

Зависят ли свойства полимеров от их объема?

А.Л.Волынский

В последние годы в научной литературе и даже в средствах массовой информации активно обсуждаются перспективы получения разного рода нанокompозитов. На разработку технологических основ создания этих объектов выделяются огромные средства, поскольку с прогрессом в данной области связываются надежды развития самых разных отраслей промышленности и бытовых сторон нашей жизни. Получение нанокompозитов предусматривает измельчение вещества до наноразмеров, что влечет за собой очень серьезные и разнообразные изменения его свойств, открывающие реальную возможность создать новые виды материалов.

Полимеры и полимерные материалы занимают существенное место в технике, технологии и в быту благодаря их особым, часто уникальным характеристикам. Естественно, что исследование влияния нанобъемных ограничений на их структуру и свойства также претерпевает сегодня бурное развитие [1, 2]. В данной статье мы попытаемся кратко охарактеризовать это влияние.

Природа уникальности

Прежде чем перейти к рассмотрению вопроса, сформулированного в заголовке статьи, необходимо вспомнить основные,



Александр Львович Волынский, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Область научных интересов — структура и механика полимеров.

базовые отличия полимеров от низкомолекулярных веществ. Напомним, что полимерная молекула (макромолекула) представляет собой последовательность обычных молекул, соединенных в длинные цепочки. Важно отметить, что химическая природа, реакционная способность и многие другие свойства таких составных молекул часто мало отличаются от таковых у исходных молекул, находящихся в свободном состоянии. Тем не менее полимеры давно стали объектом отдельной, вполне самостоятельной области науки. Причина заключается исключительно в том, что возникшие в результате полимеризации макромолекулы обладают уникальным качеством, характерным только для полимеров. Речь идет, разумеется, о гибкости макромолекул, т.е. способности изменять свою форму (или, как говорят химики, *конформацию*) под действием внешнего напряжения или теплового движения. Молекулы/атомы низкомолекулярных веществ всегда идентичны: в аморфном/жидком или кристаллическом состоянии; в объеме, где они со всех сторон окружены соседями; на поверхности, где с одной из сторон они соседней не имеют; находясь под действием механических напряжений, электрических или магнитных полей и т.д. В то же время полимерные молекулы изменяют свою форму при практически любых воздействиях, что и определяет весь комплекс их уникальных свойств. Идентичные по химической природе полимеры, в которых макромолекулы имеют отличающиеся друг от друга конформации, имеют и разные свойства.

Рассмотрим проявление гибкости макромолекул на примере такого важнейшего свойства, как способность к деформации. На рис.1 схематически представлена молекулярная структура аморфного полимера до того, как он был подвергнут деформации растяжения, и после этого процесса. Хорошо видно, что в результате растяжения хаотически перепутанные в объеме исходного полимера макромолекулы благодаря своей гибкости изменяют конформацию (вытягиваются в направлении действующей силы) и взаимно ориентируются. Более того, если с растянутого полимера снять механическое напряжение (освободить из растягивающего устройства), то растянутый даже во много раз полимер немедленно восстановит свои размеры. Мы с вами неоднократно наблюдали это явление в повседневной жизни. Если отпустить растянутую резинку, она больно ударит нас по пальцам. Этот элементарный пример прямо свидетельствует о том, что изменение конформации макромолекул решительным образом изменяет макроскопические свойства полимера как материала.

Никакое низкомолекулярное вещество не способно продемонстрировать подобное свойство (физики называют его большой обратимой деформацией), поскольку этот процесс связан исключительно с изменением конформации макромолекул, к которому низкомолекулярные вещества по определению не способны. Мы не будем здесь анализировать природу большой обратимой деформации, подробно изученную и изложенную в многочисленных учебниках, отметим только, что эта уникальная деформация может быть реализована в полимерах, находящихся в так называемом высокоэластическом состоянии.

Напомним, что аморфные полимеры могут находиться по крайней мере в двух физических со-

стояниях — стеклообразном и высокоэластическом (каучукоподобном), рассмотренном выше (рис.1). Все их свойства, и в первую очередь механические, в этих двух состояниях резко отличаются друг от друга. Стеклообразные полимеры обладают высокими механическими показателями (модулем упругости и прочностью). Такие материалы — основа для изготовления, например, органического стекла и разного рода пластмасс — широко используются для получения конструкционных пластиков и во многих других областях, в связи с чем их производство сегодня исчисляется миллионами тонн.

Не менее ценными представляются полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии. На их базе производят автомобильные и авиационные шины, разного рода резиновые шланги и уплотнители, поглотители вибрации и т.д. Каждый линейный полимер может пребывать в первом или втором состоянии в зависимости от температуры, что задает условия, при которых его можно использовать. Так, прочный пластик полистирол (ПС) при температуре выше 100°C превращается в каучукоподобный продукт с низким модулем упругости и способностью к большим обратимым деформациям. И наоборот, хорошо известный и широко используемый натуральный каучук (НК) ниже -70°C превращается в хрупкий стеклообразный продукт. Подобные трансформации свойств аморфных полимеров обусловлены такой важной их характеристикой, как температура стеклования (T_c). Температура стеклования полимеров задается в первую очередь их гибкостью, т.е. уникальным свойством, которое мы определили выше. Не будем здесь подробно рассматривать физический механизм процесса стеклования, детально изложенный в учебной литературе, а еще раз подчеркнем, что выше этой температуры полимер находится в высокоэластическом состоянии, а ниже — в стеклообразном. Чем больше T_c полимера, тем меньше гибкость его макромолекул, и наоборот. Итак, T_c — важнейшая характеристика аморфного полимера, определяющая его главное свойство (гибкость), а значит и области практического использования.

Стеклование и кристаллизация в нанобъеме

Теперь перейдем к рассмотрению вопроса, как объемные ограничения могут повлиять на T_c аморфного полимера. Для этого специалистам пришлось решить две важные задачи: научиться измельчать полимеры до наносостояния и измерять T_c в объектах столь малого объема. Обе проблемы были успешно преодолены, и к середине 90-х годов прошлого века были получены первые результаты.

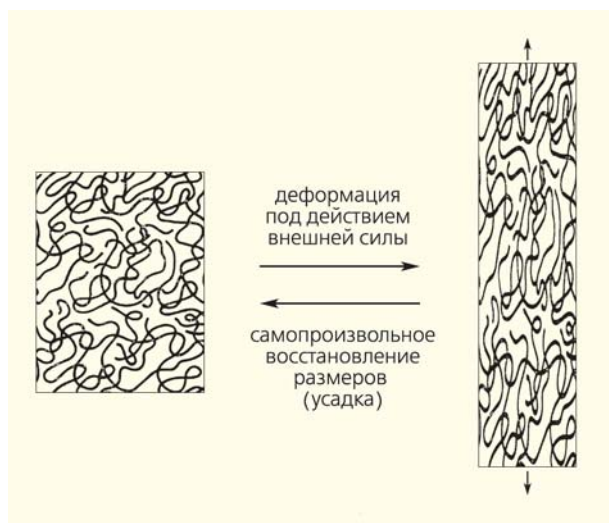


Рис.1. Схема молекулярных перестроек, которые сопровождают растяжение и усадку полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии.

