

Федеральное агентство по образованию Российской Федерации  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тихоокеанский государственный университет»

## **КЛАССИФИКАЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Методические указания для самостоятельной работы по дисциплине  
«Технология композиционных материалов» студентов специальности  
250303 «Технология деревообработки» всех форм обучения

Хабаровск  
Издательство ТОГУ 2007  
2007

УДК 674-416

Классификация и особенности структуры композиционных материалов:  
Методические указания для самостоятельной работы по дисциплине  
«Технология композиционных материалов» студентов специальности  
250303 «Технология деревообработки» всех форм обучения  
Сост. О.Ю. Еренков. – Хабаровск: Издательство ТОГУ, 2007. с.

Методические указания составлены на кафедре Технология деревообработки.  
Представлена общая классификация композиционных материалов и  
особенности структуры композиционных полимерных материалов.  
Приведены основные сведения о формировании надмолекулярной структуры  
композиционных материалов. Указания предназначены для самостоятельной  
работы студентов при подготовке к лекционным и практическим занятиям.

Печатается в соответствии с решениями кафедры «Технология  
деревообработки» и методического совета Дальневосточного  
лесотехнического института.

© Издательство  
Тихоокеанского  
государственного  
университета, 2007

## Особенности структуры полимеров

Полимеры представляют собой особый класс химических соединений, специфика свойств которых обусловлена большой длиной, цепочным строением и гибкостью составляющих их макромолекул. При этом под макромолекулой понимают совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению, соединенных химическими связями в линейную или разветвленную структуру, достаточно высокой молекулярной массы.

Количество однообразных элементов в молекулах полимера различно и колеблется от 10 тысяч до 2 миллионов [3,4,5,6]. Такое большое число элементарных частиц обуславливает очень высокий молекулярный вес, поэтому полимеры называют также высокомолекулярными соединениями.

Макромолекулы полимеров на отдельных участках соединяются между собой. В плоскости получается сетчатая структура, а в объеме - пространственная. Понятие «макромолекула» теряет при этом смысл, поскольку возникает цельный комплекс единого полимерного вещества. Но единичные элементарные звенья молекул как отдельно, так и в соединении с несколькими соседними в физико-химическом отношении бывают самостоятельными единицами. Их называют сегментами.

Гибкость составляющих полимер макромолекул или гибкость цепи - важнейшая особенность полимеров, определяющая его основные макроскопические свойства. Гибкость цепи - это способность ее изменять форму под влиянием теплового движения звеньев или внешнего поля, в которое полимер помещен. Гибкостью цепных молекул определяется способность материала к деформированию: она реализуется путем преодоления физических, т.е. слабых, связей между звеньями и сегментами, тогда как при деформировании низкомолекулярных тел изменяется расстояние между атомами, т.е. преодолеваются химические (сильные) связи.

Поэтому модуль упругости полимеров гораздо ниже, чем у традиционных материалов.

Гибкость макромолекул полимера обеспечивается за счет свободы внутреннего вращения отдельных частей макромолекулы относительно друг друга. Вследствие теплового движения происходят колебания звеньев за счет разрыва небольших межмолекулярных связей без существенного изменения межатомных расстояний в основной цепи. Гибкость полимеров уменьшается с увеличением степени разветвленности в цепи для термопластов и, особенно при образовании химических связей между цепями и их сегментами в реактопластах [3,5,6,7].

Молекула любого вещества характеризуется определенным пространственным расположением атомов и наличием определенных связей между ними. Это обуславливает химическое строение или конфигурацию молекул [6]. Установлено, что поворот одной части молекулы относительно другой может сопровождаться и не сопровождаться разрывом химических связей. В первом случае до и после поворота молекула имеет разные конфигурации.

Изменение формы молекул под влиянием теплового движения или под действием внешнего поля, не сопровождающееся разрывом химических связей, называется конформационным превращением, а формы молекул - конформациями.

Полимерные цепи могут принимать разнообразные конформации без изменения конфигурации, т.е. без разрыва химических связей. Известны [3,8,9] несколько типов конформаций макромолекул (рис.1.1):

- конформация макромолекулярного клубка, т.е. более или менее свернутая конформация, которую клубок может принимать под влиянием теплового движения, рис.1а;

- конформация вытянутой жесткой палочки (или стержня), рис.1.1б;

- конформация глобулы, т.е. очень компактной сферической частицы, рис..1.1в;

- складчатая конформация, характерная для многих кристаллических полимеров, рис.1.1г;

- конформация «коленчатого вала», или «кривошипа», рис. .11д.

