

Кристаллические полимеры – уровни организации

I. Элементарная ячейка

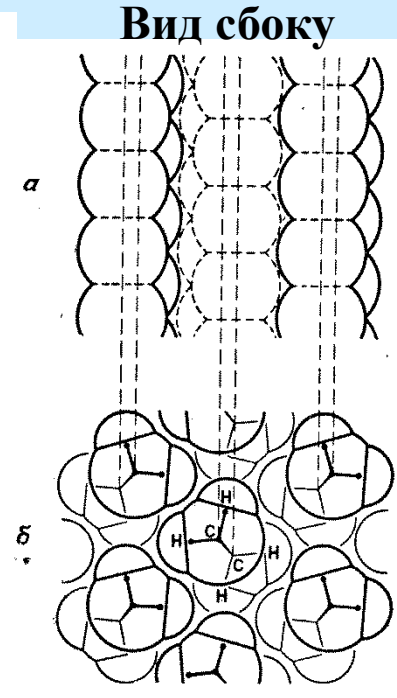
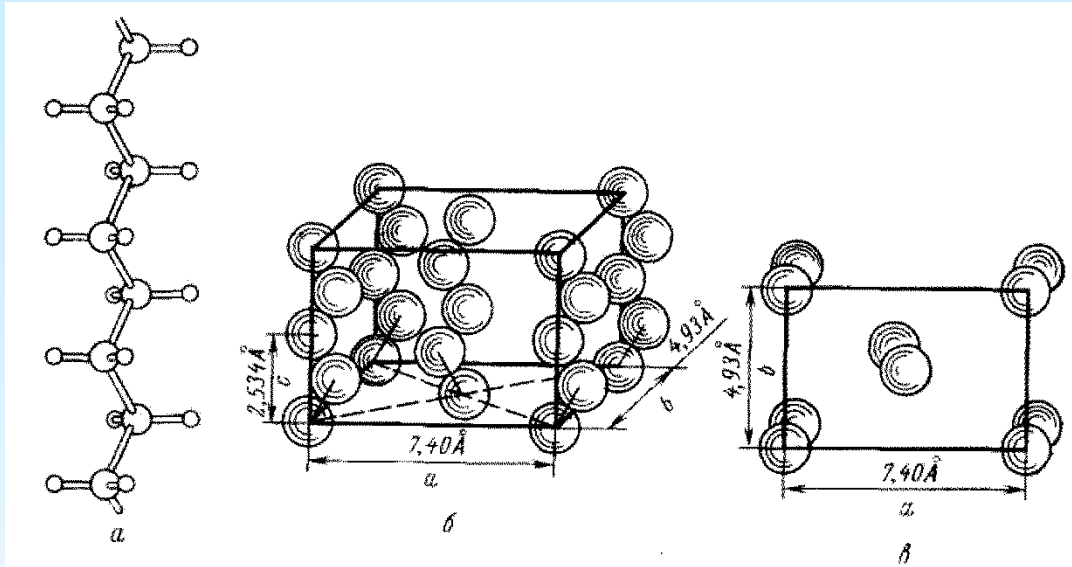
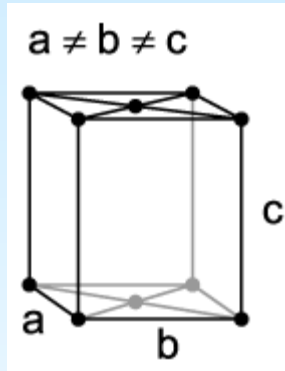


Рис. 3.5. Конформация цепи (а) и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (б); δ – проекция решетки на плоскость (ab).

Решетка – орторомбическая гранецентрированная, $a (0.74 \text{ нм}) \neq b (0.493 \text{ нм}) \neq c (0.2534 \text{ нм}); \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

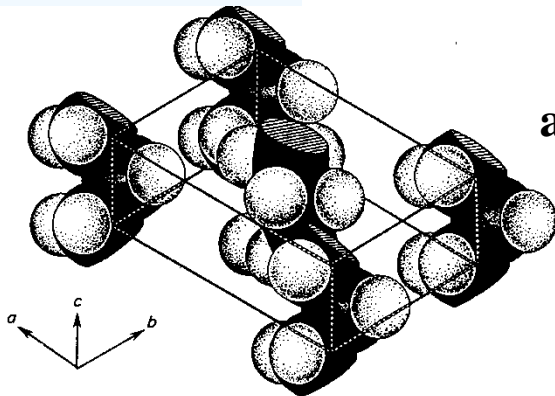


Рис. 10.1. Расположение участков пяти макромолекул полиэтилена в элементарной ячейке кристалла. Размеры ячейки:

$a = 0,741 \text{ нм}; b = 0,494 \text{ нм}; c = 0,255 \text{ нм}$

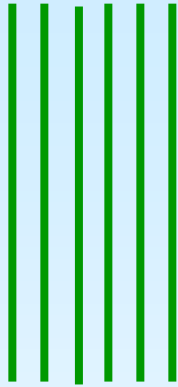
Особенности кристаллического состояния полимеров.

• Аналогично низкомолекулярным кристаллам, полимерные кристаллы подчиняются требованиям ПЛОТНЕЙШЕЙ упаковки. Для макромолекул этому требованию удовлетворяет ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ УКЛАДКА звеньев макромолекул.