На рис.2 показана зависимость T_c полистирола от толщины изготовленной из него пленки, из которой следует, что температура стеклования начинает стремительно снижаться, когда толщина полимерной пленки становится меньше 70–80 нм. Величина такого понижения T_c может достигать многих десятков и даже сотен градусов. Механизм обнаруженного явления в полной мере не ясен до сих пор, хотя разумные предположения на этот счет достаточно подробно освещены в литературе [3]. Зависимость, представленная на рис.2, имеет важное практическое значение. Химик-технолог обязательно должен знать, какова температура стеклования полимера, который он выбирает для решения тех или иных практических задач. Очевидно, что ориентация на значение T_c , которое можно взять из справочника (пунктирная линия на рис.2), приведет к серьезным ошибкам в том случае, если используемый полимер измельчен до наносостояния.

Итак, диспергирование аморфного полимера до наноразмеров решающим образом влияет на его T_c . В связи с этим важно подчеркнуть, что указанное обстоятельство оказывает сильнейшее влияние и на процесс кристаллизации полимера, который подробнее будет рассмотрен ниже. Здесь лишь отметим, что кристаллизация полимера складывается из двух этапов: образования зародышей кристаллизации, инициирующего ее процесс, и собственно роста кристаллов. Возникновение зародышей возможно в определенном температурном интервале (рис.3).

Рисунок 3 демонстрирует, что зародыши кристаллизации образуются в температурном интервале между точками стеклования и плавления полимера. Это и понятно: ниже температуры стеклования отсутствует крупномасштабная молекулярная

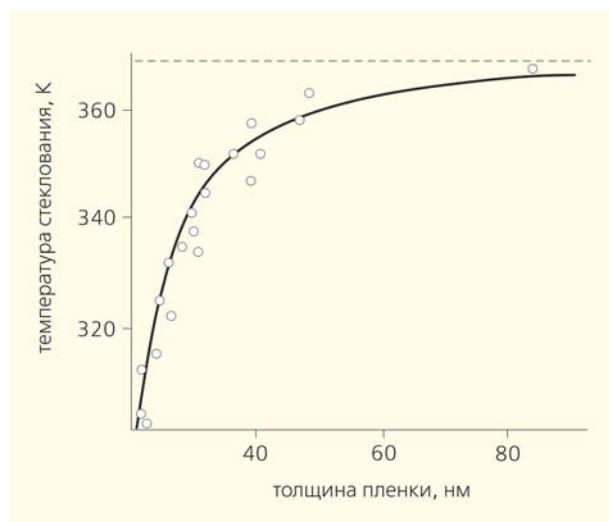


Рис.2. Зависимость температуры стеклования пленок ПС от их толщины. Пунктирная линия показывает температуру стеклования блочного монолитного полистирола [3].

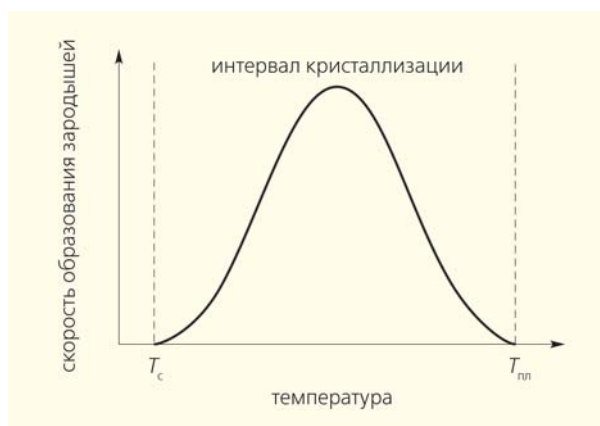


Рис.3. Зависимость скорости образования зародышей кристаллизации полимера от температуры.

подвижность полимера, обеспечивающая саму возможность процесса кристаллизации. Выше температуры плавления кристаллизация полимера, очевидно, также невозможна. Изменение T_c полимера на многие десятки градусов (рис.2) может сильнейшим образом сдвигать интервал кристаллизации полимера, что имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Таким образом, диспергирование полимера до наноразмеров расширяет область его высокоэластического состояния на десятки градусов и соответственно уменьшает температурную область стеклообразного состояния.

Зародыши на старте

Итак, для кристаллизации вещества из раствора/расплава необходимо наличие зародышей кристаллизации. Как правило, в реальных жидких растворах/расплавах присутствуют случайные частицы, например, пылинки коллоидных размеров, разного рода примеси и т.д. Эти частички способны адсорбировать на своей поверхности кристаллизующееся вещество, в результате чего и образуется готовый зародыш, способный начать процесс кристаллизации. Такой вид зародышеобразования называют гетерогенным. Более того, когда необходимо облегчить, скажем, ускорить процесс кристаллизации, в раствор/расплав полимера вводят искусственные зародышеобразователи (рис.4).

Хорошо видно, что в чистом, блочном полимере полиэтиленоксиде (ПЭО) содержится относительно немного гетерогенных зародышей, запускающих его кристаллизацию с образованием сферолитов, т.е. сферических кристаллов, растущих из некоторого центра до тех пор, пока они не заполнят весь объем, занятый полимером. По мере увеличения количества вводимых зародышей число центров кристаллизации закономерно возрастает, в связи с чем сферолитов возникает больше

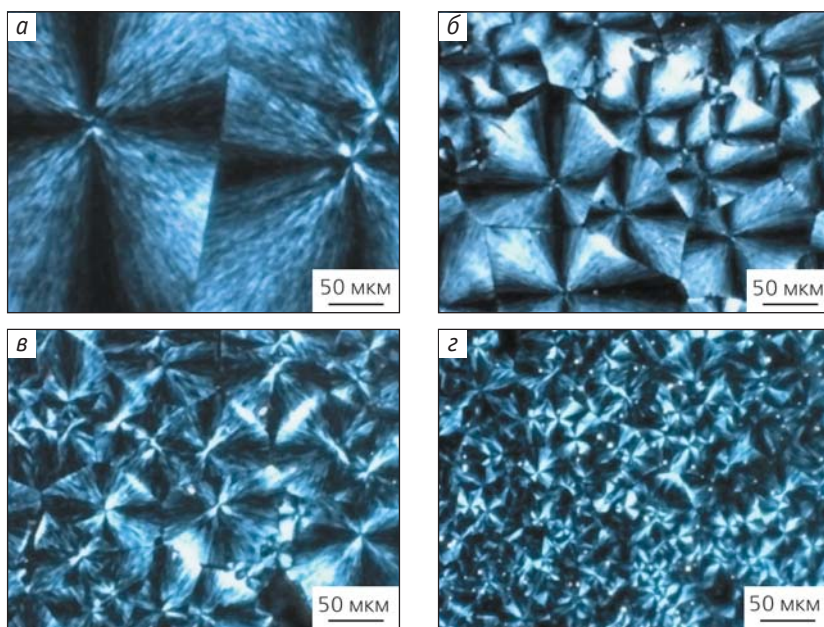


Рис.4. Микрофотографии кристаллической структуры чистого полиэтиленоксида (ПЭО, *а*) и ПЭО, в расплав которого было добавлены 1 (*б*), 5 (*в*) и 9 (*г*) процентов наночастиц двуоксида кремния в качестве гетерогенного зародышеобразователя (оптический микроскоп) [4].

