распада.

6. Деформационные свойства

Таким образом, в техническом полимере имеется многообразие структур. Это сами цепи, кристаллическая решетка, пластиинки, изгибы, связующие молекулы и неупорядоченный материал, так или иначе расположенный на поверхности изгибов. Кроме того, имеются надпластиинчатые структуры, такие, как пучки и сферолиты. Каждый из этих элементов может давать свой вклад в данное свойство полимера. Хотя и не приходится рассчитывать на получение полной картины, часто можно выделить ту структурную единицу, которая действительно определяет то или иное свойство при данных условиях.

Особенно существенными являются деформационные свойства полимеров, как в области упругости, так и в области пластичности, и они очень широко изучаются. Так же как в случае обычной каучукоподобной упругости, можно вытянуть беспорядочно закрученные цепи в аморфных областях. С другой стороны, можно наблюдать изменения, характерные для очень упорядоченных структур, такие же, как в обычных кристаллических твердых телах, а именно двойникование при механическом воздействии, фазовые превращения и сдвиги решетки, которые часто являются обратимыми.

Наряду с указанными свойствами возможны эффекты, обусловленные характерной субмикроскопической морфологией полимеров. Например, возможно скольжение или сдвиг, связанные с перемещением друг относительно друга пластиинок или пачек из них, а также с растяжением структур из сложенных цепей. То, какой из указанных факторов доминирует, зависит от типа образца, от величины напряжения, временной шкалы воздействия и от температуры. Кроме того, в разных участках образца могут проявляться разные эффекты. Например, когда образец со сферолитной структурой подвергнут одноосному растяжению, напряжение будет параллельно одним радиусам и перпендикулярно другим. Даже вдоль направления одного радиуса оно по-разному воздействует на поворачивающиеся структурные единицы, которым отвечают разные фазы закручивания. Все упомянутые выше процессы очень анизотропны, и можно ожидать, что разные эффекты будут проявляться в расположенных по соседству локальных областях одного и того же образца.

III. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ

Большое фундаментальное значение могут иметь два других типа кристаллизации, которые отличаются от кристаллизации путем складывания цепей в пластиинки.

1. Кристаллы из вытянутых цепей

Кристаллизация полиэтиленовых расплавов под давлением около 5000 атм приводит, например, к образованию хрупкого продукта, который напоминает скорее обычные поликристаллические твердые тела, чем обычные полимеры, и почти не содержит в себе аморфных структур. Исследование реплик с поверхности разрыва позволяет обнаружить широкие пластиинки, толщина которых сравнима с длиной молекул. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллические образования состоят из вытянутых цепей.

Природа такой кристаллической формы как следует еще не выяснена. Скорее всего образование таких кристаллов обусловлено процессом переукладки молекул с образованием более вытянутых конформаций цепей вслед за обычной кристаллизацией со складыванием цепей. Высокая температура при кристаллизации под давлением способствует протеканию такого процесса. При этом возникает много проблем, такие, как разделение молекул по разным длинам (фракционирование), которое необходимо, если вытянутые цепи группируются в более или менее однородные пластиинки. Тем не менее, поскольку они существуют, эти кристаллы представляют собой модель, самую близкую к термодинамически наиболее стабильной форме из всех известных на сегодня, и поэтому имеют особое значение.

2. Волокнистые кристаллы

Выше уже было отмечено, что концепция пластиинчатой кристаллизации как будто бы противоречит обычным представлениям, согласно которым длинные цепи приводят к образованию волокнистых образований. Однако результаты исследования последнего времени снова поставили на повестку дня вопрос о фибрillярных элементах в несколько неожиданном аспекте. Речь идет об эффектах при кристаллизации в потоке или под напряжением.

Характерное явление удалось наблюдать, когда в переохлажденный раствор ввели врачающуюся мешалку. В результате в осадок выпали волокнистые образования. Эти образования, названные «shish-kebabs» *), имели сложную структуру в виде лепестков, нанизанных на волокна (рис. 12). Причем вначале образовались волокна, а затем на них выросли лепестки. Лепестки представляют собой обычные слои из сложенных цепей и не добавляют

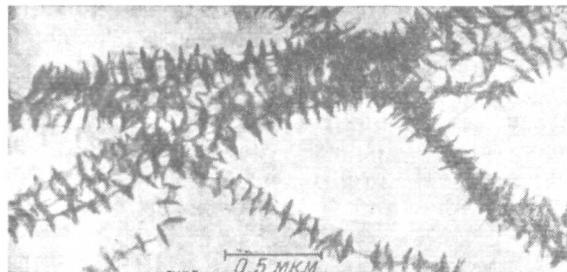


Рис. 12. Shish-kebabs, выращенные из перемешиваемого раствора в ксиололе. На электронной микрографии видны волокнистые кристаллы с пластиинчатыми отростками (из работы 12).