• Размеры элементарной ячейке полимера МНОГО МЕНЬШЕ размеров и сегмента, и отдельной цепи

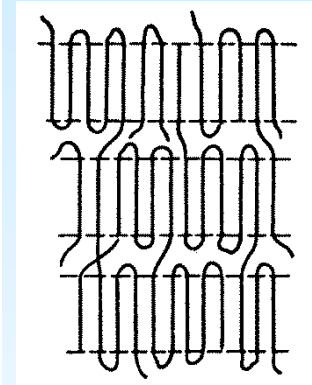
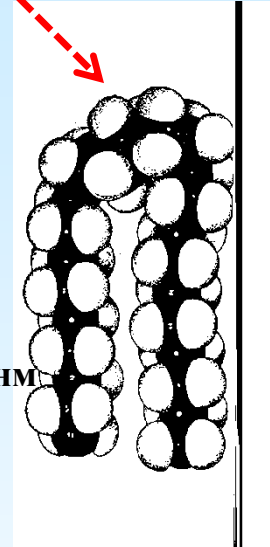
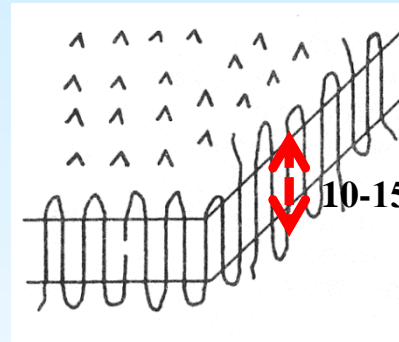
Кристаллические полимеры – уровни организации

II. Упаковка сегментов и макромолекул



Кристаллы с выпрямленными цепями (КВЦ) выгодны термодинамически (наименьшее число дефектов и наименьшая поверхностная энергия)

Есть дальний порядок и по сегментам, и по макромолекулам в целом. КВЦ образуются в результате ориентационной вытяжки некоторых полимеров.



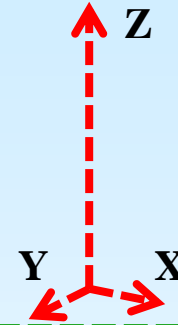
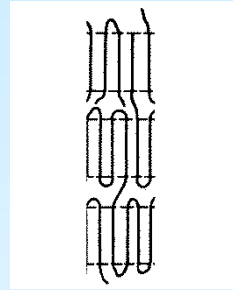
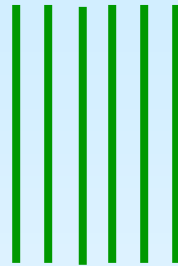
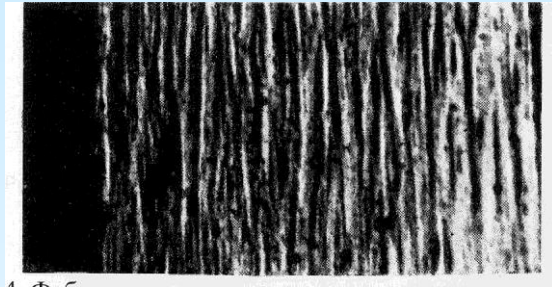
Кристаллы со сложенными цепями (КСЦ) предпочтительны по кинетическим соображениям (взаимодействие с собственными сегментами при кристаллизации идет быстрее)

Есть дальний порядок по сегментам, но нет дальнего порядка по макромолекулам. КСЦ образуются самопроизвольно при кристаллизации большинства полимеров.

Кристаллические полимеры – уровни организации

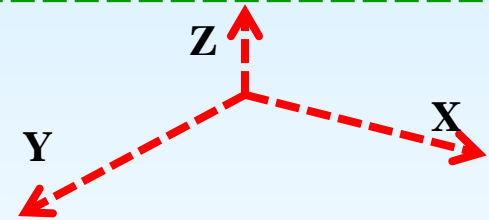
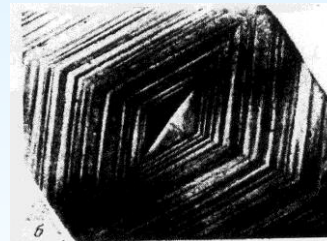
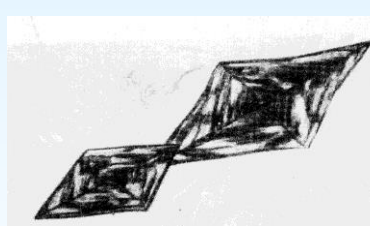
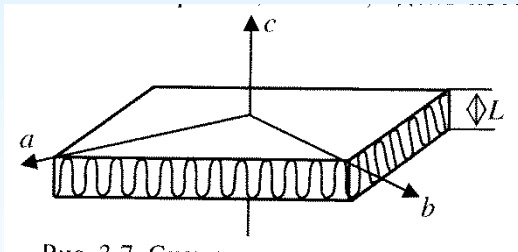
III. Морфология полимерных кристаллов

Фибриллярные («одномерные»)