и, как следствие, уменьшаются их размеры. Регулирование параметров кристаллической структуры полимера (в рассматриваемом случае — размеров сферолитов) имеет и важное прикладное значение. Уменьшение размеров сферолитов, в частности, заметно улучшает (оптимизирует) механические свойства полипропилена (ПП) [5].

Возникает вопрос: а что будет, если мы каким-либо образом уберем из раствора/расплава все случайные частицы и тем самым предотвратим гетерогенное зародышеобразование? Надо отметить, что сделать это весьма непросто, однако именно дробление вещества на наноразмерные домены позволяет достичь указанной цели. Рассмотрим, что произойдет с раствором/расплавом кристаллизующегося полимера, если мы будем дробить его на отдельные, все меньшие по размерам изолированные домены. На рис.5,*а* схематически

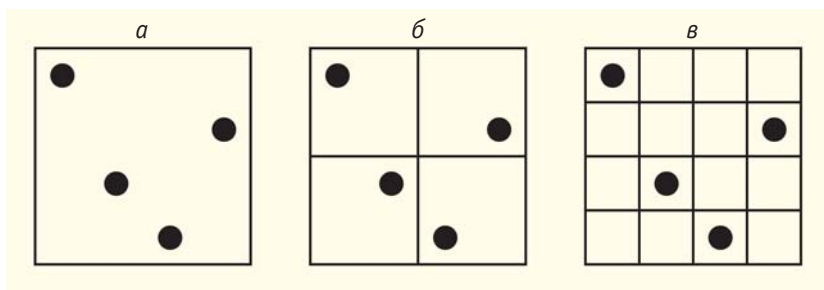


Рис.5. Схематическое изображение распределения гетерогенных зародышей кристаллизации полимера в его доменах разного размера.

представлен фрагмент объема расплавленного полимера, имеющего макроскопические размеры. Этот объем содержит определенное количество гетерогенных зародышей, количество которых определяет число сферолитов, возникающих при кристаллизации полимера. Что будет происходить в указанном расплаве, если мы начнем последовательно делить наш объем на все меньшие изолированные домены? Рисунки 5,*б,в* иллюстрируют эту ситуацию.

Сначала в каждом независимом домене будут содержаться гетерогенные зародыши (обозначены черными кружками), в связи с чем механизм кристаллизации в них ничем не будет отличаться от процесса, имеющего место в исходном макрообъеме (рис.5,*б*). Однако, начиная с некоторого критического размера образующихся доменов, гетерогенный зародыш окажется не в каждом из них

(рис.5,*в*). Чем мельче будут образующиеся домены, тем большее их число не получит таких зародышей, т.е. тем больше станет доменов, свободных от них. Реальные количества «свободных» и имеющих гетерогенные зародыши доменов могут заметно отличаться друг от друга. Так, например, в системе из блоксополимера ПЭО (кристаллизующийся блок) и полибутадиена концентрация микродоменов в структуре блоксополимера (по данным трансмиссионной микроскопии) составляет 10^{16} см^{-3} , тогда как концентрация высокоактивных гетерогенностей (зародышей) в самом ПЭО — 10^6 см^{-3} [6].

А что же будет происходить при охлаждении доменов вещества, не содержащих гетерогенных зародышей? Сможет ли закристаллизоваться вещество, не содержащее готовых центров кристаллизации? Оказывается, такой способ кристаллизации вполне возможен. Однако, поскольку вообще без зародышей раствор/расплав вещества закристаллизоваться не способен, он организует, создает такие зародыши самостоятельно. По мере охлаждения расплава/раствора в нем в силу вероятностных факторов возникают некие области, атомы/молекулы которых расположены достаточно организованно. Однако тепловое движение непрерывно смещает указанные атомы из

этого упорядоченного состояния и пытается его разрушить. Но в конце концов, при достаточно низких температурах, упорядоченные зародышевые структуры (физики называют их флуктуациями) становятся вполне устойчивыми и сами могут служить зародышами кристаллизации. Такой вид зародышеобразования называется гомогенным. Очевидно, что при этом необходимо охладить раствор/расплав полимера в значительно большей степени, чем в случае гетерогенного зародышеобразования.

Итак, в высокодисперсных системах (содержащих большое количество маленьких, наноразмерных доменов) на основе кристаллизующихся полимеров инициирование кристаллизации может происходить по разным механизмам. Это обстоятельство приводит к явлению так называемой фракционированной кристаллизации, при которой зарождение кристаллов в различных доменах осуществляется по различным механизмам, а следовательно, и весь процесс кристаллизации будет происходить по-разному, и в частности при разных температурах.

Как измельчить полимер

Прежде чем перейти к рассмотрению особенностей кристаллизации полимеров при нанометровых объемных ограничениях, необходимо кратко коснуться вопроса о том, каким образом можно измельчить полимер до таких размеров. Диспергирование вещества — задача непростая, поскольку приходится «работать» против поверхностных сил, которые всегда «стремятся» уменьшить его межфазную поверхность. Тем не менее химики разработали довольно много методов приготовления полимеров, имеющих нанометровые размеры; остановимся на двух из них.

Весьма популярный и эффективный способ создать нанообъемные ограничения для кристаллизующегося полимера — метод так называемой силовой сборки многослойных полимерных систем [7]. Этот процесс осуществляется путем соэкструзии (параллельного выдавливания расплавов через щелевую фильеру), что позволяет получить пленки, состоящие из практически любого числа слоев несовместимых полимеров.

Важно отметить, что при этом удастся регулировать толщину чередующихся слоев в широких пределах — от микрометрового до нанометрового уровня. Структура подобного рода многослойных полимерных пленок представлена на рис.6. Очевидно, что если хотя бы один из слоев в такой системе состоит из кристаллизующегося полимера, возникает очень удобная и эффективная возможность исследования его кристаллизации в слоях практически любой толщины.