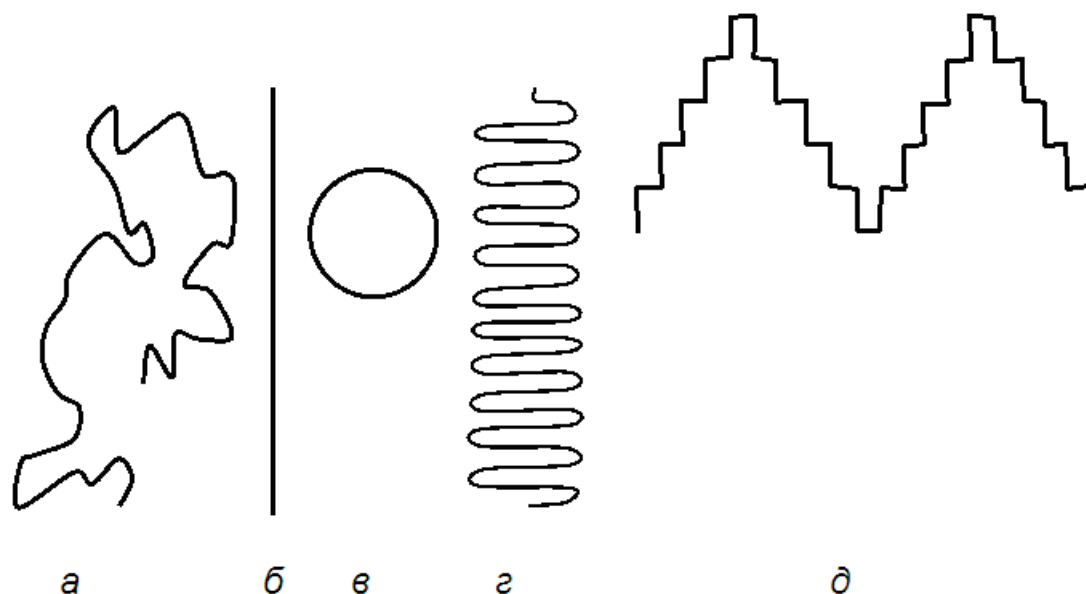


Рис.1.1. Типы конформаций макромолекул

Главная особенность строения полимерного соединения - это наличие цепных молекул, в которых последовательно связано большое число атомов. Для такого соединения характерны два типа связей – химические и межмолекулярные, резко различающиеся по энергии и длине. В самой цепи атомы соединяются между собой прочными химическими связями длиной 1 – 1,5 ангстрем, а между цепями на расстояниях 3 – 4 ангстрема существуют значительно более слабые межмолекулярные связи.

Свойства полимеров зависят не только от химической структуры его молекулы, но и от его надмолекулярной (физической) структуры. Под этим термином понимают способ упаковки макромолекул в пространственно выделяемых элементах, размеры и форму элементов, и их взаимное расположение в пространстве.

Первичная оценка физического строения материала состоит в присвоении его к классу кристаллических или аморфных тел, лишенных

кристаллической решетки. Такую оценку производят, например, с помощью метода рентгеноструктурного анализа [3,4,9].

Полная характеристика строения вещества основана на детальном описании его морфологии, т.е. совокупности наблюдаемых структурных образований, их формы и границ, взаимного расположения и иерархии.

Для многих типов кристаллизующихся полимеров обнаружено большое разнообразие морфологических форм надмолекулярных образований и их взаимосвязь с механическими свойствами. К основным морфологическим формам кристаллических полимеров относят различные монокристаллы (пластинчатые, фибриллярные, глобулярные) и сферолиты, а также некоторые промежуточные морфологические образования.

Первичным элементом любой морфологической формы кристаллического полимера является кристаллографическая ячейка, которая характеризуется, по аналогии с низкомолекулярными соединениями, строго определенными размерами-расстояниями между атомами, или периодами решетки и углами между плоскостями, в которых лежат эти атомы. Различное взаимное расположение элементарных ячеек приводит к образованию высших структурных форм в пределах кристаллического состояния вещества, определяющих морфологию кристаллического полимера.