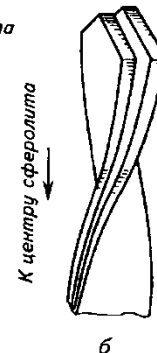
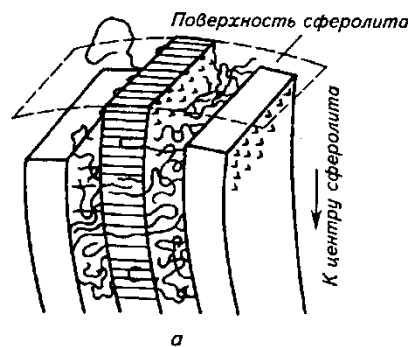
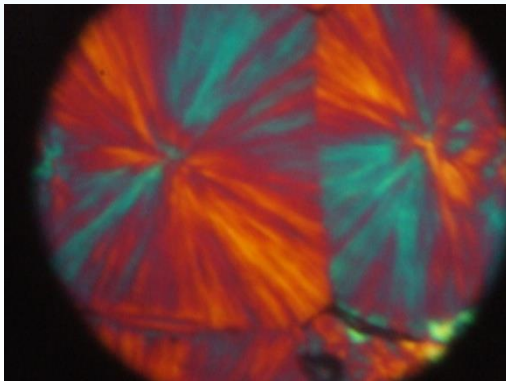
Получаются в результате ориентационной вытяжки

Пластинчатые («двумерные»)

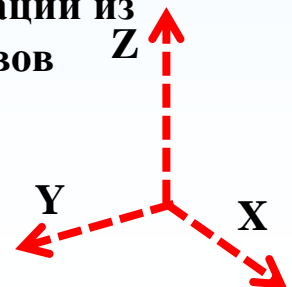


Получаются в результате кристаллизации из разбавленных растворов

Сферолиты (трёхмерные)



Получаются в результате кристаллизации из расплавов

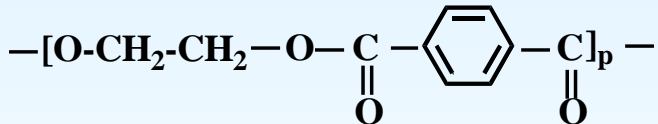


Кристаллические полимеры – структурные условия кристаллизации

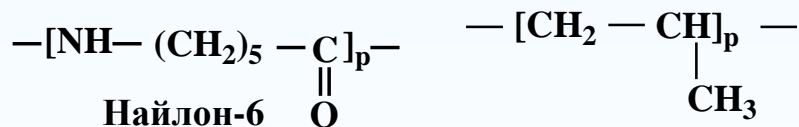
Стереорегулярность

регулярность (дальний порядок) вдоль цепи,
конфигурационная идентичность звеньев,

Кристаллизуются: Изо и синдио-, цис- и
транс- изомеры,
линейные, голова-хвост



Полиэтилентерефталат

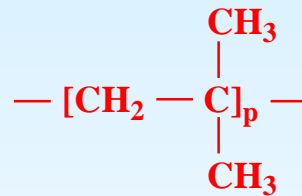


Полипропилен изотактический

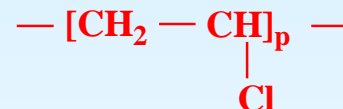
**Не кристаллизуются – разветвленные,
атактические и сшитые полимеры**

Возможность плотной упаковки звеньев

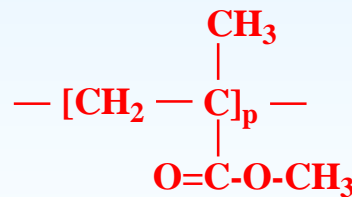
Не кристаллизуются



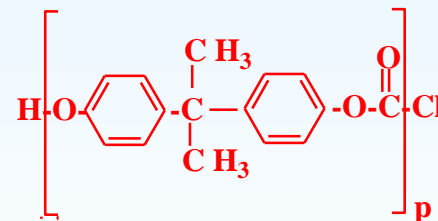
Полиизобутилен



Поливинилхлорид
(слабокристаллический)



Полиметилметакрилат



Полидифенилпропан карбонат

**Причина отсутствия кристаллизации –
невозможность плотной упаковки
макромолекул из-за объёмных
заместителей**

Кристаллические полимеры – температурные условия кристаллизации

$$T_{ст} < T_{кр} < T_{пл(равн)}$$

$$T_{пл(равн)} = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}}$$

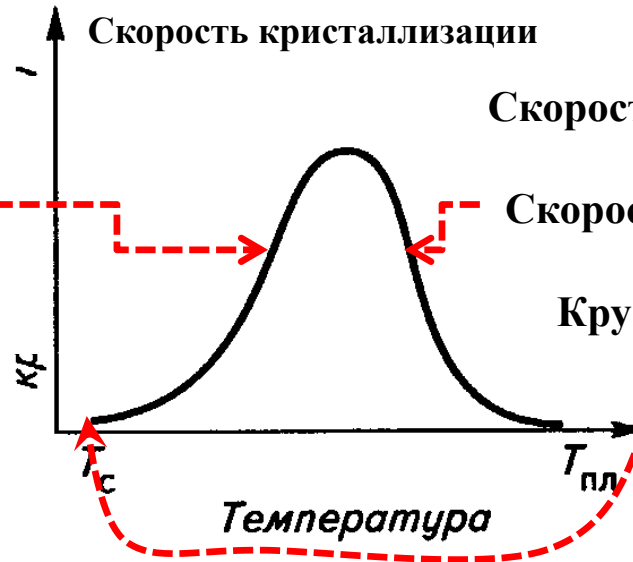
$$T_{ст} \approx \frac{2}{3} T_{пл}$$

$T_{пл(равн)}$ – равновесная температура плавления полимера; $T_{кр}$ – температура кристаллизации; $T_{ст}$ – температура стеклования;

При $T > T_{пл(равн)}$ полимеризации термодинамически запрещена;

При $T < T_{ст}$ полимеризации кинетически запрещена (заморожена кинетическая подвижность сегментов \Rightarrow они не могут укладываться в кристаллическую решетку).