Толщина слоев оказывает сильнейшее влияние на морфологию способного к кристаллизации

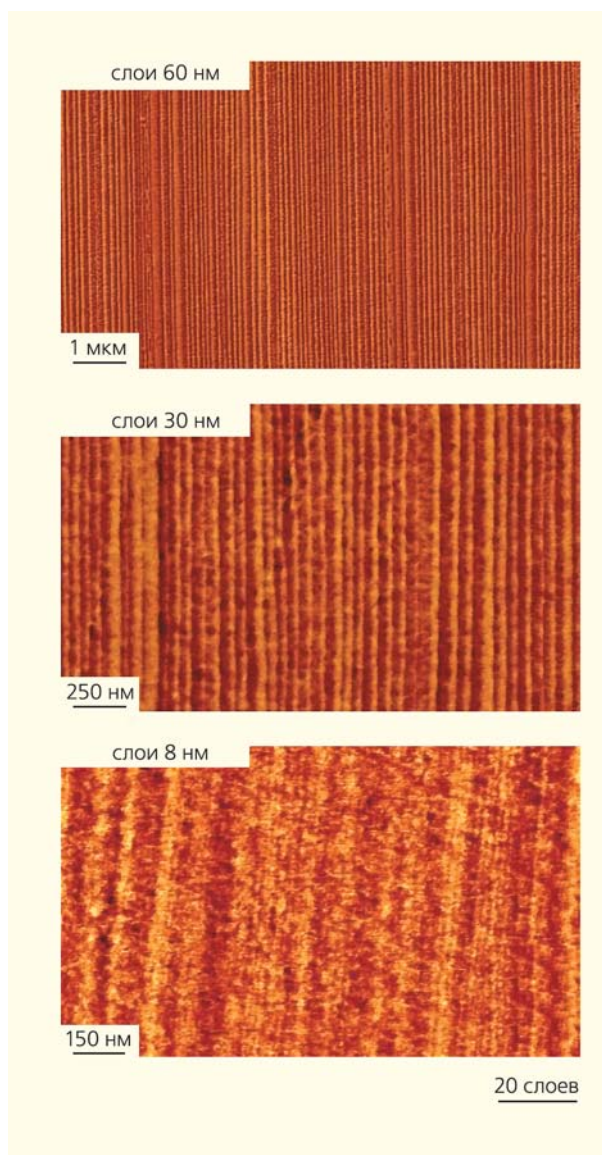


Рис.6. Топографическое изображение поперечного среза многослойных пленок на основе двух несовместимых полимеров (атомно-силовой микроскоп) [8]. Пленки получены методом силовой сборки многослойных полимерных систем и имеют различное количество слоев.

полимера, включенного в такие многослойные пленки. На рис.7 схематически представлена эволюция морфологических форм кристаллизующегося полимера по мере уменьшения толщины слоев, которыми он ограничен. Выше толщин слоев от 10 мкм структура полимера состоит из традиционных трехмерных сферолитов. При толщинах в 1 мкм и менее при кристаллизации полимера образуются сплюснутые двумерные сферолиты (дискоиды). Дальнейшее уменьшение толщины слоев (до 100 нм) препятствует образованию сферолитов, и кристаллизация происходит в виде отдельных стопок плоских пластин (ламелей). И на-

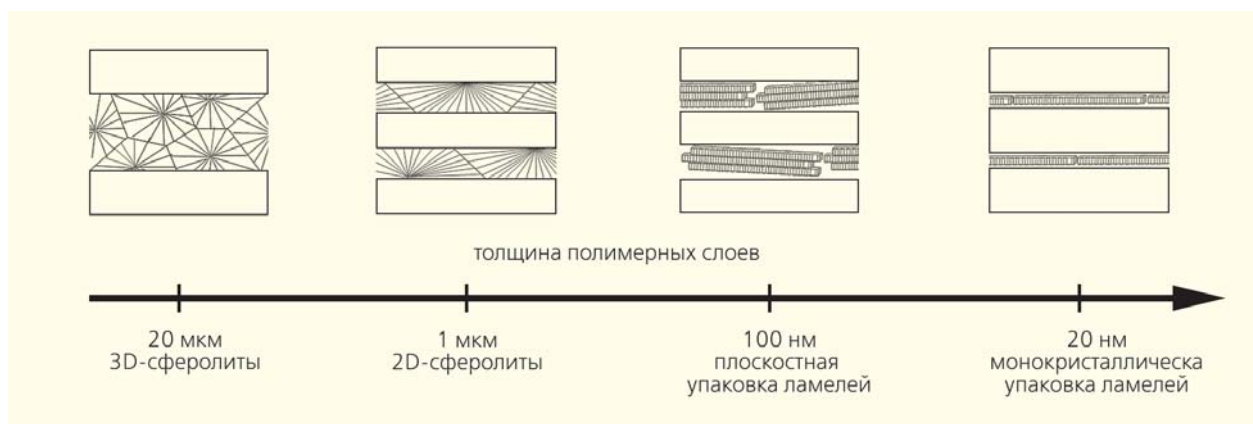


Рис.7. Структурная эволюция кристаллических слоев полимера в зависимости от их толщины в многослойных пленках, полученных методом силовой сборки многослойных полимерных систем [7].

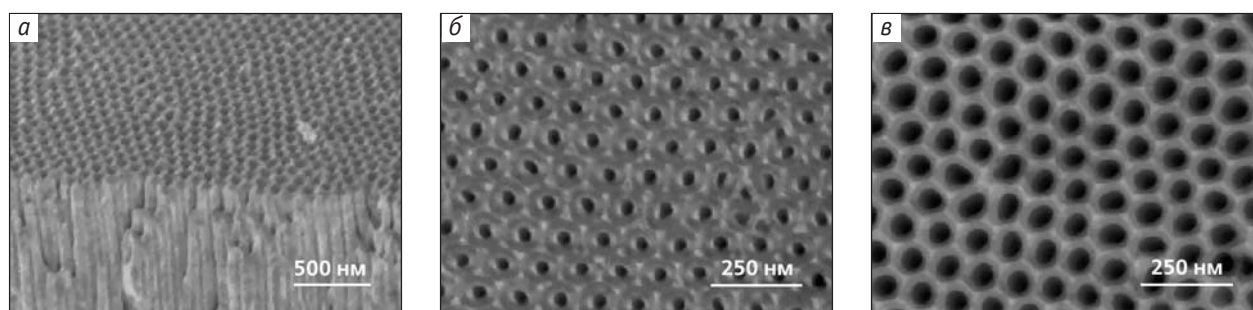


Рис.8. Микрофотографии ОАП-темплатов с диаметром цилиндрических каналов: 35 нм, вид сбоку (а); 35 нм, вид внешней поверхности (б) и 65 нм, вид внешней поверхности (в) (сканирующий электронный микроскоп) [9].

конец, при толщинах меньше 20 нм полимер кристаллизуется в виде отдельных ламелей, строго ориентированных вдоль направления ограничивающих слоев полимера.

Другой действенный способ устроить нановolumные ограничения для кристаллизующегося полимера — использовать так называемые темплаты, т.е. пластины, которые пронизаны системой прямолинейных цилиндрических каналов, расположенных параллельно друг другу в жестких матрицах [9]. Жесткие нанопористые оксидные алюминиевые пластины (ОАП) получают методом электрохимической анодизации.