Простейшие монокристаллы полимеров, рис.1.2, представляют собой монослойные пластины (ламели) толщиной 100 ангстрем и размером сторон до 1мкм. Оси *a* и *b* ячейки соответствуют длиной и короткой диагоналям ромба, а ось *c*, вдоль которой направлены макромолекулярные цепи, перпендикулярна плоскости кристалла. Для конформации полимерной цепи, входящей в данный кристалл, характерно появление регулярно повторяющихся изгибов (складок). В таком случае говорят, что цепь находится в складчатой конформации [3,8,9]

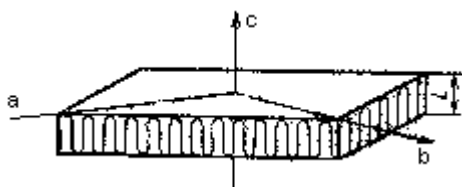


Рис.1.2. Схема простейшего монокристалла

Пластины являются первичными структурными элементами, различное расположение которых приводит к огромному разнообразию структурных форм кристаллических полимеров

В условиях отличных от формирования пластинчатых монокристаллов, происходит формирование фибриллярных кристаллов, напоминающих по внешнему виду ленты. Толщина фибриллярных кристаллов обычно 100-200 ангстрем, длина достигает многих микрон. Молекулярные цепи в таких кристаллах ориентируются перпендикулярно длинной оси кристалла и находятся в складчатой конформации.

В глобулярных кристаллах узлы решетки образуются отдельными макромолекулами в свернутых (глобулярных) конформациях, а взаимное расположение глобул в пространстве вполне регулярно, как в любом монокристалле. Такие кристаллы характерны для биополимеров.

Сферолиты – это сферически симметричные образования, построенные из радиально расположенных, расходящихся от центра лучей. Сферолиты являются высшими структурными формами в кристаллическом полимере и представляют собой типичные поликристаллические образования, получающиеся в реальных условиях формования отливок, пленок, волокон и других полимерных изделий на основе кристаллизирующихся высокомолекулярных соединений практически всех классов. Размеры сферолитов – от нескольких микрон до долей миллиметра, а в отдельных случаях они достигают значений порядка сантиметра [3,8,9,10,11]

Сферолиты построены из кристаллических фибриллярных или пластинчатых структурных элементов (кристаллитов), которые растут

радиально из одного общего центра. Макромолекулярные цепи в сферолите расположены перпендикулярно радиусу или под углом к нему не менее  $60^\circ$ , т.е. расположены тангенциально по отношению к радиусу сферолита. Кроме радиальных существуют также кольцевые сферолиты, представляющие собой систему чередующихся темных и светлых колец, рис. 1.3.



Рис.1.3. Сферолиты: *а*- кольцевой; *б*- радиальный

Один и тот же полимер в зависимости от условий кристаллизации может образовывать сферолиты различного типа. Преимущественная форма кристаллизации в каждом конкретном случае связана со степенью переохлаждения. При малых степенях переохлаждения обычно образуются сферолиты кольцевого типа, при больших – происходит преимущественный рост радиальных сферолитов.

Таким образом, сферолиты представляют собой сложные поликристаллические образования, составленные из простейших структурных форм. Наличие сферолитов неизбежно влечет за собой увеличение степени дефектности кристаллической структуры по сравнению с возникающей в простейших структурных элементах. При этом сферолитам, естественно, присущи все виды дефектов, характерные для простейших форм – локальные искажения кристаллографических ячеек, неупорядоченные поверхности складывания макромолекулярных цепей и т.п. Кроме того, в сферолите даже после завершения кристаллизации часть материала может



остаться аморфной и не войти в кристаллические образования. Макромолекулы в таких областях находятся преимущественно в форме глобул.

Простейшие структурные элементы внутри сферолита, как и сами сферолиты, связаны между собой большим числом межструктурных связей в виде проходных макромолекул, пучков макромолекул или закристаллизованных фибриллярных образований, построенных преимущественно из цепей в выпрямленной конформации. Такие связи образуются, если при кристаллизации макромолекула или несколько макромолекул одновременно входит в разные кристаллиты, находящиеся в одном и том же сферолите или даже в разных сферолитах. Это возможно вследствие очень низкой корреляции движений далеко отстоящих друг от друга участков полимерной цепи. Такие межструктурные связи соединяют как отдельные кристаллиты внутри пластин или фибриллярных кристаллов, так и любые другие элементы структуры полимера. Их образование специфично для полимеров и становится возможным только при достижении некоторой довольно большой молекулярной массы.