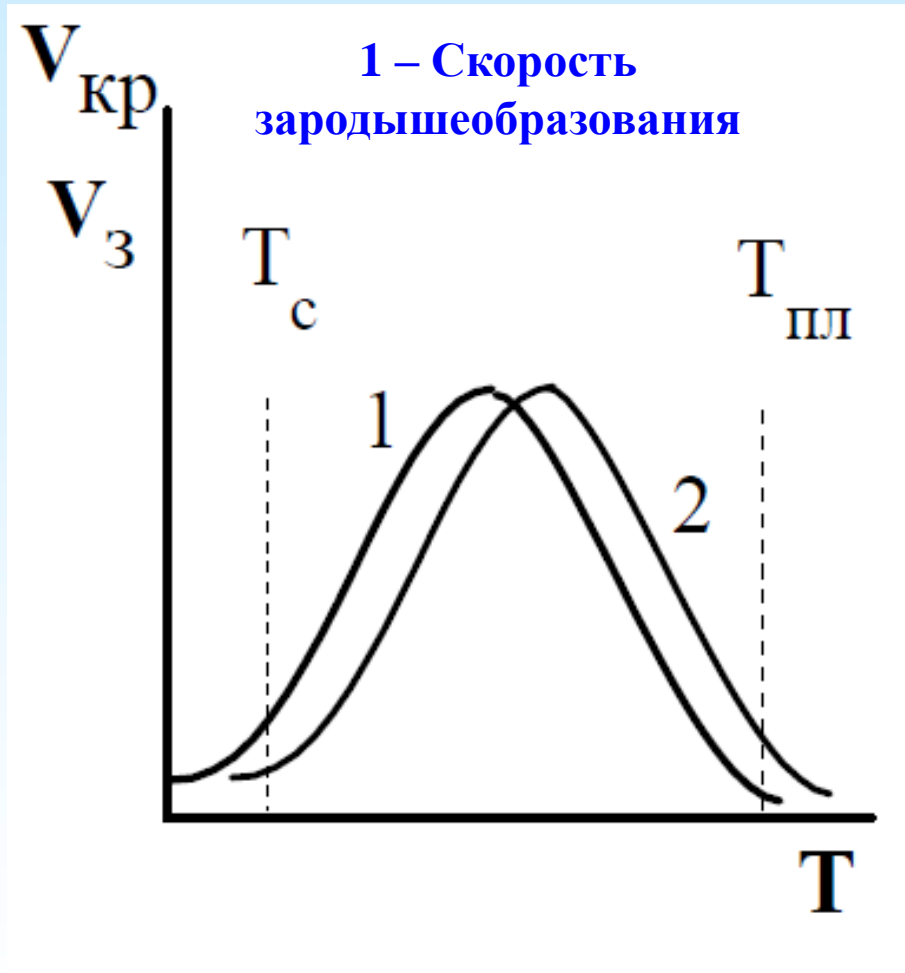
Скорость зародышеобразования - высокая;
Скорость укладки сегментов - мала;
Мелкокристаллический полимер



Скорость зародышеобразования мала;
Скорость укладки сегментов - высокая;
Крупнокристаллический полимер

Аморфизация (закалка) – быстрое охлаждение ниже $T_{ст}$.

Кристаллические полимеры – температурные зависимости скоростей зародышеобразования и роста кристаллитов



2 – Скорость роста кристаллов

Температуры плавления некоторых полимеров

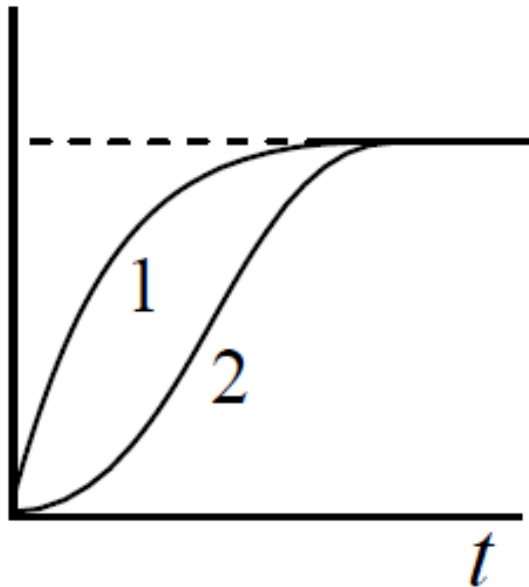
Полимер	$T_{пл}, K$
Полиэтилен	373-393
Полиэтиленоксид	355
Поли- <i>пара</i> -ксилилен	475
Полипропилен	415-425
Полистирол	500
Полиамид-3	610
Полиамид-4	535
Полиамид-6	510
1,4-полиизопрен	
<i>цис</i> -	300
<i>транс</i> -	345
1,4-полибутадиен	
<i>цис</i> -	273
<i>транс</i> -	420

