

Кристаллизация

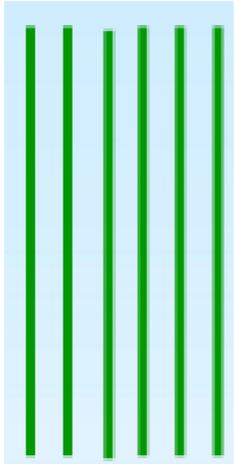
Кристаллическая и аморфная фазы в полиэтилене



Особенности кристаллического состояния полимеров

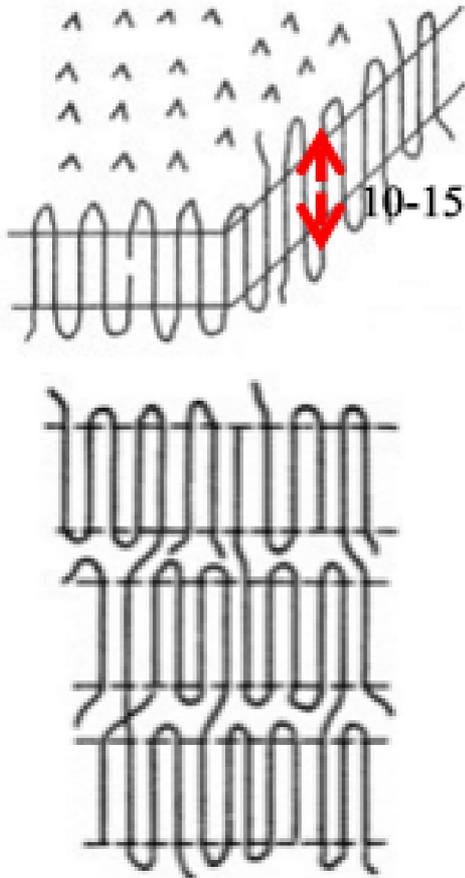
- Аналогично низкомолекулярным кристаллам, полимерные кристаллы подчиняются требованиям плотной упаковки.
- Размеры элементарной ячейки полимера много меньше размеров сегмента и отдельной цепи.

Кристаллическая структура КВЦ



- Кристаллы с выпрямленными цепями (КВЦ) Имеют дальний порядок и по сегментам и по макромолекулам в целом. Образуются в результате ориентационной вытяжки некоторых полимеров. Имеют наименьшее число дефектов и наименьшую поверхностную энергию.

Кристаллическая структура КСЦ



- Кристаллы со сложенными цепями (КСЦ).
- Есть дальний порядок по сегментам, но нет дальнего порядка по макромолекулам.
- КСЦ образуются произвольно при кристаллизации большинства полимеров.

Кристаллиты

Кристаллиты – это мелкие монокристаллы, не имеющие ясно выраженной огранки. Границы раздела кристаллической и аморфной части полимера размыты.

Степень кристалличности



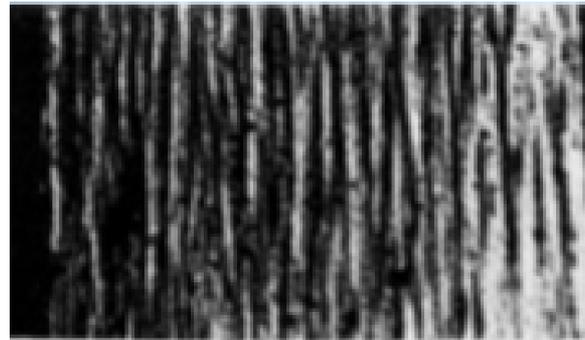
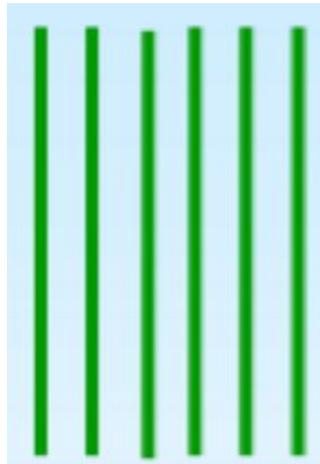
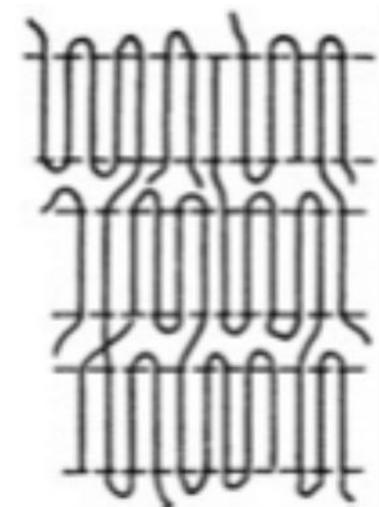
Из-за наличия дефектов в кристаллитах полимера можно количественно