Межсферолитные границы подобны границам между зернами. Эти приграничные области обогащены низкомолекулярными фракциями, примесями, концами цепей и дефектами. Деформируемость и прочность такой «составной» структуры естественно зависит от податливости всех ее компонент. При таком составе податливость (низкие значения упругих постоянных) следует приписать сцеплению границ зерен и свернутых поверхностей ламелей, так как сцепление между цепями в ламели кристалла значительно сильнее межкристаллического взаимодействия [12].

Из всего вышеизложенного следует, что в кристаллических полимерах имеется большое многообразие структурных образований самых различных степеней упорядоченности, размеров и формы. Основные структурные элементы кристаллических полимеров и их размеры сведены в табл. 1.1.

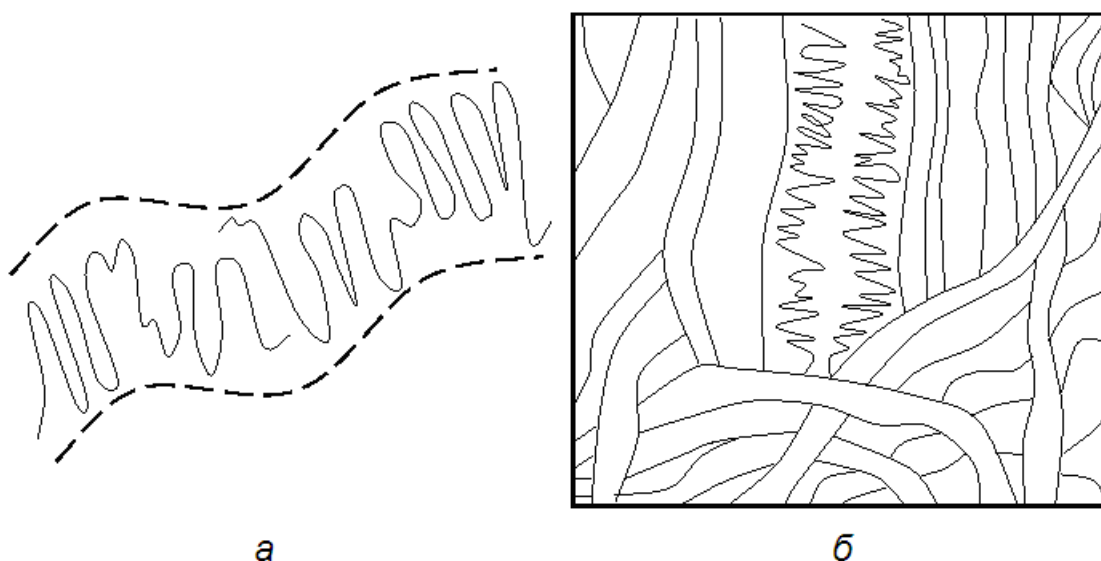
Таблица 1.1

## Структурные элементы кристаллических полимеров

Структурный элемент	Наименьший размер, Å	Наибольший размер, Å
Молекула	2-5	$10^3 - 10^5$
Кристаллографическая решетка	3-5	25 - 30
Кристаллит	20 - 100	100 - 500
Монокристалл	100	$10^4 - 10^5$
Сферолит	$10^5 - 10^7$	Более $10^7$

Аморфным строением называют такое, когда при образовании полимера макромолекулы занимают нерегулярное положение. Однако при этом полной хаотичности в их относительном расположении нет, они могут группироваться в мицеллы (частица дисперсной фазы, окруженная слоем молекул дисперсионной фазы), образующие в свою очередь уже видимые в микроскоп волоконца – фибриллы, и в глобулы, представляющие свернутые в клубок фибриллы, в пачки и т.д.

Наиболее удобно описывать структуру аморфных полимеров с помощью двумерной модели фибриллы со складчатыми доменами [3,4,8,10,12], рис. 1.4.



*Рис.1.4.* Двумерная схема строения аморфного тела: *а* – модель складчатой фибриллы; *б* – расположение фибрилл в неориентированном полимере.