Кристаллические полимеры – кинетика изотермической кристаллизации из расплава ($T_{кр.} = const$)

• *Гомогенное зародышеобразование – зародыши возникают из самого расплава вследствие флуктуаций плотности полимера при переохлаждении; Кристаллизация характеризуется периодом индукции, когда кристаллизации не происходит.*

• *Гетерогенное зародышеобразование – зародыши вводятся в частицу извне (частицы пыли, пузырьки воздуха и др.), кристаллизация начинается сразу.*

$W_{кр}$



Уравнение Колмогорова-Аврами

$$W_{кр} = W_{кр.макс} (1 - e^{-at^n})$$

$W_{кр}$ – степень кристалличности; $W_{кр.макс}$ – максимально достижимая степень кристалличности при данной температуре; a – константа кристаллизации; t – время кристаллизации;

$n = 2$ (фибриллы); 3 (ламелли); 4 (сферолиты)

1 – Гетерогенное зародышеобразование;

2 – Гомогенное зародышеобразование

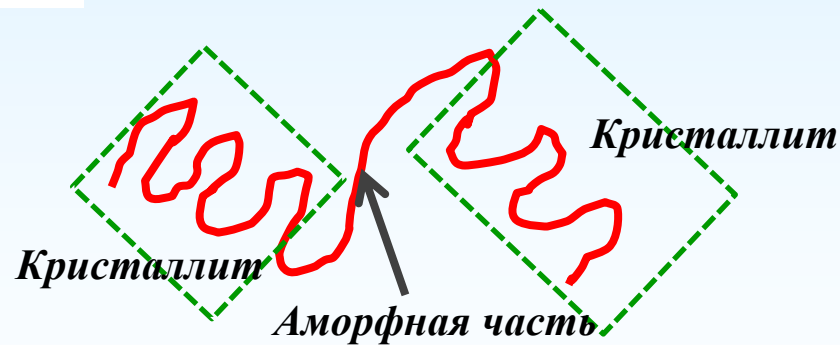
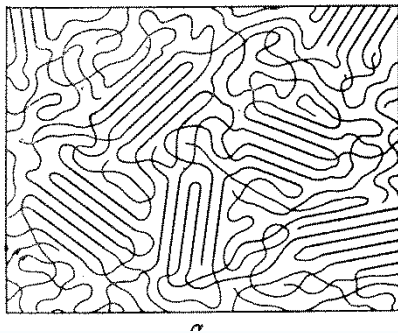
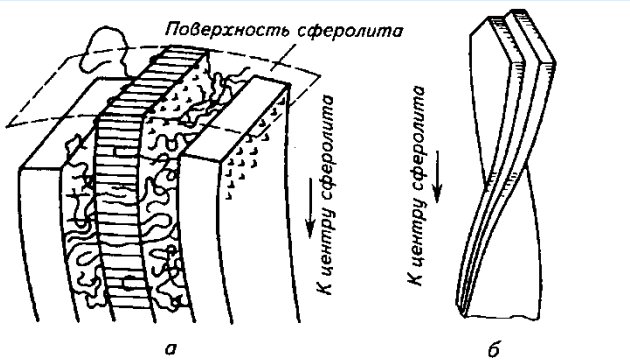
Максимально достижимая степень кристалличности

$$W_{\text{кр. макс}} = \frac{M_{\text{кр}}}{M}$$

$M_{\text{кр}}$ – масса кристаллической фазы, M – масса всего полимера

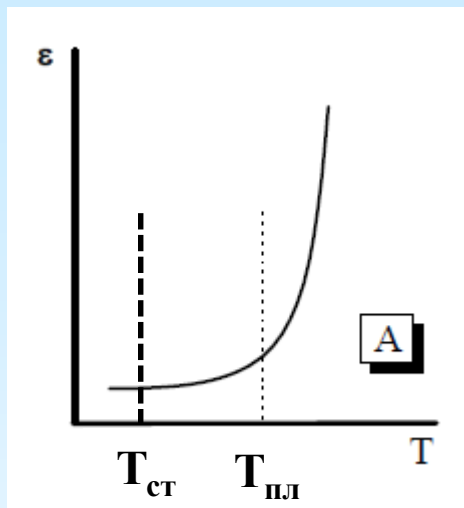
Для полимеров $W_{\text{кр. макс}} = 10 - 80 \% < 1$
Кристаллические полимеры ВСЕГДА содержат определенный процент аморфной фазы.

Причина – независимость встраивания отдельных фрагментов цепи в различные растущие кристаллиты и случайный характер этого процесса.