На рис.8 приведены микрофотографии поверхности нескольких ОАП-темплатов с различным диаметром цилиндрических каналов. Заполнение прямолинейных каналов в темплатах полимером позволяет по сути диспергировать его до наноразмерных агрегатов. Важно отметить, что диаметр пор в таких темплатах можно регулировать в широких пределах, — это дает возможность изучать зависимости различных свойств полимера от его геометрических размеров.

Нанопористые алюминиевые темплаты, заполненные расплавом/раствором полимера, легко растворяются (например, в щелочах), в результате

чего полимер может быть получен в виде наностержней (нанопроволоки) или нанотрубок.

На рис.9 представлены продукты, которые позволяют изучать свойства полимеров в наносоостоянии. Свойства такого рода нанобъектов были предметом многочисленных исследований, и к настоящему времени накопился обширный материал, позволяющий сделать некоторые обобщения.

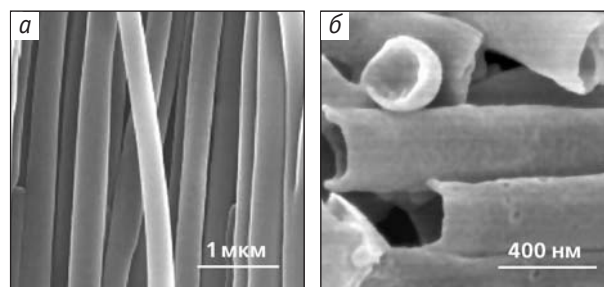


Рис.9. Микрофотографии наностержней из синдиотакического ПС (а) [10] и нанотрубок из поливинилиденфторида (ПВФ) (б) [11], полученных путем заполнения алюминиевой пористой матрицы расплавом ПС (а) и раствором ПВФ в диметилформамиде (б) с последующим растворением Al-матрицы (сканирующий электронный микроскоп).

Теплофизика нанобъема

Для исследования фазовых переходов в кристаллизующихся полимерах, как и для других твердых тел, наиболее эффективен метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), который позволяет контролировать температуру и теплоту кристаллизации в веществах вообще и в полимерах в частности. Метод ДСК заключается в измерении теплоты фазовых переходов кристаллизующихся веществ. С этой целью исследуемое вещество нагревают (охлаждают) с постоянной скоростью (термин «сканирующий» относится именно к изменению температуры) и одновременно измеряют количество выделяемой (поглощаемой) веществом теплоты. Если вещество при некоторой температуре плавится, тепло, очевидно, при этом поглощается, что выражается в появлении пика на термограмме. Площадь пика как раз и характеризует теплоту (энтальпию) фазового перехода, в данном случае процесса плавления.

Рассмотрим подробнее влияние нанобъемных ограничений на процесс кристаллизации такого хорошо изученного полимера, как полипропилен (рис.10) [12]. В этом исследовании изучали кристаллизацию блочного, массивного образца

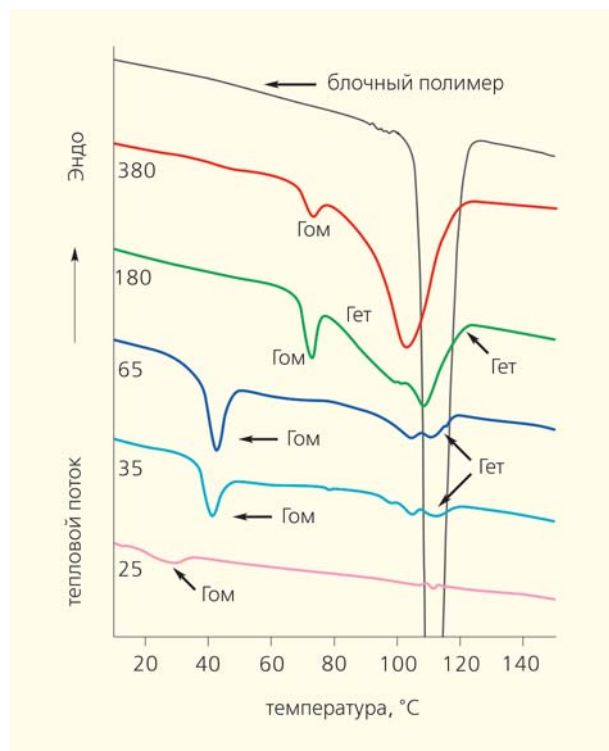


Рис.10. ДСК-термограммы кристаллизации полипропилена (ПП) в массивном (блочном) состоянии и в цилиндрических порах ОАП-темплате. Цифры у кривых — диаметр пор в нанометрах; пики кристаллизации, проходившей при гетерогенном зародышеобразовании, — Гет; при гомогенном зародышеобразовании — Гом [12].

ПП (верхняя кривая) и ПП, введенного в наноразмерные цилиндрические поры различного диаметра в алюминиевом темплате.

Хорошо видно, что блочный полимер кристаллизуется примерно при температуре 115°C, давая один очень интенсивный пик кристаллизации. Как мы уже отмечали, кристаллизация в этом случае инициируется гетерогенным зародышем (об этом свидетельствует, в частности, ее высокая температура). Включение полимера в нанопоры диаметром 380 нм дает уже два пика кристаллизации: при 70 и 105°C. Сильное переохлаждение подсказывает, что можно думать о гомогенном характере зародышеобразования в ПП, кристаллизующемся при 70°C. Второй наблюдаемый на термограмме пик (при 105°C) говорит о том, что часть доменов кристаллизуется с помощью другого механизма — посредством гетерогенного зародышеобразования, характерная температура которого, однако, стала несколько ниже. Как следует из рис.10, при последовательном уменьшении размеров фазы ПП (вплоть до 25 нм) вклад гетерогенного зародышеобразования в процесс кристаллизации непрерывно снижается, а гомогенного — увеличивается. При наименьших из исследованных объемных ограничений (диаметр пор 25 нм) кристаллизация инициируется исключительно гомогенным зародышеобразованием, что доказывается высокой степенью переохлаждения (разница между температурой кристаллизации блочного полимера и диспергированного в 25-нанометровых доменах составляет около 100°C). Важно отметить, что явления, рассмотренные в данном разделе на примере ПП, оказываются общими для любых кристаллических полимеров. Наблюдаемое наличие нескольких пиков кристаллизации говорит о фракционированном ее характере в узких порах.

Итак, объемные ограничения в пределах 10—50 нм сильнейшим образом влияют на такие важнейшие характеристики полимера, как его температура стеклования, температура и теплота плавления, степень кристалличности и т.д. А что будет, если объем полимера попытаться уменьшить в еще большей степени? Вообще говоря, это сложная задача. Тем не менее существуют так называемые цеолиты — природные и искусственные кристаллы, пронизанные полостями и каналами (окнами) размером 0.2—1.5 нм. Кроме цеолитов есть довольно обширный класс слоистых наносиликатов, типичные представители которых — монтмориллониты. Кристаллическая структура таких минералов содержит параллельно расположенные плоские силикатные пластины, между которыми имеется зазор в 0.8—1.0 нм. Если заполнить каналы в подобных объектах полимером, то, очевидно, удастся добиться его еще большей дисперсности, чем в рассмотренных выше случаях.