определить доли кристаллической и аморфной части в закристаллизовавшемся полимере. В зависимости от условий кристаллизации доля кристаллической части может колебаться от 20 до 80 %. В линейном ПЭ степень кристалличности может достигать 95 %.

- При медленном охлаждении расплавов кристаллиты достигают больших размеров – образуются пластинчатые или фибриллярные кристаллиты.

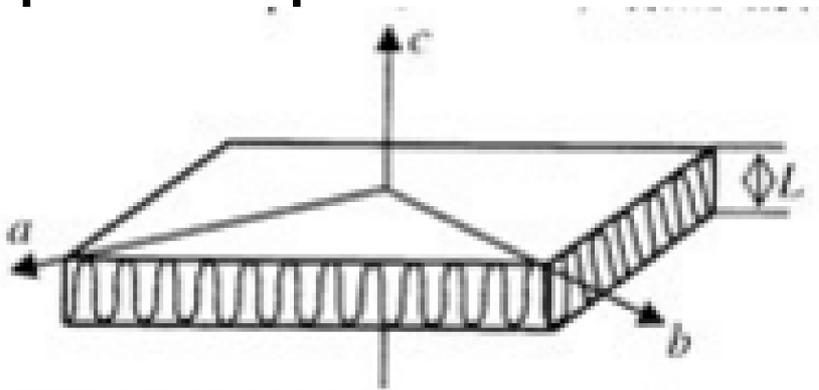
Морфология полимерных кристаллов

- Фибриллярные («одномерные») – получаются в результате ориентационной вытяжки.



Морфология полимерных кристаллов

- Пластинчатые («двумерные») – получаются в результате кристаллизации из разбавленных растворов.



Морфология полимерных кристаллов

- Сферолиты («трехмерные») – получаются в результате кристаллизации из расплавов. Сферолит построен из ламелей

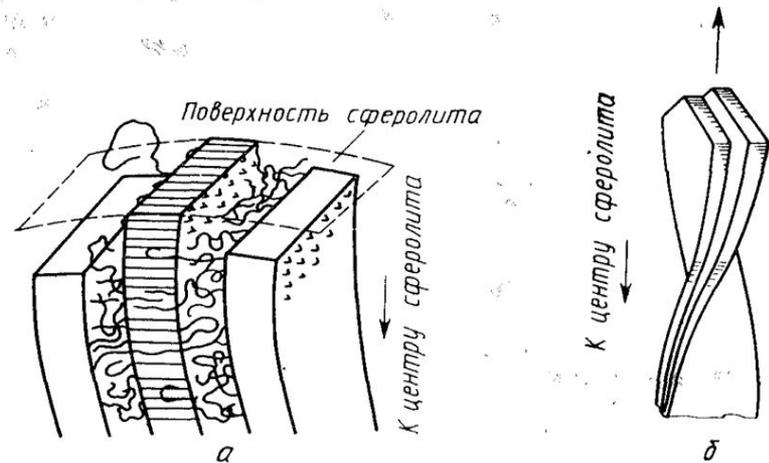
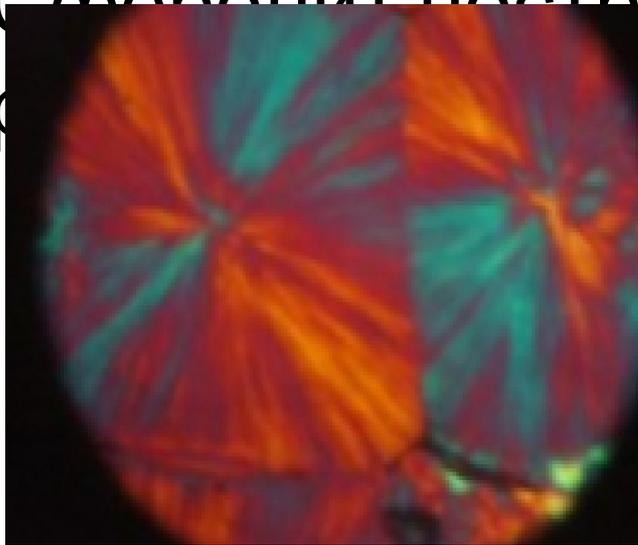


