

# Кристаллические полимеры – уровни организации

## I. Элементарная ячейка

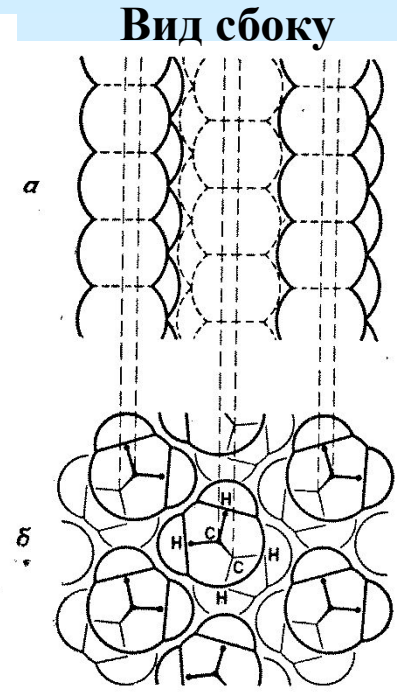
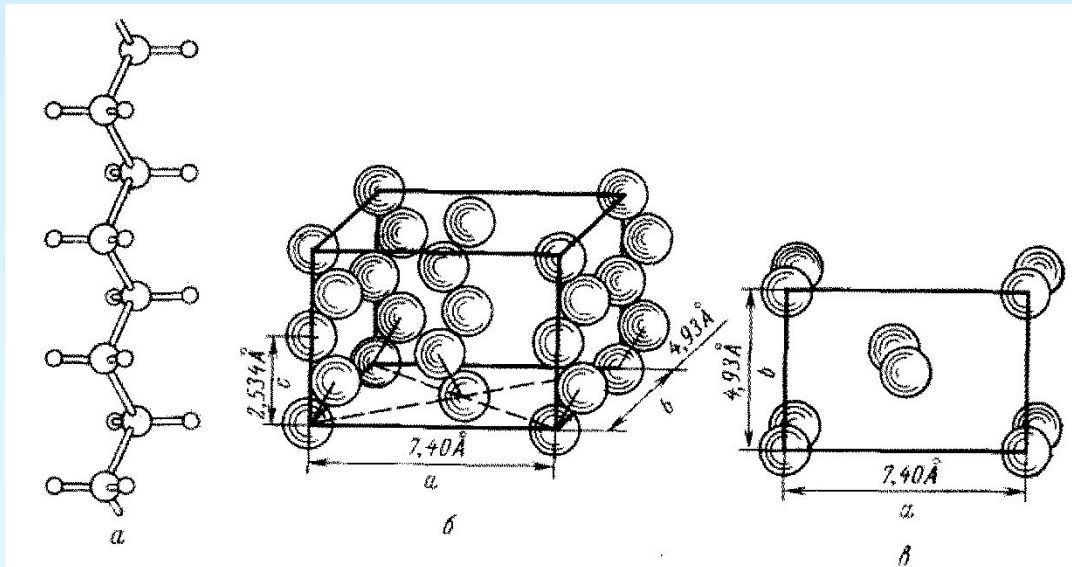
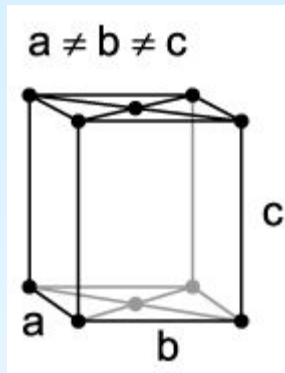


Рис. 3.5. Конформация цепи (а) и расположение цепей в кристаллографической ячейке полиэтилена (б); в – проекция решетки на плоскость (ab).

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

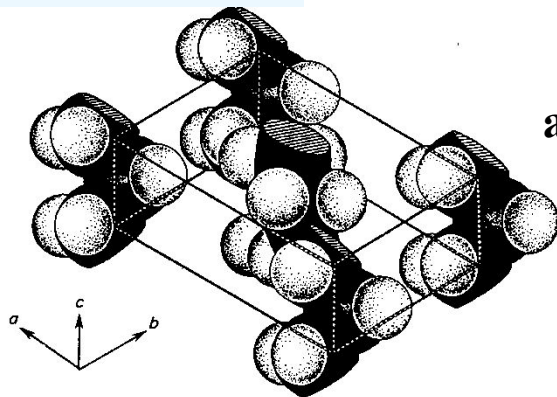


Рис. 10.1. Расположение участков пяти макромолекул полиэтилена в элементарной ячейке кристалла. Размеры ячейки:

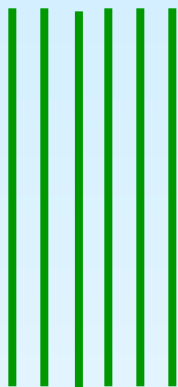
$a = 0,741 \text{ нм}; b = 0,494 \text{ нм}; c = 0,255 \text{ нм}$

## 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

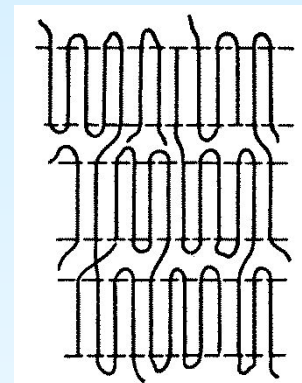
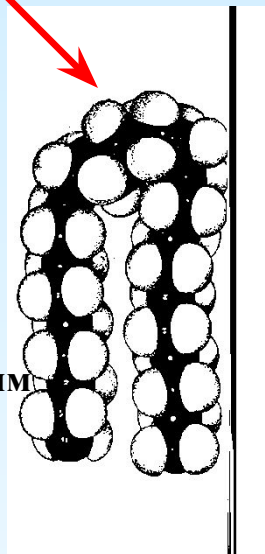
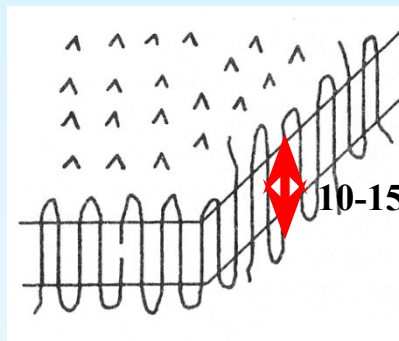
## II. Упаковка сегментов и макромолекул



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.**

ЛАМЕЛЬ



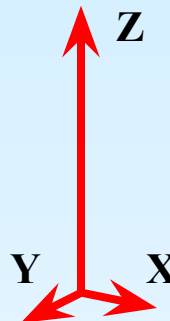
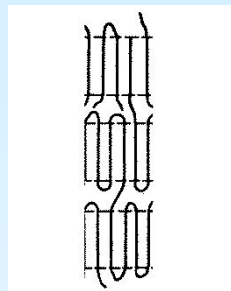
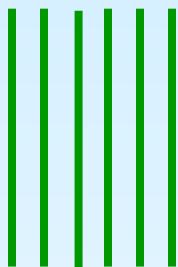
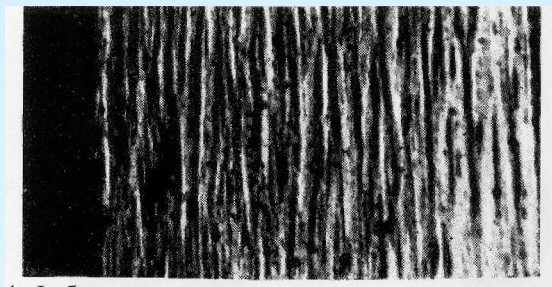
Кристаллы со сложенными цепями (КСЦ) предпочтительны по кинетическим соображениям (взаимодействие с собственными сегментами при кристаллизации идет быстрее)

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

# Кристаллические полимеры – уровни организации

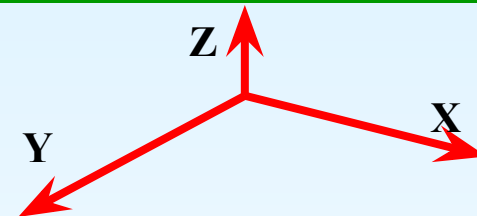
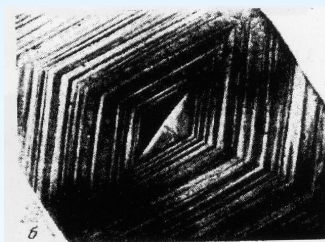
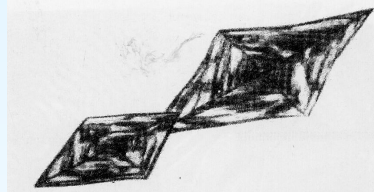
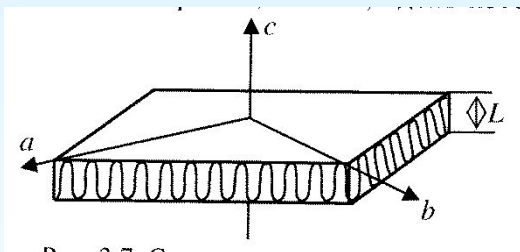
## III. Морфология полимерных кристаллов