Типичный размер молекулярных клубков составляет десятки нанометров, в связи с чем казалось, что сформулированная выше задача невы-

полнима. Однако ученые все же сумели ввести полимеры в столь узкие пространства. Выяснилось, что полимеры легко сорбируются и цеолитами, и нанослоевыми силикатами. Возникает вопрос: каким образом клубки полимера, имеющие размеры, которые существенно превышают диаметр пор, эффективно проникают в них? Ответ заключается в уникальных особенностях молекулярного движения длинных цепных полимерных молекул. Оказывается [13], цепные молекулы благодаря своей гибкости способны к так называемому репационному, т.е. «змееподобному», поступательному молекулярному движению (рис.11).

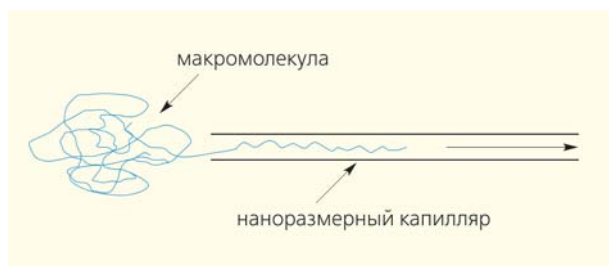


Рис.11. Схема миграции полимерной цепи в пору, имеющую меньший диаметр, чем размер макромолекулярного клубка.

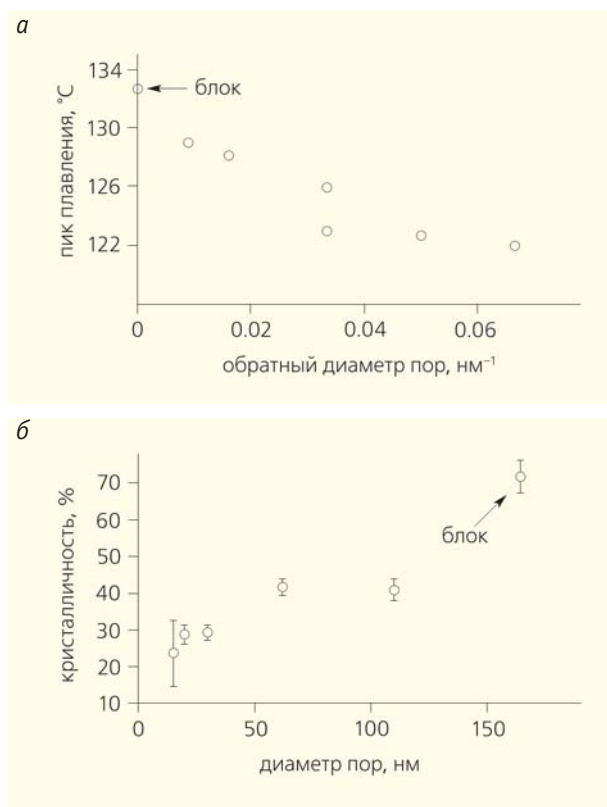


Рис.12. Зависимость температуры плавления линейного ПЭ (а) и его степени кристалличности (б) от диаметра пор в алюминиевом темплате, в котором проводят кристаллизацию и плавление [14].

Как следует из рис.11, именно гибкость макромолекул позволяет им двигаться таким образом и в результате проникать в столь узкие поры. Полимерный клубок, имеющий размеры значительно большие, чем диаметр пор, разматывается как клубок ниток, а затем «рептирует» в узкое пространство, как это показано на рисунке. Именно такое движение позволяет длинным цепным молекулам «заползать» в самые узкие щели и поры вне зависимости от молекулярной массы (длины цепочки) полимера. Правда, проникнув в столь узкое пространство, макромолекула немедленно утрачивает свое главное свойство — гибкость. Действительно, ей очень трудно изменять свою форму в столь стесненных условиях. Как следствие, полимер, сорбированный в столь малых объемах, полностью лишается способности как к стеклованию, так и к кристаллизации. Однако, если этот же полимер извлечь (экстрагировать растворителем) из узких каналов в цеолитах или слоевых наносиликатах, он полностью восстановит все свои полимерные свойства, в частности снова станет способным и к стеклованию, и к кристаллизации.

Итак, выше было показано, что процессы кристаллизации полимеров сильнее всего зависят от объемных пространственных ограничений, в которых осуществляется кристаллизация. Важно отметить, что такого рода кристаллизация кардинально влияет на структуру и свойства результирующего материала. В работе [14] использовали алюминиевые темплате для исследования влияния пространственных ограничений на структуру и свойства линейного ПЭ. Рис.12 демонстрирует влияние размера нанопор на температуру плавления (а) и степень кристалличности полимера (б). Хорошо видно, что объем ПЭ-фазы, в которой происходит его кристаллизация, в огромной степени сказывается как на температуре плавления полимера, так и на его степени кристалличности. В частности, уменьшение диаметра пор в темплате до 20 нм снижает степень кристалличности ПЭ от 70 до 30%.

Стремление ориентироваться

Мы видели, что полимер, измельченный до наноразмеров, демонстрирует особые теплофизические свойства. Не менее сильное воздействие нановolumные ограничения оказывают и на структуру кристаллизующегося полимера. Прежде чем мы рассмотрим этот аспект проблемы, необходимо напомнить некоторые важные структурные особенности кристаллизации полимеров.

Этот процесс, как правило, протекает с образованием уже упоминавшейся сферолитной структуры (рис.4). Поскольку полимер кристаллизуется из аморфного, неупорядоченного состояния (рис.1), не очень ясно, каким образом аморфное вещество, представляющее в структурном плане по сути вой-

лок (материал, состоящий из хаотически перепутанных волокон), может самопроизвольно превратиться в столь высокоорганизованную структуру. Действительно, трудно себе представить, как можно расплести систему взаимно перепутанных полимерных цепей для укладки их в совершенную кристаллическую решетку. Поскольку за разумное время распутать связанные между собой полимерные клубки практически невозможно, природа находит другой, альтернативный путь для упорядочения (кристаллизации) такой системы (рис.13). Здесь на помощь приходит все то же важнейшее свойство полимеров — гибкость их макромолекул.