Участки макромолекулярных цепей (домены) со средним диаметром 10 нм уложены параллельно друг другу. Домены соединены проходными цепями, плотность которых значительно ниже, чем плотность внутри домена.

Плотная укладка фибрилл приводит к более высокой супердоменной организации, сходной с надмолекулярной организацией кристаллических полимеров: группы микродоменов образуют ламели, из которых образуются супердомены диаметром до 10000 нм. На границе между супердоменами имеются полости – дефекты с поперечным размером 1000 нм. Такая модель объясняет низкую плотность полимерных материалов в твердом состоянии, по сравнению с плотностью низкомолекулярных твердых тел, из-за образования свободного объема в результате неплотной упаковки фрагментов цепной молекулы в структуре полимера.

Граничные области, проходные цепи в междоменном объеме, концы микрофибрилл и фибрилл являются слабыми местами структуры полимера; прочными местами структуры являются сами домены.

Известно, что полимеры обладают многоуровневой структурой (молекулярный, топологический, надмолекулярный, флокулярный или блочный уровни), элементы которой взаимосвязаны [11,12,13]. Кроме того, в результате воздействия на полимер могут быть образованы новые (вторичные) структурные элементы – трещины, поверхности разрушения, зоны пластической деформации. В настоящее время нет сомнений в том, что приближение сплошной среды не может служить адекватной моделью для реальных полимеров. Уже при синтезе полимеров в них появляется множество микро - мезо - и макродефектов, которые могут развиваться в процессе эксплуатации или переработки. Более того, эмпирически установлено, что при деформировании даже изначально однородных сред они приобретают иерархическую блочную структуру, характерные

пространственные масштабы которой  $L_i$  с достаточной степенью точности удовлетворяют соотношению

$$A_i = L_{i+1} / L_i = \text{const}, \quad (1.1)$$

где  $A_i$  коэффициент автомодельности,  $i = 0, 1, 2, \dots$

Необходимо отметить, что даже, если полимерный материал имеет однородную структуру, сами полимерные цепи, ее составляющие, могут быть неоднородными, то есть иметь связи различной прочности [5,6,7,8].

Полимерные цепи вследствие неидеальности их структуры (включений других атомов, нарушения локальной структуры цепи при полимеризации, включений звеньев различной регулярности, процессов окисления С – С связей и т.д.) содержат наряду с основными, прочными, слабые связи. Поэтому полимер имеет слабые места (дефекты), даже если он обладает идеальной структурой в расположении цепей и все цепи нагружены равномерно. С другой стороны, прочность снижается из-за неравномерной нагрузки по цепям вследствие существования коротких и длинных цепей и различной их ориентации.

Цепи реального полимера нагружены неравномерно по следующим причинам: микронеоднородность структуры полимера и слабые места структуры, наличие дефектов в структуре полимерных цепей, различная ориентация цепей по отношению к направлениям силы. Но основная причина заключается в существовании перенапряжений в микрообластях в вершине микротрещин [11,12].

Таким образом, анализ современных представлений о строении полимеров показывает, что данные материалы обладают структурной неоднородностью, которая проявляется как на уровне строения отдельных макромолекул, так и на молекулярном уровне, что в конечном итоге приводит к существованию прочных и слабых мест. При этом в реальных материалах имеются дефекты и повреждения в виде разнообразных трещин, обусловленных технологией получения и переработки полимеров. Гетерогенность структуры полимеров, наличие слабых и прочных мест и

технологических дефектов является причиной специфического поведения полимерных материалов под нагрузкой и при изготовлении из них изделий различного назначения.

## **Классификация и особенности структуры композиционных материалов**

Методические указания для самостоятельной работы по дисциплине  
«Технология композиционных материалов» студентов специальности  
250303 «Технология деревообработки» всех форм обучения

Еренков Олег Юрьевич

Главный редактор Л.А. Суевалова  
Редактор  
Компьютерная верстка О.Ю. Еренков

Подписано в печать      Формат 60x84 1/16  
Бумага писчая. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,9. Тираж 100 экз. Заказ

Издательство Тихоокеанского государственного университета.  
680035, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136

Отдел оперативной полиграфии издательства  
Тихоокеанского государственного университета.  
680035, Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136

