

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Кристаллическое состояние полимеров характеризуется :

- наличием дальнего порядка в структуре (некой повторяющейся конфигурацией в расположений макромолекул, принципом их самоорганизации в надмолекулярную структуру, которая наблюдается в виде чётко выраженного «узора» на изображениях, сделанных на электронном микроскопе. Так же упорядоченность в структуре (и размер кристаллитов) можно определить рентгенографическим методом.
- высоким коэффициентом упаковки макромолекул друг относительно друга

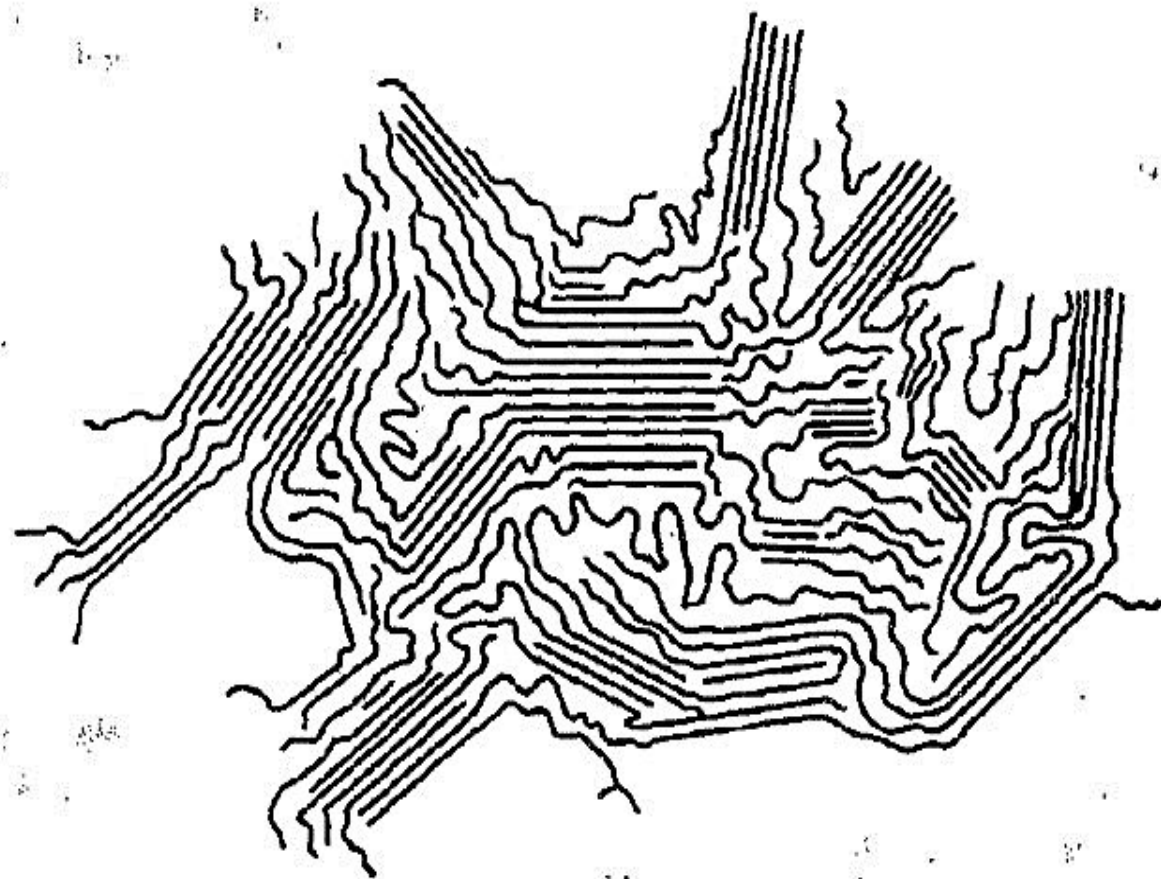
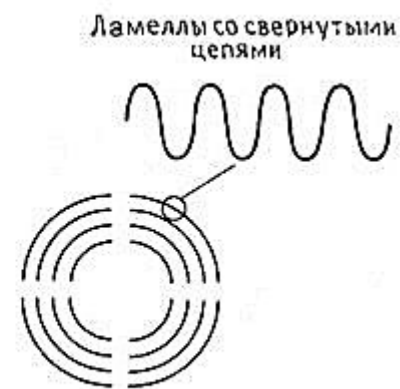