### Фибриллярные («одномерные»)



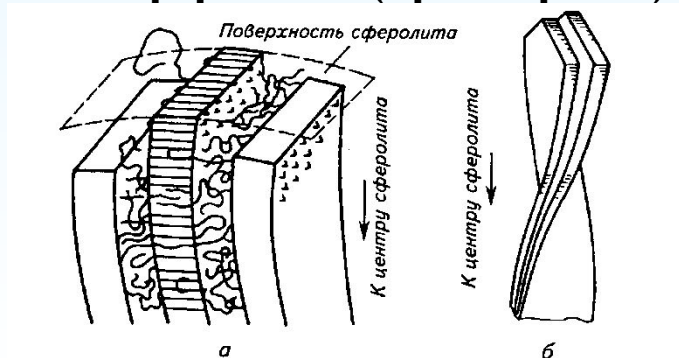
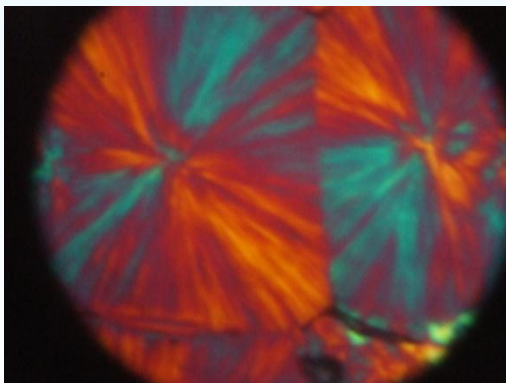
Получаются в результате ориентационной вытяжки

### Пластинчатые («двумерные»)

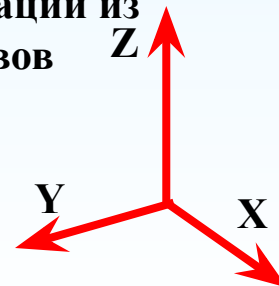


Получаются в результате кристаллизации из разбавленных растворов

### Сферолиты (трёхмерные)



Получаются в результате кристаллизации из расплавов





# Кристаллические полимеры – температурные условия кристаллизации

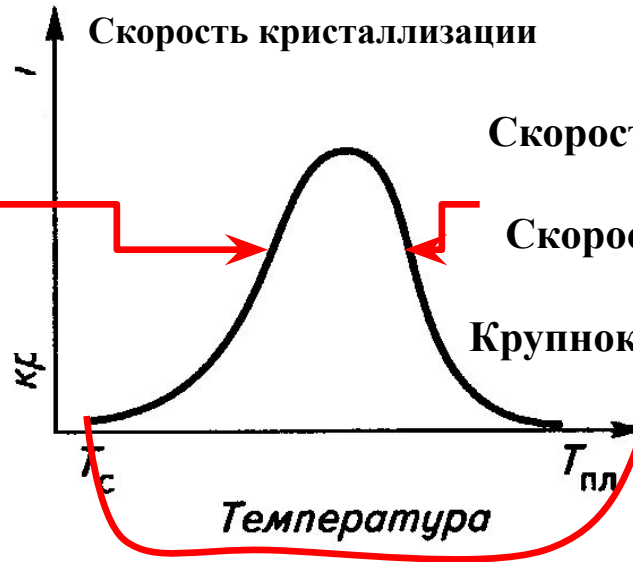
$$T_{ст} < T_{кр} < T_{пл(равн)} \quad T_{пл(равн)} = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}} \quad T_{ст} \approx \frac{2}{3} T_{пл}$$