Оказывается, для создания дальнего (кристаллического) порядка совершенно не обязательно распутывать все взаимопроникающие полимерные цепочки. Полимерные цепи благодаря их гибкости способны кристаллизоваться индивидуально, образуя складчатую структуру так, как это показано на рис.13. Именно таким образом возникают базовые элементы для создания самых разных кристаллических структур — ламели. Их строение схематически представлено на рис.14. Как следует из этого рисунка, кристаллизация полимера приводит к образованию ламелей толщиной порядка 10 нм, имеющих другие грани микрометровых размеров. Важно отметить еще одну особенность кристаллизации полимера. Возникающие кристаллические ламели находятся в окружении макромолекул, которые не смогли закристаллизоваться в столь сложных условиях. Другими словами, в закристаллизованном полимере всегда содержится аморфная часть (аморфные прослойки), в связи с чем одной из характеристик таких полимеров служит степень кристалличности (процентное содержание кристаллической фазы по отношению к общей массе полимера).

Именно кристаллические ламели становятся теми «кирпичиками», из которых строятся другие, более сложные кристаллические структуры полимера. Например, упомянутые выше, наиболее распространенные морфологические формы — сферолиты — возникают при кристаллизации полимера из некоего зародыша (рис.4). Поскольку ламели в структуре сферолита ориентированы во всех направлениях одинаково, в целом эта структура не имеет предпочтительной молекулярной ориентации.

Важный параметр, определяющий общую ориентацию полимера, — направление осей закристаллизованных макромолекул, собранных в складки (так называемая С-ось). Когда говорят об ориентированном кристаллическом полимере, имеют в виду, что С-оси макромолекул в кристаллитах (ламелях) ориентированы в каком-либо одном направлении. Структура ориентированного полимера (волокна) схематически представлена на рис.15.

Высокие механические показатели полимерных волокон связаны с ориентацией кристаллитов таким образом, что С-оси макромолекул оказыва-



Рис.13. Схема кристаллизации полимера путем складывания индивидуальных цепей.

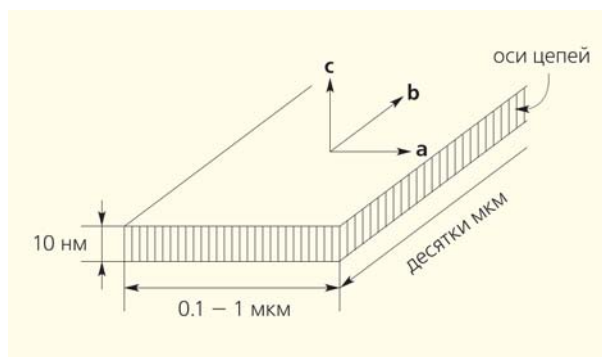


Рис.14. Схема строения кристаллической ламели в кристаллизующемся полимере, ее примерные размеры и ориентация полимерных сложенных цепей по отношению к плоскости ламели.

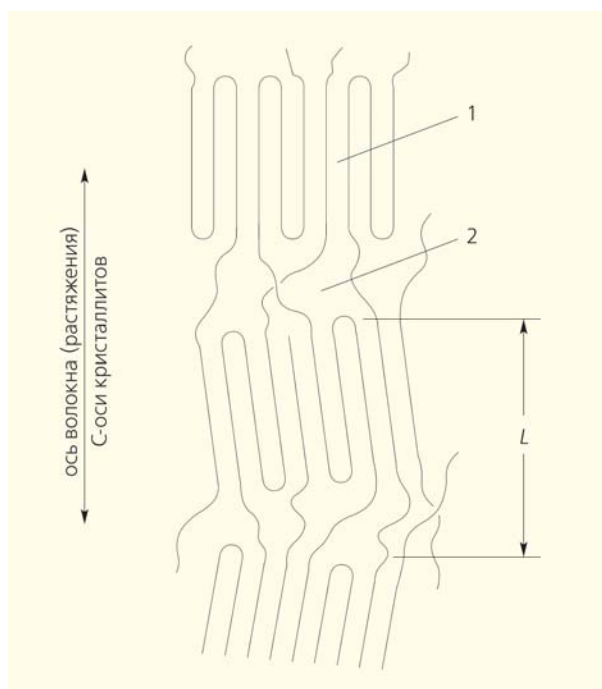


Рис.15. Схема строения ориентированного кристаллического полимера: 1 — складчатый кристаллит; 2 — аморфная область; L — большой период.

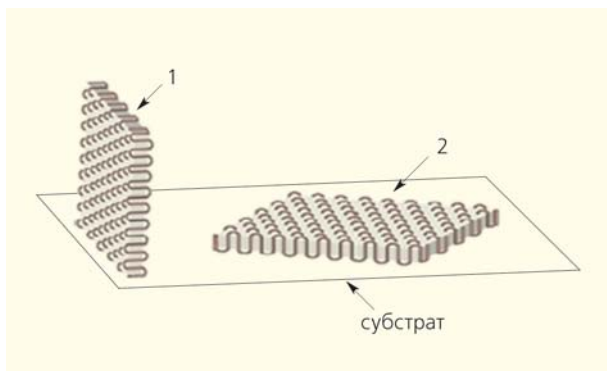


Рис.16. Схематическое изображение кристаллических полимерных ламелей, построенных путем складывания макромолекул: два варианта ориентации ламели по отношению к субстрату — торцевая (1) и плоскостная (2).

ются ориентированными вдоль оси волокна. Ориентированный полимер характеризуется большим периодом (L), величину которого задает длина кристаллита в направлении С-оси макромолекул плюс размер аморфной прослойки, разделяющей соседние кристаллиты.

Теперь рассмотрим, каким образом наноразмерные объемные ограничения могут повлиять на структуру кристаллизующегося полимера. Кристаллизация при нанообъемных ограничениях осуществляется практически всегда при контакте расплава полимера с ограничивающей поверхностью. При этом образующиеся при кристаллизации ламели могут ориентироваться относительно этих поверхностей по крайней мере двумя способами (рис.16).

Как следует из рис.16, ориентация ламели по отношению к поверхности может быть плоскостной, когда С-оси макромолекул ориентированы перпендикулярно поверхности субстрата (в англо-

язычной литературе такая ориентация обозначается как flat on), и торцевой — с осями вдоль плоскости субстрата (edge on). Конечно, энергетически выгоднее ориентация flat on, так как при этом кристаллическая ламель организует значительно большее число контактов с поверхностью субстрата.

Ориентация ламелей (а значит и цепей макромолекул) определяется влиянием ограничений на условия зарождения и роста кристаллов. Ярким примером ограничений, накладываемых на рост кристаллов, служит кристаллизация полимеров в цилиндрических нанопорах (рис.17). Как было отмечено выше, ламели энергетически выгодно «прилипнуть» к стенке поры широкой гранью, на которой выступают складки сложенных макромолекул. В этом случае преимущественный рост кристаллов происходит вдоль оси капилляра, и следовательно, С-оси макромолекул оказываются выстроенными нормально оси нанопоры (рис.17). Обычно именно таким образом ориентируются кристаллические ламели полимеров и в наноразмерных темплатах.

Однако это не единственный путь, по которому может идти ориентация кристаллических ламелей полимера в нанопоре. Существует как минимум еще один фактор, который способен повлиять на ориентацию кристаллитов в ограниченном пространстве. Речь идет о взаимодействии кристаллизующегося полимера со стенкой поры.