Рис. 7.7. Упрощенная модель возникновения кристаллитов в массе полимера

НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ



Бахромчатые мицеллы (межмолекулярные)



Сферолиты (внутримолекулярные)

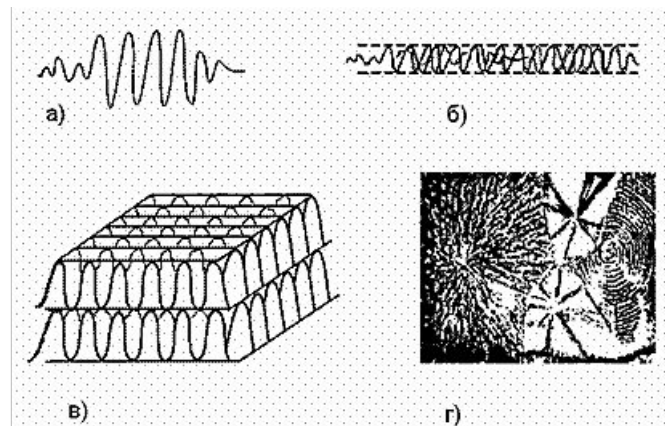


Рис.2 Формирование надмолекулярной структуры в полимерах: а – пачка, б–фибрилла, в – ламель, г – сферолиты

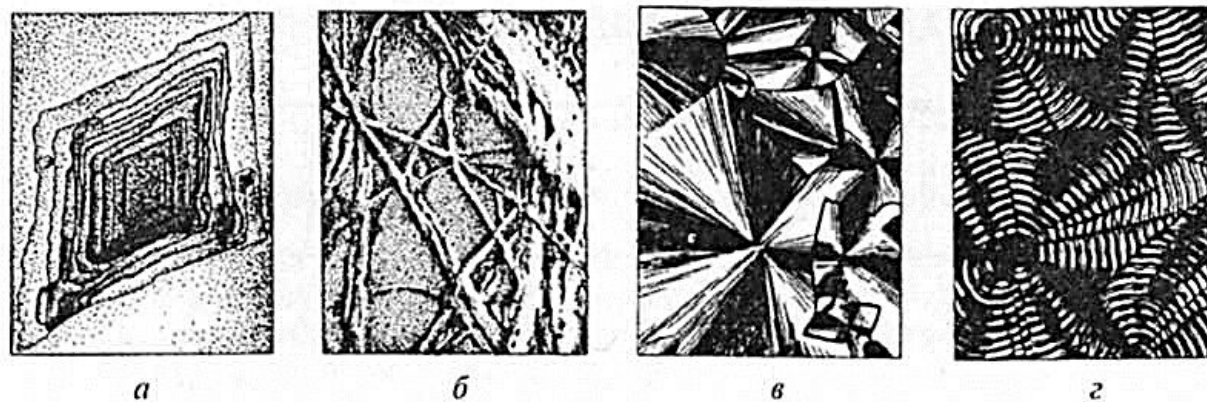
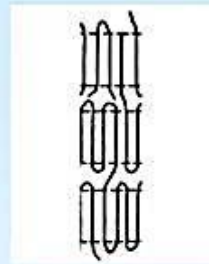


Рис. 4.2. Типы кристаллических образований в полимерах: а – кристаллит; б – фибрилла; в – радиальные сферолиты; г – кольцевые сферолиты

Кристаллические полимеры – уровни организации

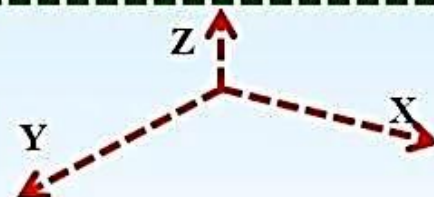
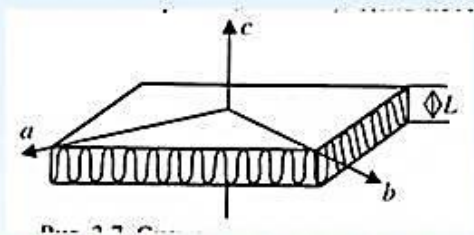
III. Морфология полимерных кристаллов

Фибриллярные («одномерные»)