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

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

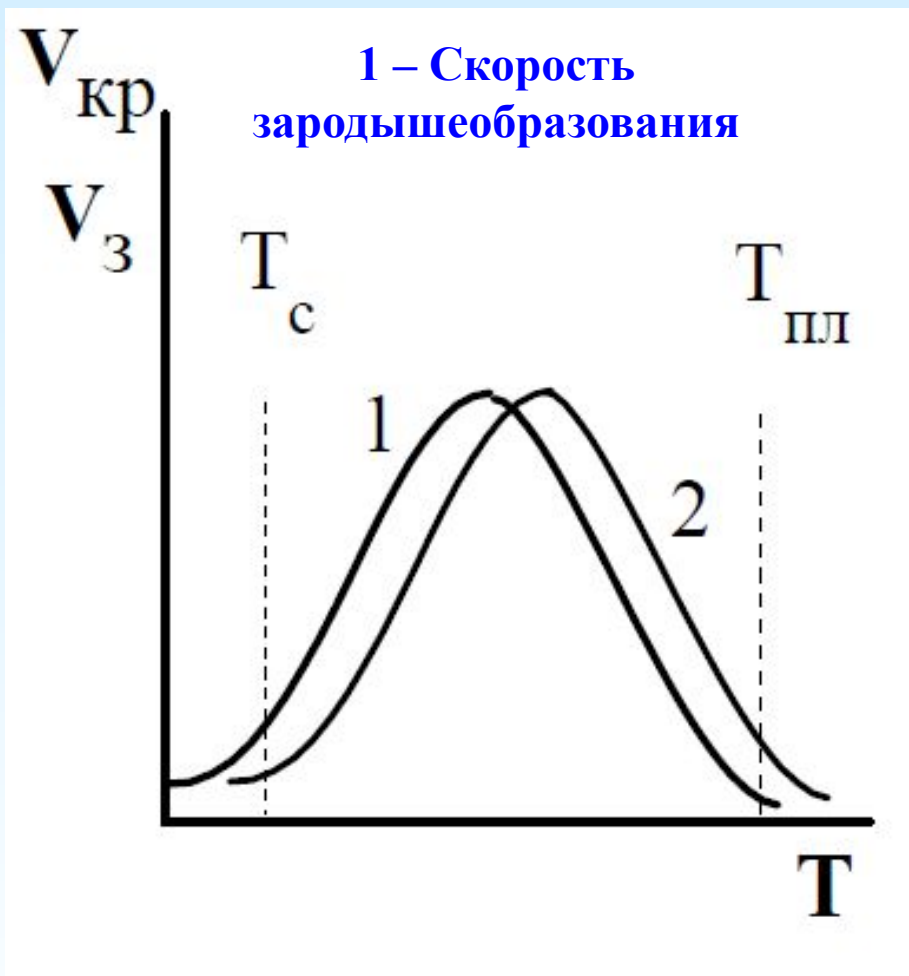
При  $T < T_{ст}$  полимеризации кинетически запрещена (заморожена кинетическая подвижность сегментов  $\Rightarrow$  они не могут укладываться в кристаллическую решетку).

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



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

# Кристаллические полимеры – температурные зависимости скоростей зародышеобразования и роста кристаллитов



2 – Скорость роста кристаллов



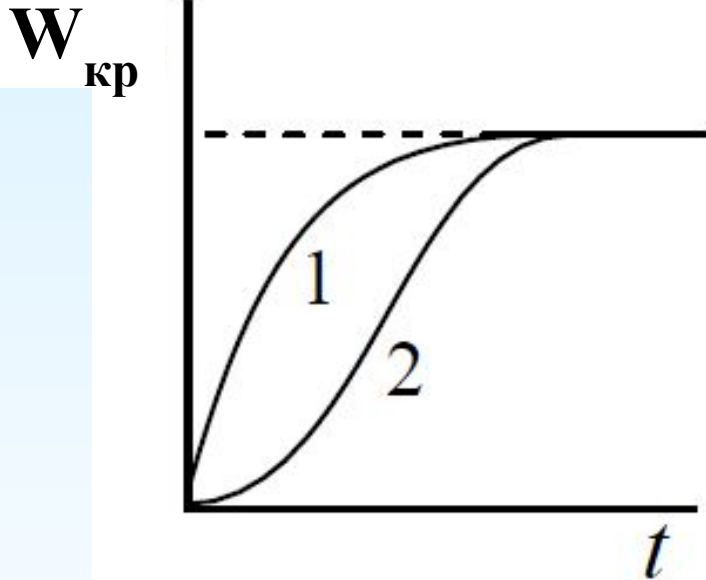
## Температуры плавления некоторых полимеров