На межфазной границе, в частности на стенке цилиндрической поры, может происходить интенсивное зарождение кристаллов. В этом случае на поверхности образуется большое число зародышей, вследствие чего зародившиеся кристаллы не могут эффективно расти вдоль стенки нанопор так, как это представлено на рис.17 (слева). При большом количестве зародышей, возникающих на субстрате, их рост вдоль его стенок резко затрудняется (рис.18). Зародившиеся кристаллы наталки-

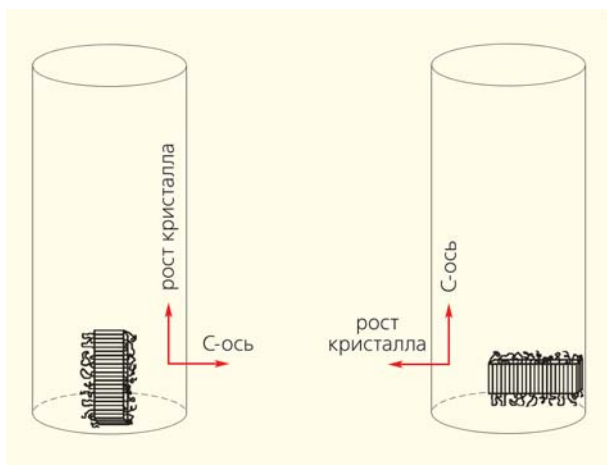


Рис.17. Возможные направления роста кристаллитов и ориентации С-осей в них в наноразмерных цилиндрических порах (показаны красными стрелками).

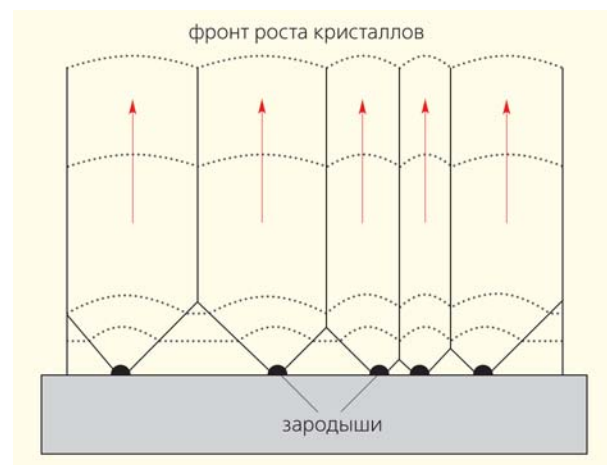


Рис.18. Схема зарождения и роста кристаллов полимера при активном зародышеобразовании на межфазной границе. Стрелками показано направление роста кристаллов [15].

ваются на соседние зародыши, и им ничего не остается, как расти в глубь нанопоры в направлении, нормальном оси нанопоры, — это показано стрелками на рис.17 (справа). Рост кристаллов в направлении, перпендикулярном межфазной поверхности, очевидно, будет приводить к ориентации *S*-осей цепей в направлении большой оси цилиндрической нанопоры. Другими словами, ориентация кристаллов полимера, растущего в цилиндрической нанопоре, может происходить как параллельно, так и нормально направлению оси нанопор.

* * *

Таким образом, объем полимера в нанометровом диапазоне решающим образом влияет на его структуру и свойства. При уменьшении объема полимерной фазы, начиная примерно с линейного размера в 50 нм, резко изменяются базовые фундаментальные свойства полимеров. Температура стеклования может понижаться на десятки и даже сотни градусов, резко падают температуры и теплоты кристаллизации поли-

меров. Наблюдается сильное (на десятки градусов) снижение теплоты плавления, резко (в несколько раз) уменьшается степень кристалличности полимеров. Структурные данные свидетельствуют о сильном влиянии взаимодействия с субстратом полимера в процессе его кристаллизации, что приводит к существенным изменениям в ориентации кристаллитов в том случае, если нанограничения оказываются различными в разных направлениях.

Полученные данные имеют большое значение для изготовления таких миниатюрных объектов, как наностержни и нанопроволоки, которые необходимы для разработки и создания современных устройств, используемых для решения важных прикладных проблем в микроэлектронике и биомедицине. Указанные объемные эффекты необходимо учитывать и при создании наноструктурированных пленок для солнечных батарей, полимерных мембран энергетических сепараторов, а также для адресной доставки лекарств и во многих других областях. ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 14-03-00617-а и 15-03-03430-а) и гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущей научной школы НШ-1683.2014.3.

Литература

1. Ю-Винг М., Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты. Серия: Мир материалов и технологий. М., 2011.
2. Волынский А.Л. Нанокompозит с полимерной матрицей // Наука в России. 2009. №4. С.4—7.
3. Forrest J.A., Dalnoki-Veress K. The glass transition in thin polymer films // Adv. Colloid and Interface Sci. 2001. V.94. P.167—195.
4. Lee E., Hong J.-Y., Ungarb G., Jang J. Crystallization of poly(ethylene oxide) embedded with surface-modified SiO₂ nanoparticles // Polym. Int. 2013. V.62. P.1112—1122.
5. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М., 1967.
6. Castillo R.V., Arnal M.L., Müller A.J. et al. Fractionated crystallization and fractionated melting of confined PEO microdomains in PB-b-PEO and PE-b-PEO diblock copolymers // Macromolecules. 2008. V.41. P.879—889.
7. Carr J.M., Langbe D.S., Ponting M.T. et al. Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review // J. Mater. Res. 2012. V.27. P.1326—1350.
8. Liu R.Y.F., Bernal-Lara T.E., Hiltner A., Baer E. Interphase materials by forced assembly of glassy polymers // Macromolecules. 2004. V.37. №18. P.6972—6979.
9. Michell R.M., Blaszczyk-Lezak I., Mijangos C., Muller A.J. Confinement effects on polymer crystallization: from droplets to alumina nanopores // Polymer. 2013. V.54. №16. P.4059—4077.
10. Wu H., Wang W., Yang H., Su Z. Crystallization and orientation of syndiotactic polystyrene in nanorods // Macromolecules. 2007. V.40. P.4244—4249.
11. Steinbart M., Senz S., Ralf B., Webrspohn R.B. et al. Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls // Macromolecules. 2003. V.36. P.3646—3651.
12. Duran H., Steinbart M., Butt H.-J., Floudas G. From heterogeneous to homogeneous nucleation of isotactic poly(propylene) confined to nanoporous alumina // Nano Lett. 2011. V.11. P.1671—1675.
13. De Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca; N.Y., 1979.
14. Shin K., Woo E., Jeong Y.G., Chulkyu Kim et al. Crystalline structures, melting, and crystallization of linear polyethylene in cylindrical nanopores // Macromolecules. 2007. V.40. P.6617—6623.
15. Li H., Yan S. Surface-induced polymer crystallization and the resultant structures and morphologies // Macromolecules. 2011. V.44. P.417—428.