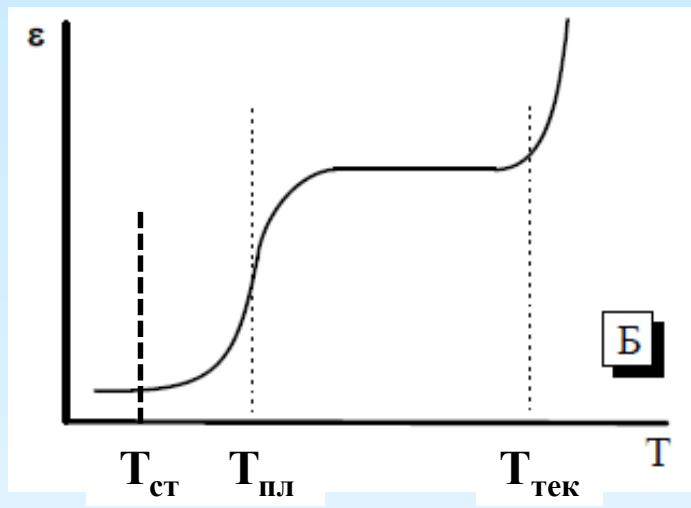
Способ повышения степени кристалличности – кристаллизация или отжиг (рекристаллизация) при температуре, максимально близкой к $T_{\text{пл(равн)}}$.

Термомеханические кривые для кристаллических полимеров

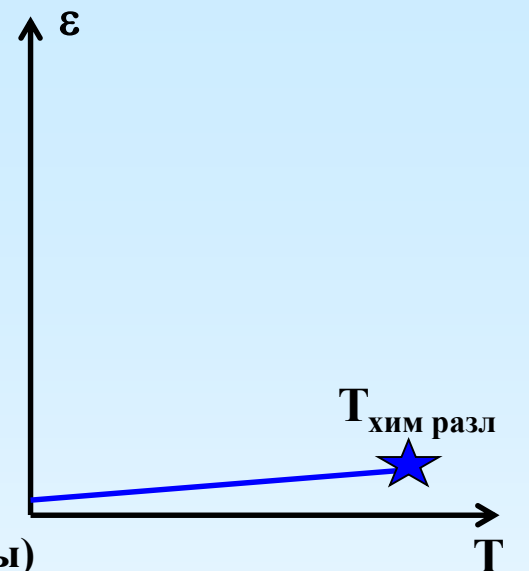


$T_{тек} < T_{пл}$

(меньшие молекулярные массы)



$T_{пл} < T_{тек}$ (большие молекулярные массы)



$T_{хим разл} < T_{пл}$ (целлюлоза)

Термомеханические кривые для аморфизованных полимеров



Кривые напряжение – деформация для кристаллических полимеров

$$T_{\text{хр}} < T < T_{\text{пл}}$$

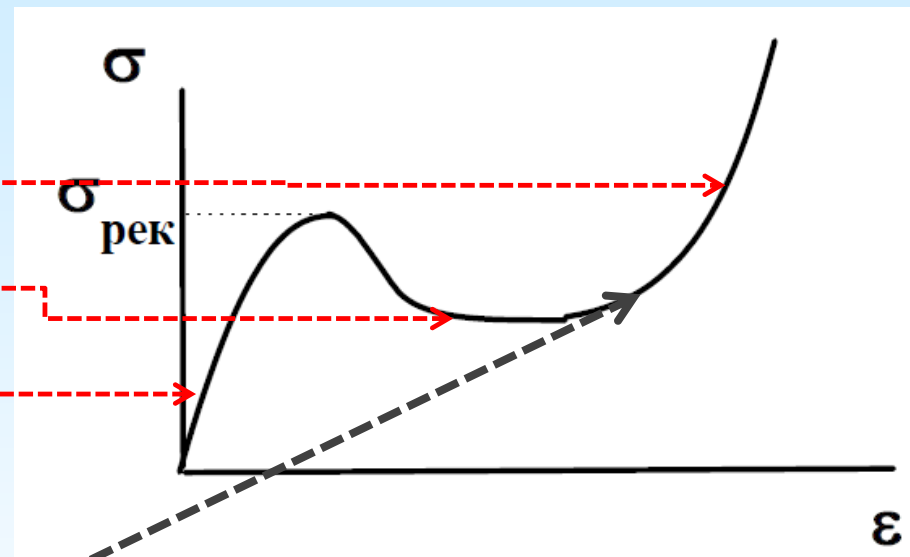
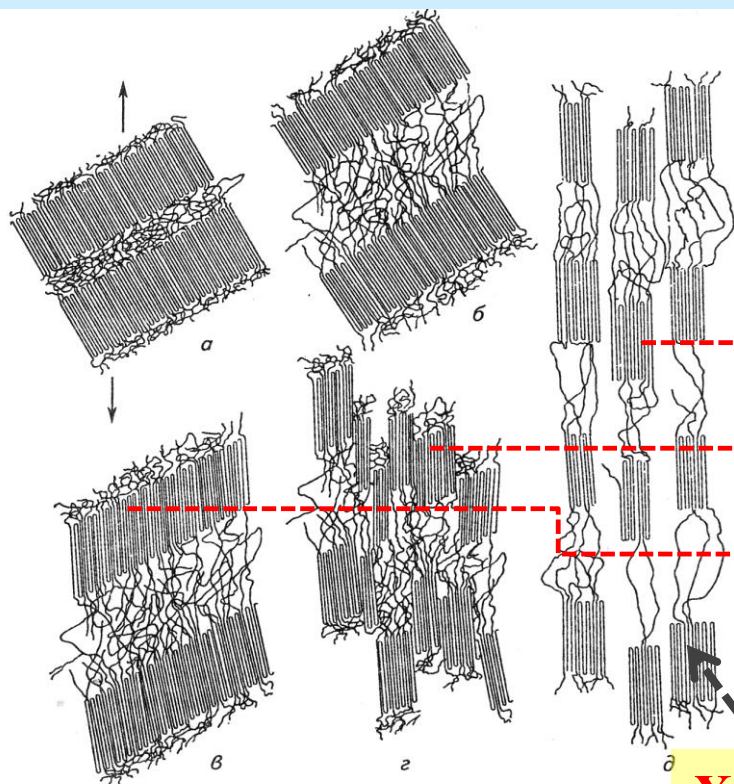
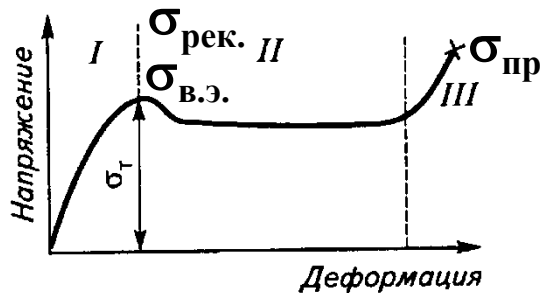