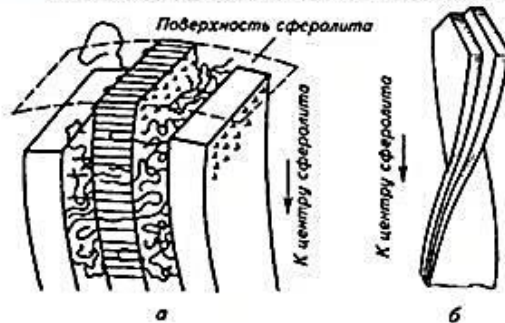
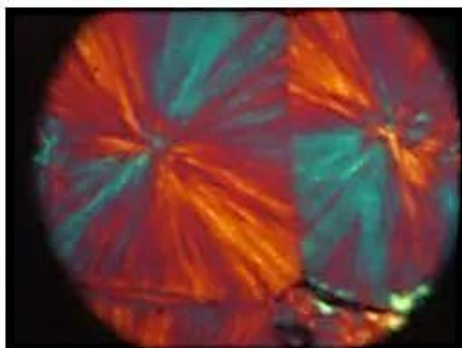
Получаются в результате ориентационной вытяжки

Пластинчатые («двумерные»)



Получаются в результате кристаллизации из разбавленных растворов

Сферолиты (трёхмерные)



Получаются в результате кристаллизации из расплавов



MyShared

Технически кристаллизация может проводиться из расплавов, растворов, в ходе получения полимеров и при растяжении аморфных полимеров.

Плавление кристаллических полимеров является фазовым переходом (т.к. при этом теряется дальний порядок в расположении молекул)

У кристаллизующихся полимеров их надмолекулярная структура включает кристаллические и аморфные области (соотношение между которыми может быть охарактеризовано степенью кристалличности), различные типы надмолекулярных образований разной степени упорядоченности.

Условия кристаллизации:

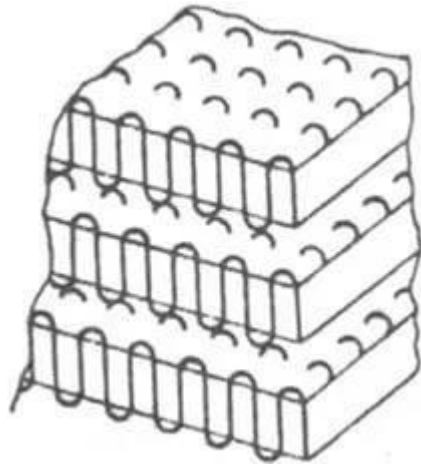
1. регулярность заместителей (лучше - стереорегулярность)

ПС, ПММК – заместители расположены нерегулярно – полимеры аморфны; ПЭ – нет заместителей – мог бы быть кристаллическим, НО в условиях его синтеза возникают разветвления, что приводит к уменьшению СК%. (ПЭВП – СК=70-80%; ПЭНП – СК= 50-55%) – то есть также важен и метод получения

2. при фазовом превращении укладка цепей и сегментов должна происходить по принципу плотной упаковки* (один из важнейших принципов кристаллохимии).

****Коэффициент упаковки** - отношение собственного объема макромолекул (определяемого теоретически) к истинному объему тела (находят экспериментально на основе определения плотности), у большинства закристаллизованных полимеров лежит в пределах 0,62÷0,80 и близок к коэффициентам упаковки обычных твердых тел.*

3 - макромолекулы должны обладать определенной гибкостью, чтобы цепи могли перемещаться и укладываться в кристаллическую структуру.