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.*



Уравнение Колмогорова-Аврами

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

$W_{кр}$  – 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

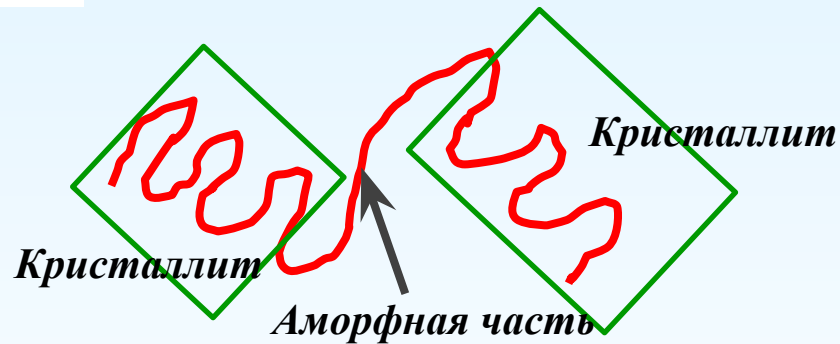
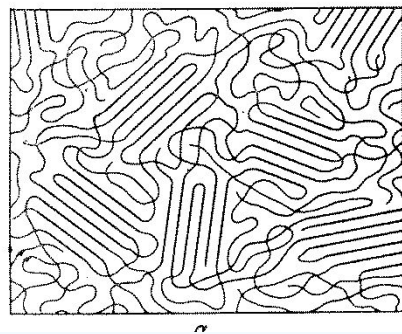
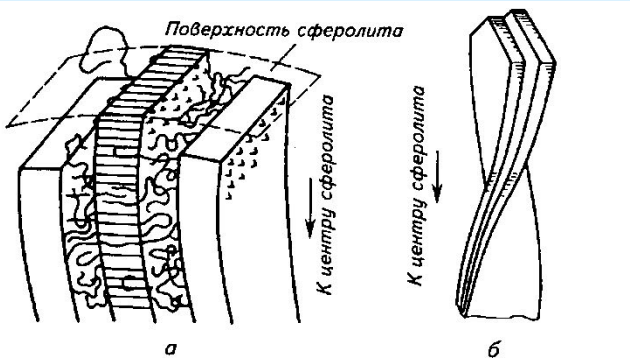
# Максимально достижимая степень кристалличности

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

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

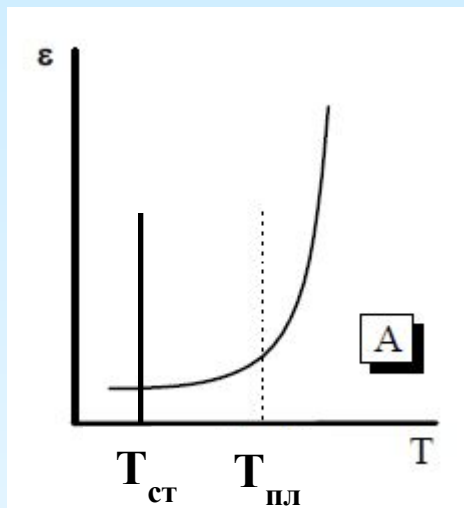
Для полимеров  $W_{\text{кр. макс}} = 10 - 80 \% < 1$   
Кристаллические полимеры ВСЕГДА содержат  
определенный процент аморфной фазы.

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



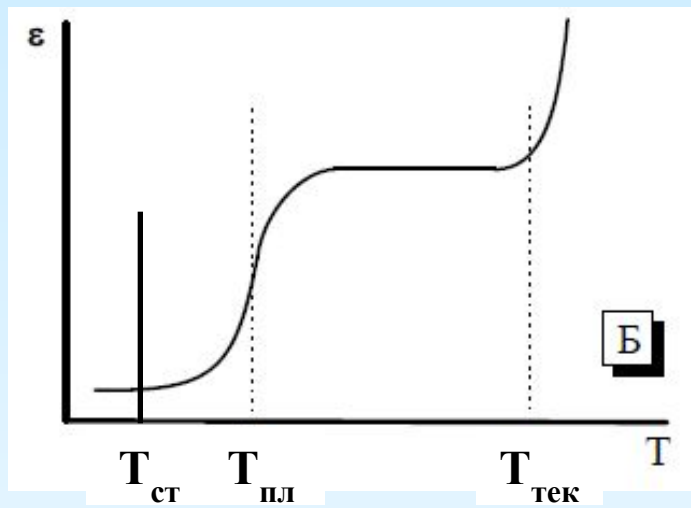
Способ повышения степени кристалличности – кристаллизация  
или отжиг (рекристаллизация) при температуре, максимально  
близкой к  $T_{\text{пл(равн)}}$