Рис. 12.4. Схема укладки макромолекул в сферолите. Расположение ламелей в радиальном (а) и кольцевом (б) сферолите

Структура сферолита

- Плоские ламели образуют радиальный сферолит. Спиральные ламели образуют кольцевой сферолит.

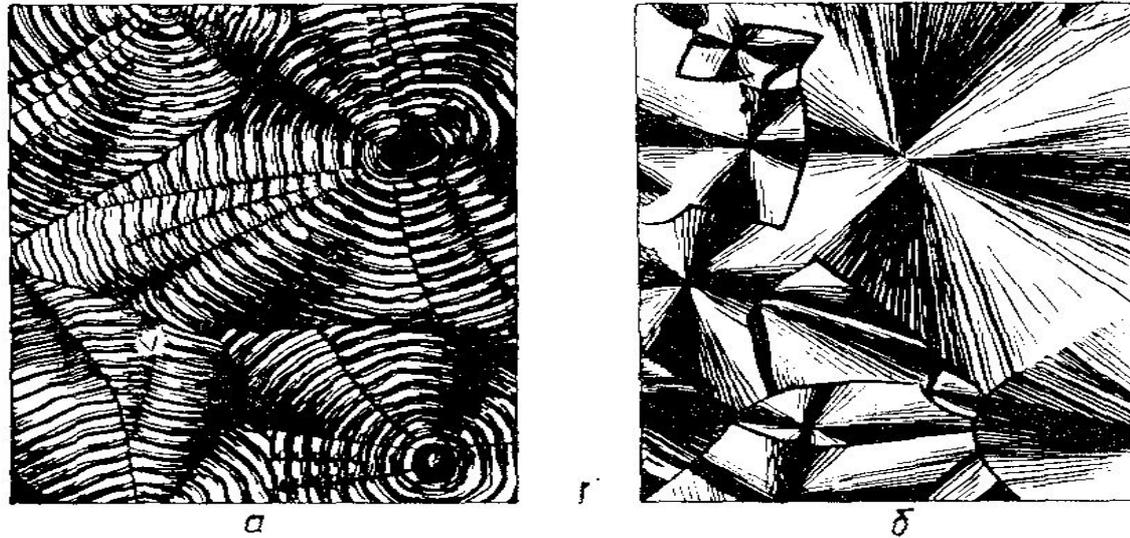
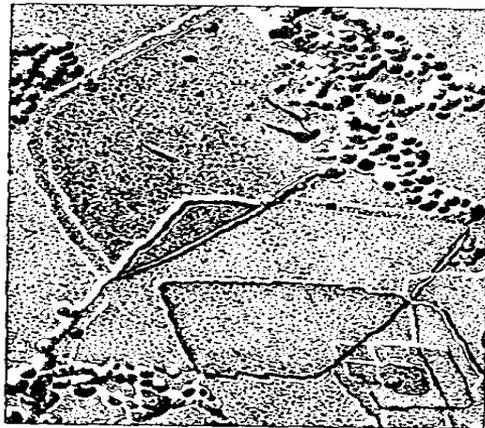