*) Shish-kebabs (англ.) — кусочки мяса, нанизанные на тонкий металлический стержень (шампур) для обжаривания. (Прим. ред.)

к нашим сведениям ничего нового, за исключением того, что в наиболее отчетливой форме показывают независимость длины изгибов от подложки, на которой начинается процесс складывания цепей. Однако новым является волокнистая основа.

Волокна можно получить также в изолированном виде. Оказалось, что цепи параллельны оси волокна. Волокна обладают более высокой термической стабильностью и механической прочностью, чем полимер в его более обычном состоянии. Все эти данные опять-таки свидетельствуют о том, что цепи вытянуты, но в данном случае это обстоятельство связано с кристаллизацией под напряжением. Даже если при более детальном исследовании окажется, что значительная часть цепей в этих волокнах имеет складчатую структуру, их отличительной особенностью бесспорно останется вытянутость цепей. Именно самые длинные молекулы в распределении особенно склонны выпадать в осадок в этой форме. Отсюда можно сделать вывод о потенциальной возможности фракционирования путем кристаллизации, индуцированной перемешиванием раствора.

Накапливаются данные о такой волокнообразной кристаллизации, при которой цепи (по крайней мере частично) вытянуты, при охлаждении движущихся расплавов и расплавов, находящихся под напряжением. Существенно, что лишь незначительное количество таких волокнистых кристаллических образований необходимо для того, чтобы они стали зародышами для обычной пластинчатой кристаллизации всей расплавленной массы. Так как эти волокнообразные зародыши параллельны направлению течения и напряжения, индуцированный ими рост пластинчатых кристаллов будет происходить в направлении, перпендикулярном напряжению, создавая ориентированную текстуру образца в целом.

В общем текстура имеет вид столбиков из пластинок, в которых пластиинки росли в попечном направлении к ориентирующему воздействию. В соответствии с этим волокнообразные кристаллы могут оказывать три типа воздействий на образец: они ускоряют отвердевание, создают характерную ориентацию структуры в целом, так как определяют направление ориентированных отростков, и, наконец, зародышевые волокна сами по себе обладают особыми свойствами. Все эти эффекты могут иметь большое значение для технологии штамповки, прядения и отливки изделий из расплава и, возможно, иметь отношение также к образованию естественных волокон. Все они, несомненно, являются дальнейшим, очень специфическим проявлением длинноцепочечной природы молекул. Их существование наряду с обычной кристаллизацией путем складывания цепей неожиданным образом объединяет два аспекта процесса кристаллизации полимеров, которые ранее представлялись взаимоисключающими: образование пластинчатых и волокнообразных структурных элементов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Geil, *Polymer Single Crystals*, Interscience, New York, 1963.
2. A. Keller, *Rep. Prog. Phys.* **31**(pt. 2), 623 (1968).
3. A. Keller, H. D. Keith et al., *Kolloid-Zs.* **231**, 5 (1969).
4. A. Keller, *Growth and Perfection of Crystals*, Proc. of the Intern. Conference on Crystal Growth, J. Wiley, New York, 1958, p. 499.
5. J. I. Lauritzen, J. D. Hoffmann, *J. Res. NBS (US)* **A64**, 73 (1960).
6. F. C. Frank, M. Tosi, *Proc. Roy. Soc. A* **263**, 323 (1961).
7. A. Keller, F. M. Willmorth, *J. Polymer Sci. A2* (будет опубликовано).
8. D. C. Basset, F. C. Frank, A. Keller, *Phil. Mag.* **8**, 1753 (1963).
9. A. Keller, S. Mitsuhashi, *Kolloid-Zs.* **219**, 118 (1967).
10. S. Mitsuhashi, A. Keller, *Polymer* **2**, 109 (1961).
11. A. Keller, *J. Polymer Sci.* **39**, 151 (1959).
12. A. J. Pennings, *Crystal Growth*, Proc. of the Intern. Conference on Crystal Growth, Pergamon, New York, 1966.