# Термомеханические кривые для кристаллических полимеров

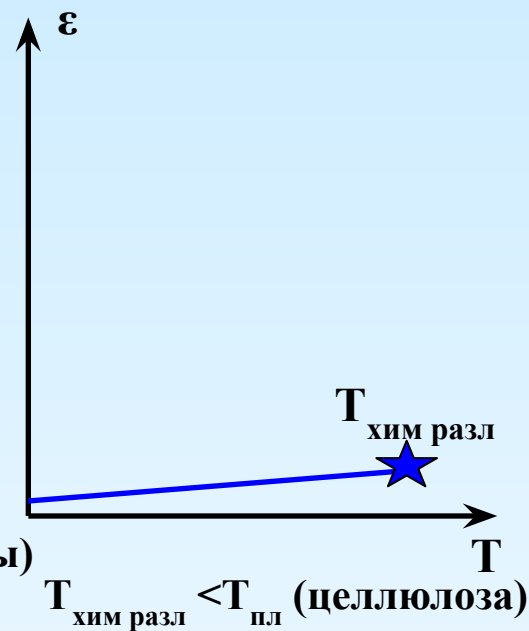


$T_{ст} < T_{пл}$   
 $T_{тек} < T_{пл}$

(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

$$T_{\text{хр}} < T < T_{\text{пл}}$$

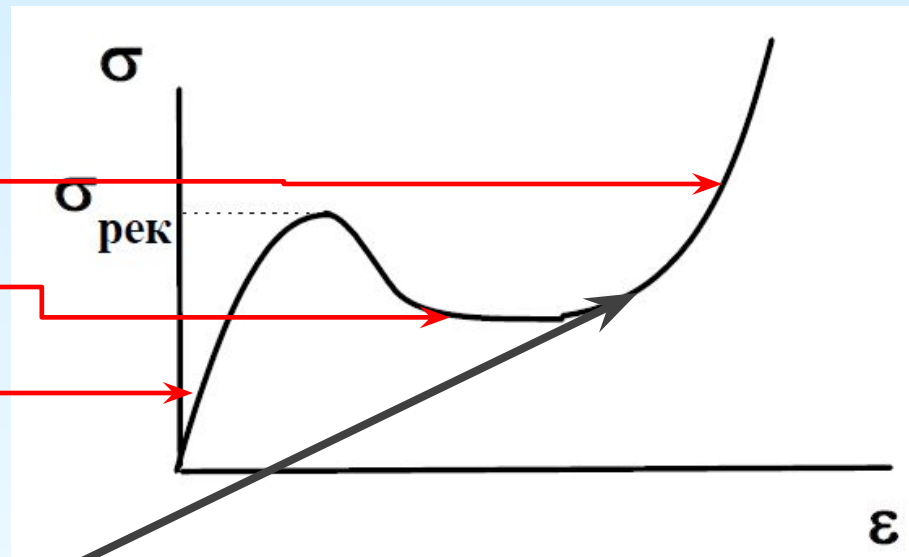
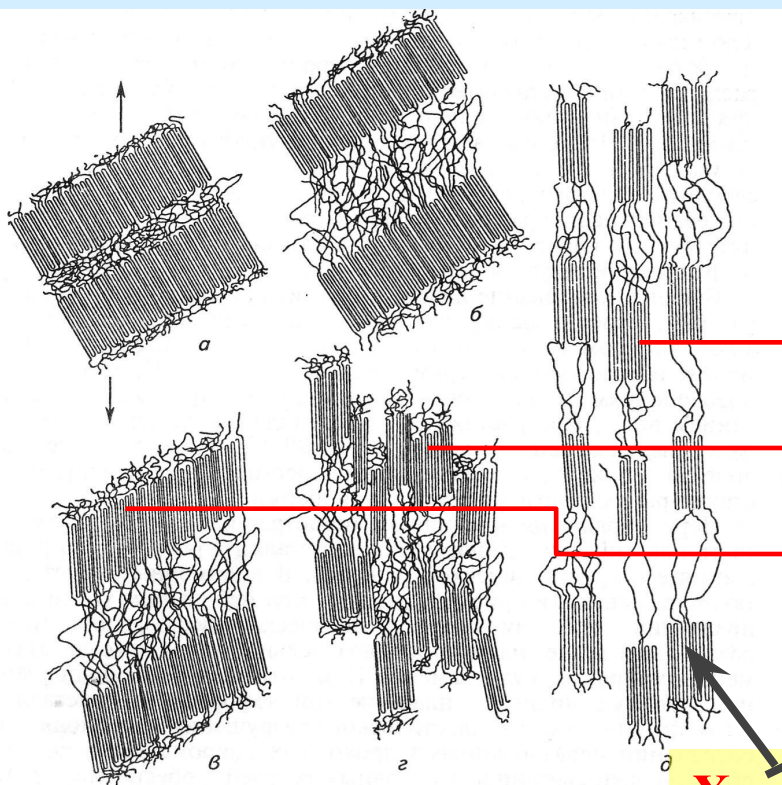
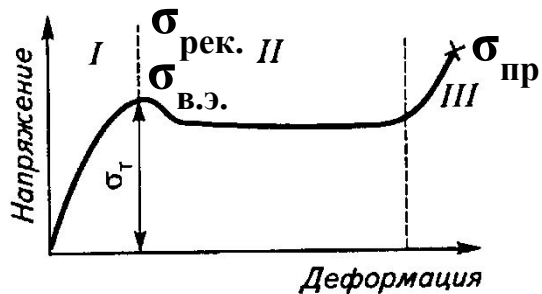