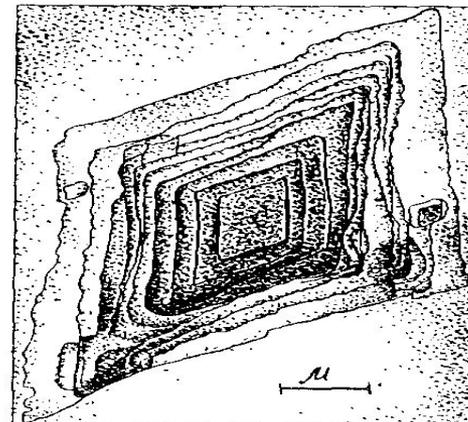
Рис. 12.5. Различные типы сферолитов:
а — кольцевой, б — радиальный

Монокристаллы

- Наиболее совершенной формой кристаллита является монокристалл. Ламели могут образовывать плоский монокристалл или кристалл в виде полый пирамиды.



a



b

Рис. 12.6. Монокристаллы полиэтилена:
a — плоский; *b* — полая пирамида

Температурные условия кристаллизации

- При $T > T_{пл}$ – полимеризация термодинамически запрещена.
- При $T < T_c$ – полимеризация кинетически запрещена (заморожена кинетическая подвижность сегментов)

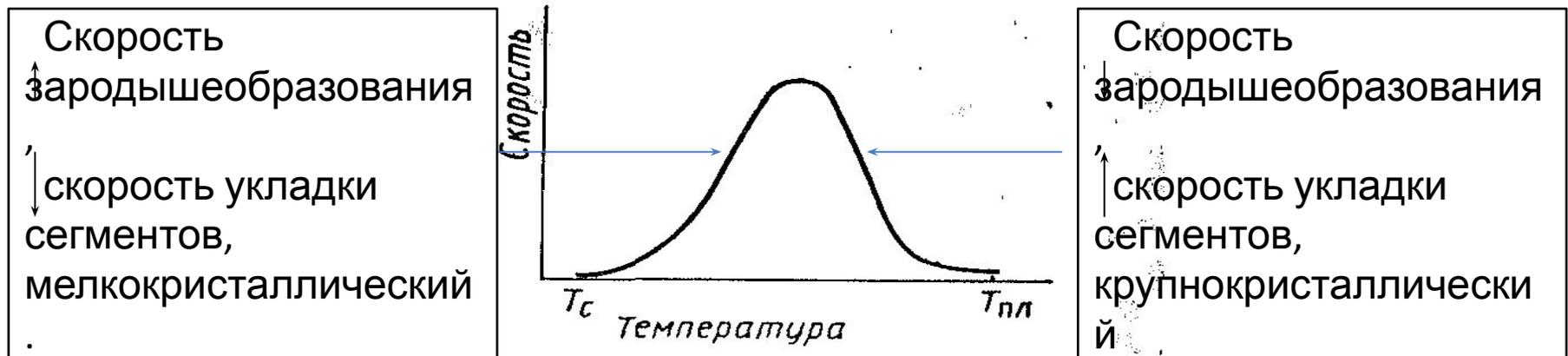


Рис. 12.8. Зависимость скорости кристаллизации от температуры

Кинетика кристаллизации

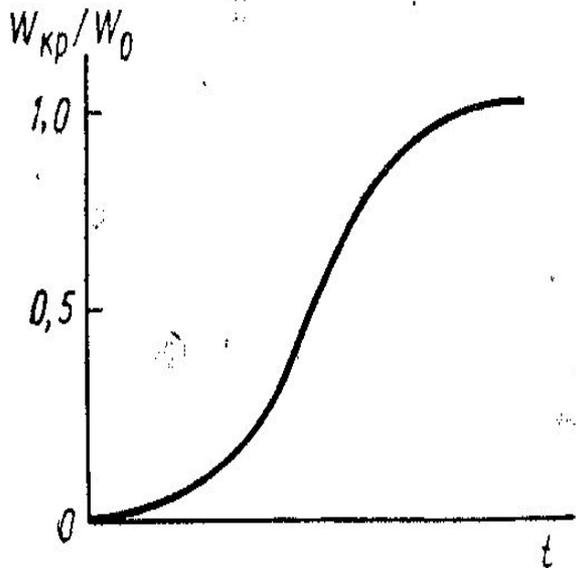


Рис. 12.7. Изотерма кристаллизации полимера

- Гомогенное зародышеобразование – зародыши возникают из самого расплава вследствие флуктуационной плотности полимера при переохлаждении.
- Гетерогенное зародышеобразование – зародыши вводятся извне (частицы пыли, пузырьки).

Кинетика кристаллизации

- Пусть при $T < T_{пл}$ зародыши кристаллизации возникают с постоянной скоростью. Уравнение Колмогорова – Аврами

$$\frac{W_{кр}}{W_0} = 1 - e^{-zt^n}$$

- Где $W_{кр}$ – масса кристаллической части,
- W_0 – общая масса образца,
- t – время кристаллизации,
- z – константа кристаллизации,