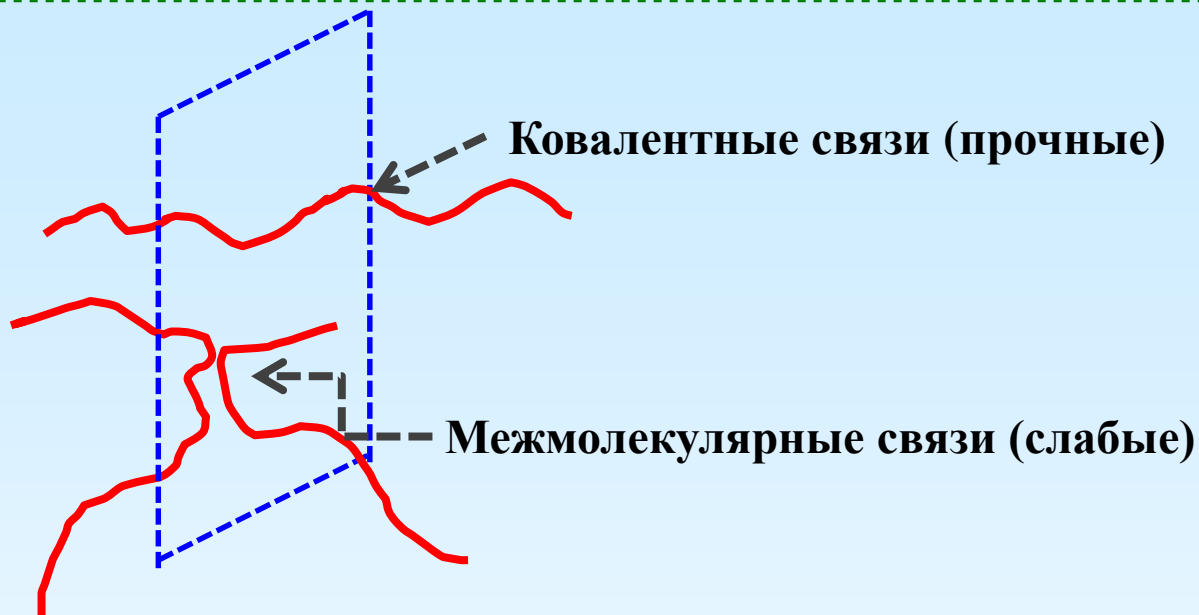
Рис. 10.12. Схема перестройки структуры кристаллического полимера в процессе деформации. Пояснение в тексте

**Холодная ориентационная вытяжка
– процесс образования шейки
кристаллического полимера**

Прочность полимеров



Прочность – \min
{ $\sigma_{в.э.}$ ($\sigma_{рек.}$) или σ_{II} }

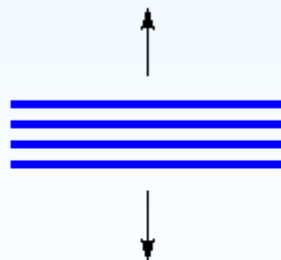


Увеличение прочности достигается при:

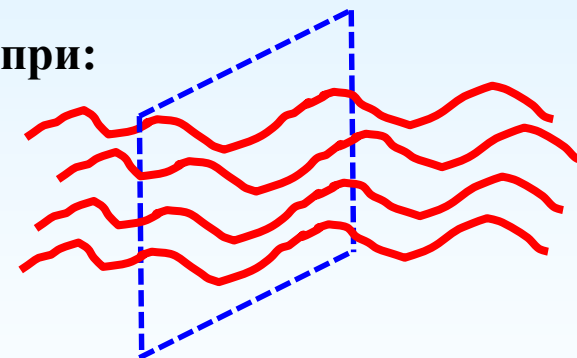
- Увеличении жесткости цепи;
- Увеличении полярности (поляризуемости) звеньев;
- Увеличении плотности упаковки;
- Кристаллизации;
- Ориентации



Oriented fibers are strong when you pull in the fiber direction.