Рис. 10.12. Схема перестройки структуры кристаллического полимера в процессе деформации. Пояснение в тексте

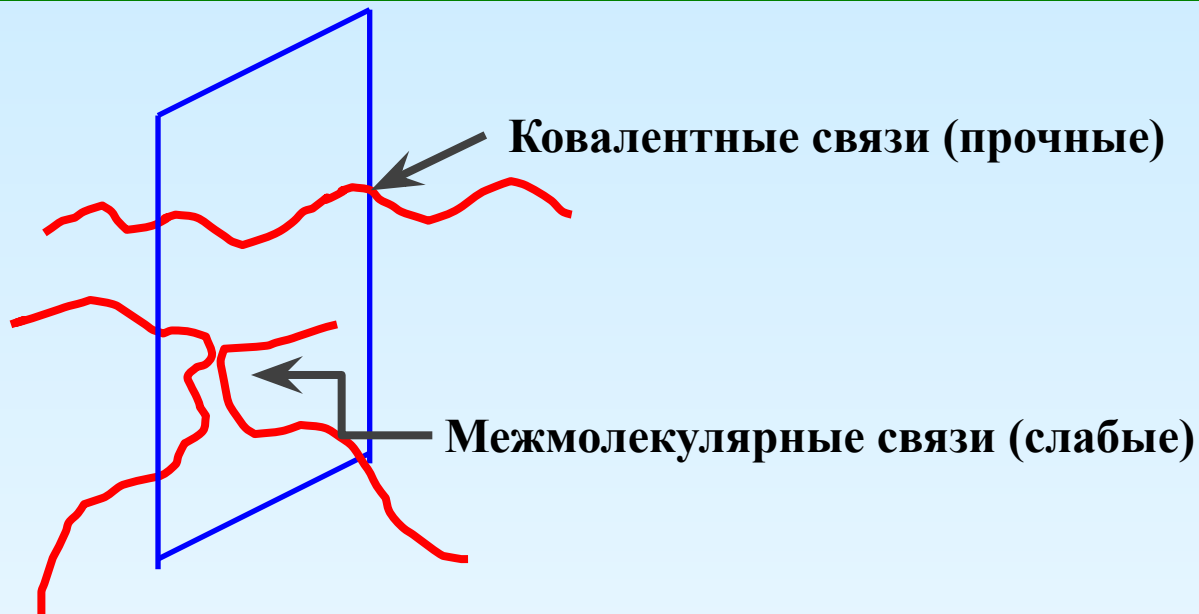
**Холодная ориентационная вытяжка – процесс образования шейки кристаллического полимера**

# Прочность полимеров



Прочность – min

{ $\sigma_{в.э.}$  ( $\sigma_{рек.}$ ) или  $\sigma_{II}$ }



Увеличение прочности достигается при:

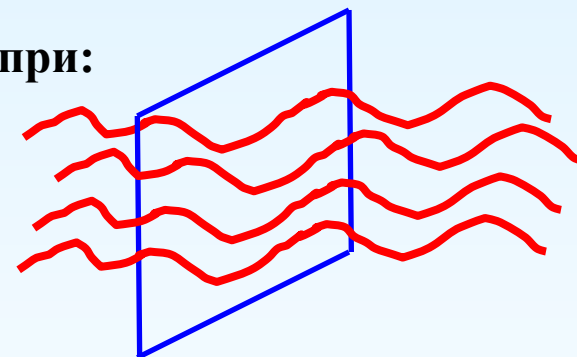
- Увеличении жесткости цепи;
- Увеличении полярности (поляризуемости) звеньев;
- Увеличении плотности упаковки;
- Кристаллизации;
- Ориентации