Влияние различных факторов на скорость и глубину кристаллизации

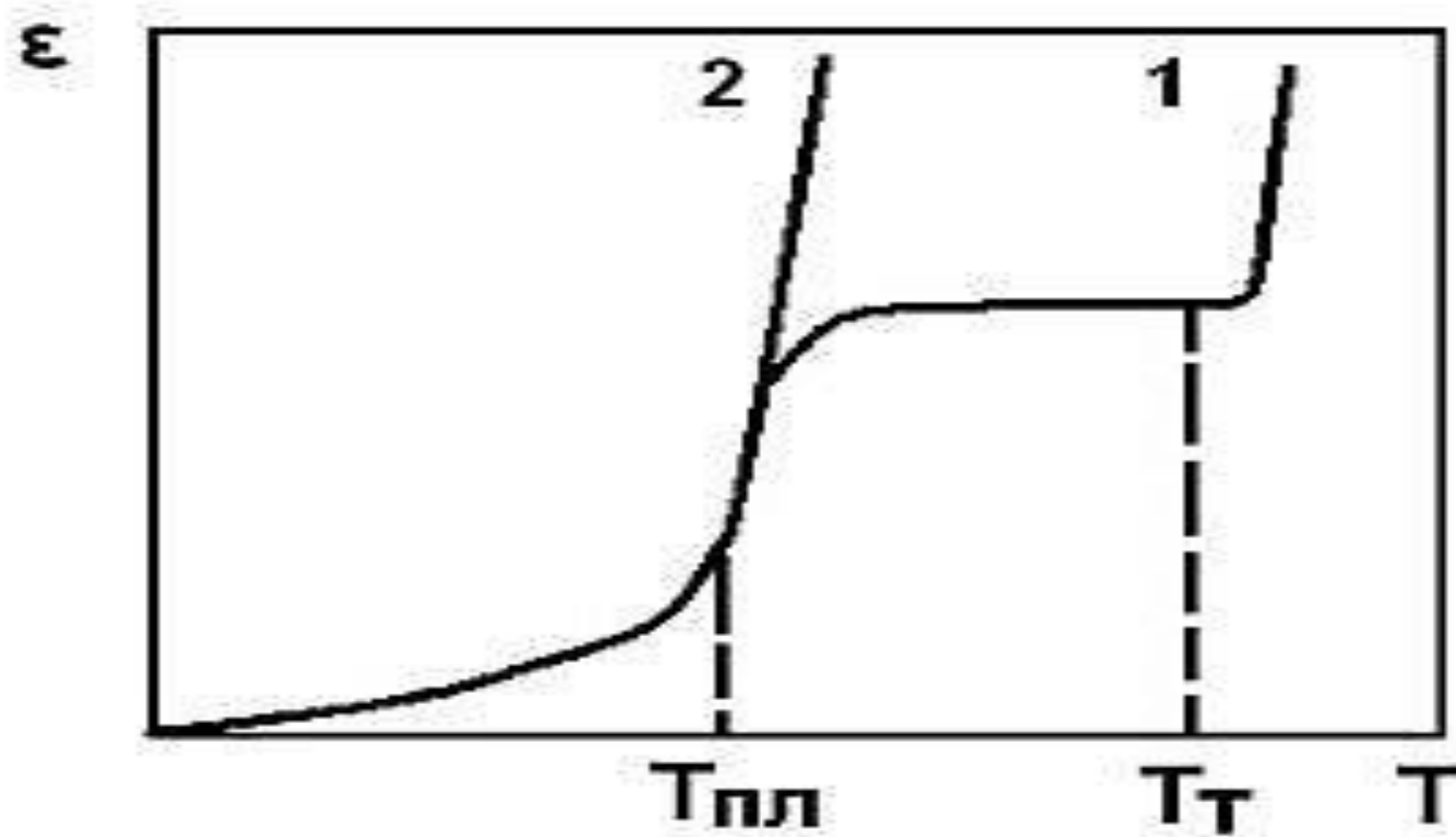
- **молекулярная масса** – с ростом молекулярной массы скорость кристаллизации падает, что связано с уменьшением скорости диффузии длинных цепей;
- **сшивки** – при большом числе сшивок кристаллизация вообще невозможна;
- **пластификация** – небольшое количество пластификатора увеличивает скорость кристаллизации, большое – замедляет или вообще делает кристаллизацию невозможной, т.к. пластификатор препятствует сближению макромолекул;
- **деформация** – растяжение, приводящее к ориентации, способствует кристаллизации (иногда даже таких полимеров, которые не кристаллизуются в обычных условиях);
- **температура** – кристаллизация возможна только в определенном интервале температур, в котором обеспечивается оптимальная гибкость цепи. (ниже $T_{пл}$, но выше $T_{ст}$)

Механизм кристаллизации

Процесс кристаллизации протекает по так называемому механизму нуклеации и состоит из ряда последовательных стадий:

- зародышеобразование (нуклеация);
 - рост зародышей;
 - совершенствование структуры внутри образовавшейся фазы (вторичная кристаллизация).
- Различают три типа зародышеобразования: самопроизвольное гомогенное, гетерогенное и ориентационное.

Общий вид ТМК для кристаллических полимеров



1 - $T_{пл} < T_T$;
2 - полимер с
 $T_{пл} > T_T$