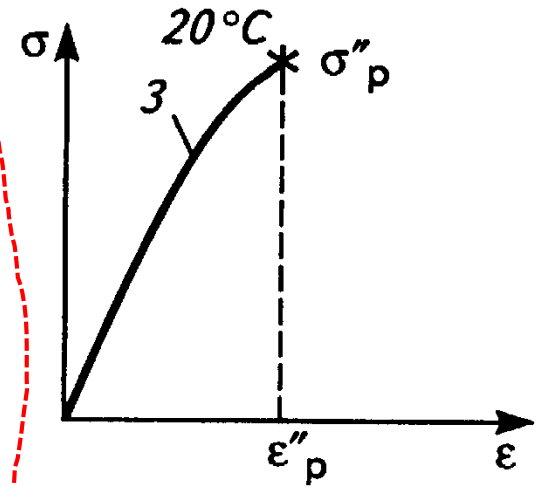
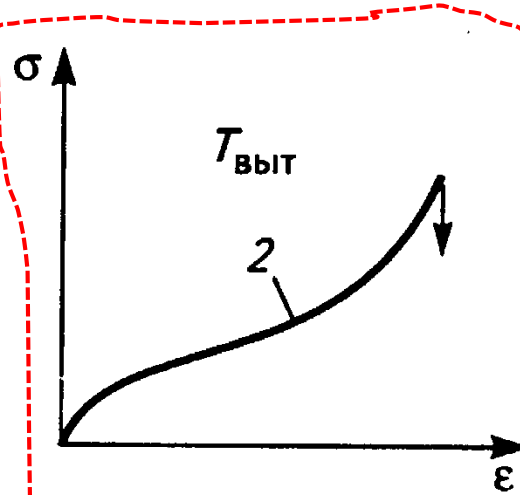
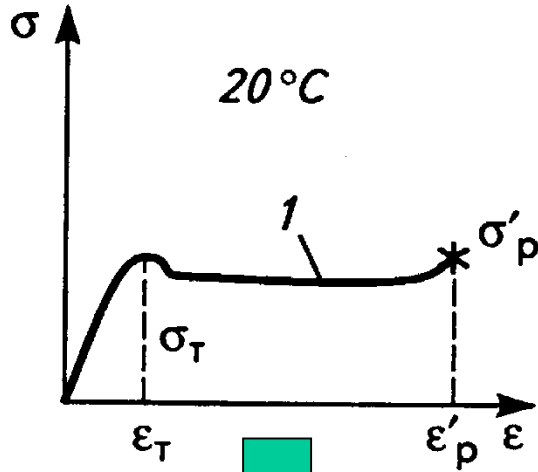


But they're weak at right angles to the fiber direction.



Волокна – ориентированные кристаллические полимеры – самые прочные полимерные материалы (в направлении ориентации)

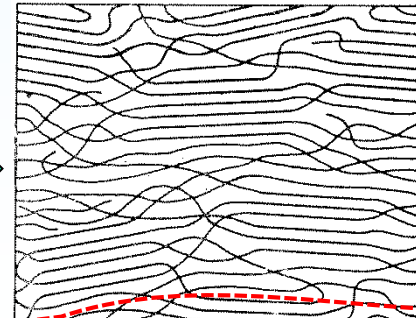
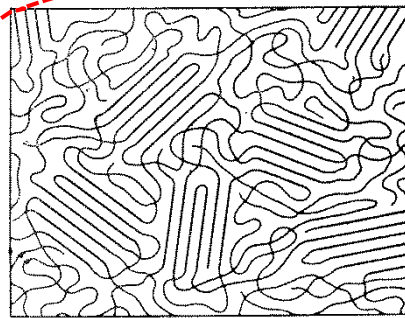
Ориентация кристаллических полимеров: принцип получения волокон (КВЦ)



Растяжение с шейкой для
исходного кристаллического
полимера

Ориентационная вытяжка
при $T_{\text{выт}}$ на
10-20°C ниже $T_{\text{пл}}$.

Тот же полимер после
ориентационной
вытяжки



Быстрое охлаждение

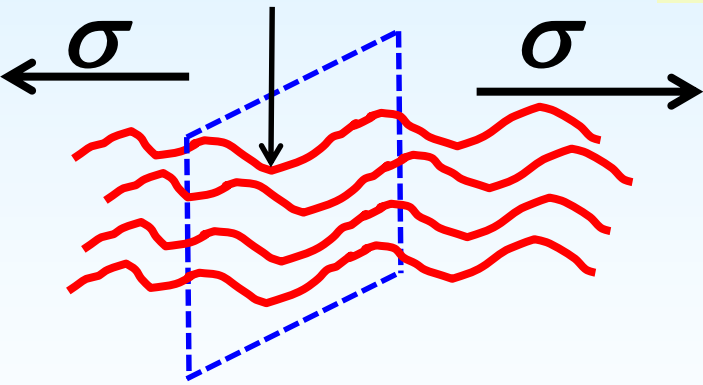
Долговечность

Долговечность (τ) – время от момента приложения напряжения (ниже критического: $\sigma_{пр.}$ или $\sigma_{в.э.}$ ($\sigma_{рек.}$)) – до момента разрушения образца.

Формула Журкова

Случайный разрыв
химической связи
за счёт
флуктуаций
тепловой энергии

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U - \gamma \sigma}{RT}}$$



$\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13}$ сек. – период собственных колебаний атомов; U – энергия активации разрыва химической связи, σ – приложенное напряжение; γ – константа, учитывающая природу вещества