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

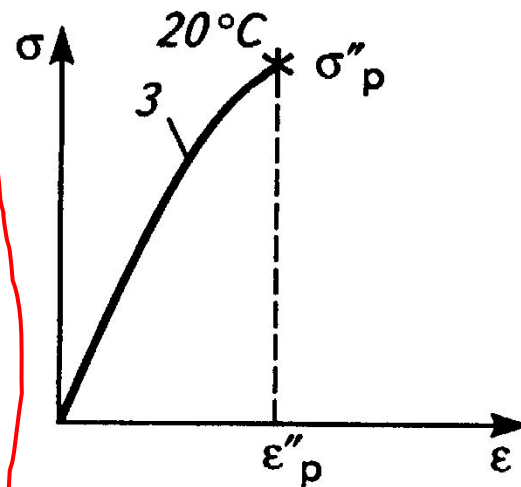
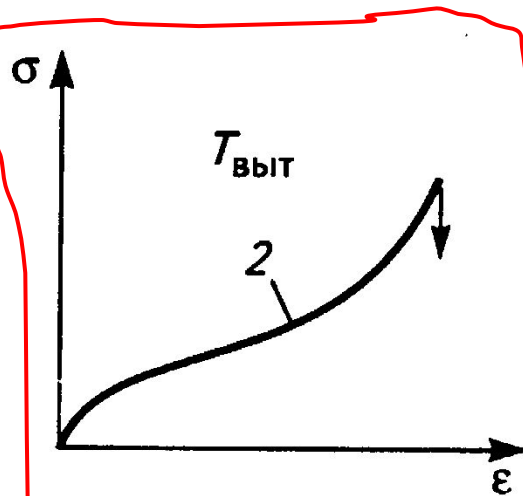
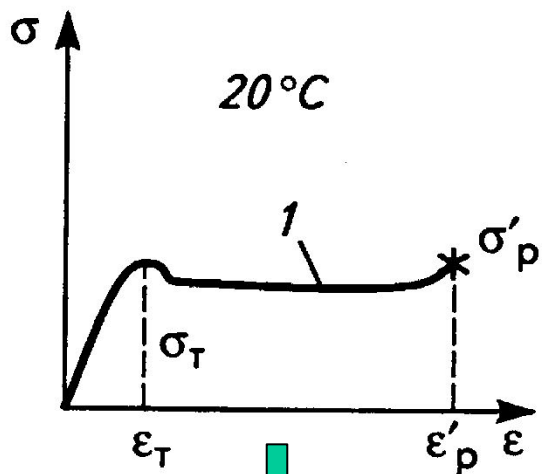


But they're weak at right angles to the fiber direction.



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

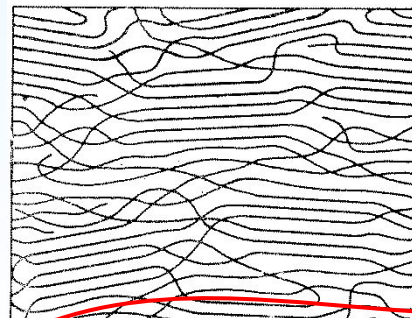
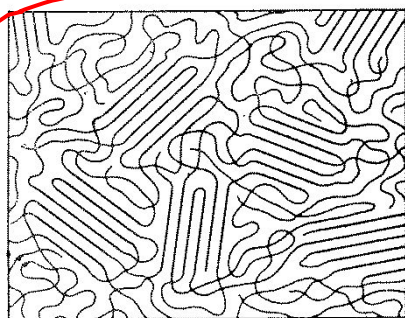
# Ориентация кристаллических полимеров: принцип получения волокон (КВЦ)



Растяжение с шейкой для  
исходного кристаллического  
полимера

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

Тот же полимер после  
ориентационной  
вытяжки



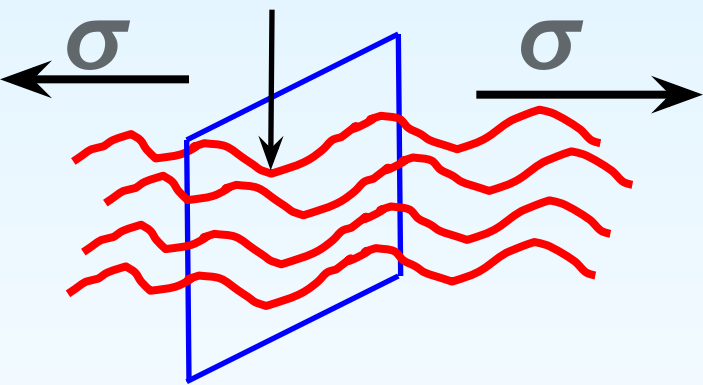
Быстрое охлаждение

# Долговечность

Долговечность ( $\tau$ ) – 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,  $\sigma$  – приложенное напряжение;  $\gamma$  – константа, учитывающая природу вещества