- n – коэффициент зависящий от типа кристаллической структуры ($n=2$ (фибриллы), $n=3$ (ламели), $n=4$ (сферолиты)).

Кинетические особенности кристаллизации

- 1) Отсутствие постоянной температуры плавления, она зависит от условий кристаллизации.
- При быстрой кристаллизации образуются дефекты. При медленной кристаллизации дефектов меньше, температура плавления выше.
- В процессе отжига улучшается кристаллическая структура.

Кинетические особенности кристаллизации

- 2) Для полимеров характерен интервал температур плавления.

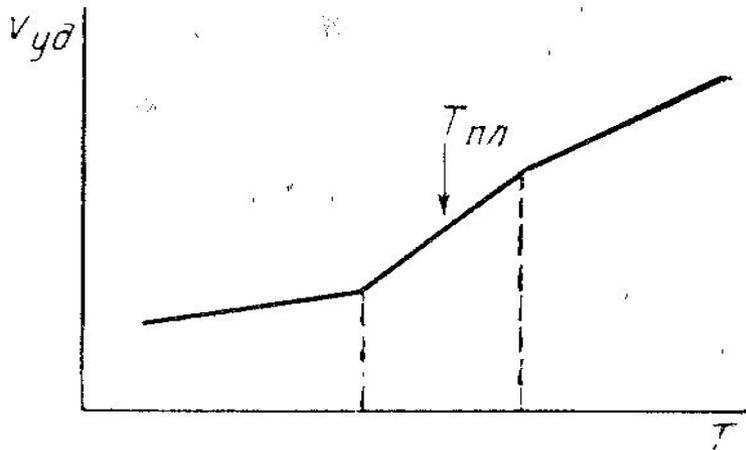


Рис. 12.9. Зависимость удельного объема $V_{уд}$ от температуры для кристаллического полимера в процессе нагревания: пунктиром отмечен интервал температур между началом и концом плавления

- Интервал температур плавления формируется из-за неоднородности структуры и из-за разного размера кристаллитов.

Кинетические особенности кристаллизации

- 3) Температуры плавления и кристаллизации у полимеров не

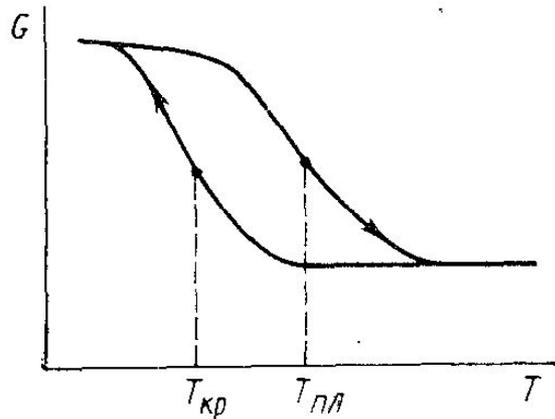


Рис. 12.10. Температурная зависимость модуля упругости G кристаллического полимера в области плавления:

кривые нагрева и охлаждения показаны стрелками

$T_{пл} > T_{кр}$. Несовпадение температур - следствие замедленности релаксационных процессов, необходимых для создания кристаллической структуры.

Кинетические особенности кристаллизации

- 4) Протяженность интервала температур в котором происходит плавление зависит от $T_{кр}$. Чем выше $T_{кр}$ и ближе к $T_{пл}$, тем медленнее идет кристаллизация и тем меньше возникает дефектов в кристаллической структуре. Из – за этого интервал температур сужается.

Кристаллизация при растяжении

- Полимеры со стереорегулярным строением не способные кристаллизоваться при заданной температуре легко кристаллизуются будучи растянутыми. Под действием растяжения происходит ориентация молекул, облегчается образование дальнего порядка в результате кристаллизации.

Термодинамика процесса кристаллизации

- Кристаллизация происходит при:
- $$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
- где ΔG – изменение термодинамического потенциала, ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии.
- При кристаллизации $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ (так как выделяется теплота кристаллизации)

Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию

- 1) Регулярность структуры.

К кристаллизации способны только стереорегулярные полимеры (молекулы построены регулярно). Чем больше нарушений регулярность, тем меньше содержание его кристаллической части.

Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию

- 2) Сополимеризация.

Введение в молекулу полимера второго мономера является важным способом регулирования степени кристаллизации. Введение в молекулу полимера второго мономера позволяет снизить степень кристаллизации до необходимого уровня.

Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию

- 3) Вулканизация.

Образование пространственной сетки в расплаве гомополимера создает препятствия для вхождения сегментов полимера в состав кристаллической решетки. Чем гуще сетка, тем меньше степень кристалличности.

Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию

- 4) Пластификация.

Введение пластификатора увеличивает свободный объем системы, приводит к росту подвижности сегментов.

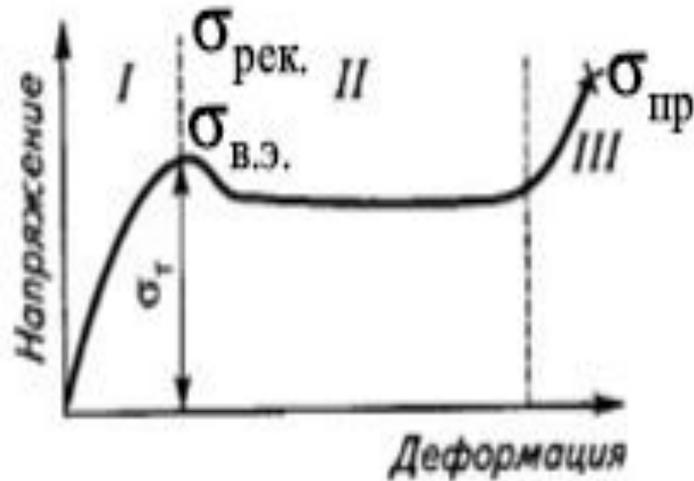
При добавлении небольшого количества пластификатора – быстрая кристаллизация. Большое количество пластификатора снижает кристаллизацию из –за эффекта разбавления.

Влияние молекулярной структуры на кристаллизацию

- 5) Наполнители.

Твердые частицы наполнителей могут являться зародышами кристаллизации и создавать мелкокристаллическую структуру полимера улучшая его свойства.

Механические свойства полимеров



- I — Линейный участок — характеризует деформацию неразрушенной структуры кристаллитов. Развиваются упругие деформации (обратимые).
- II — концентрация перенапряжения на микродефекте. Перенапряжения вызывают дополнительную деформацию (распад кристаллических структур).
- III — деформация сформировавшейся шейки, окончательно распадаются кристаллиты, в которых сегменты не полностью ориентированы в направлении действия силы. До разрыва образца.

Схема перестройки кристаллической структуры полимера

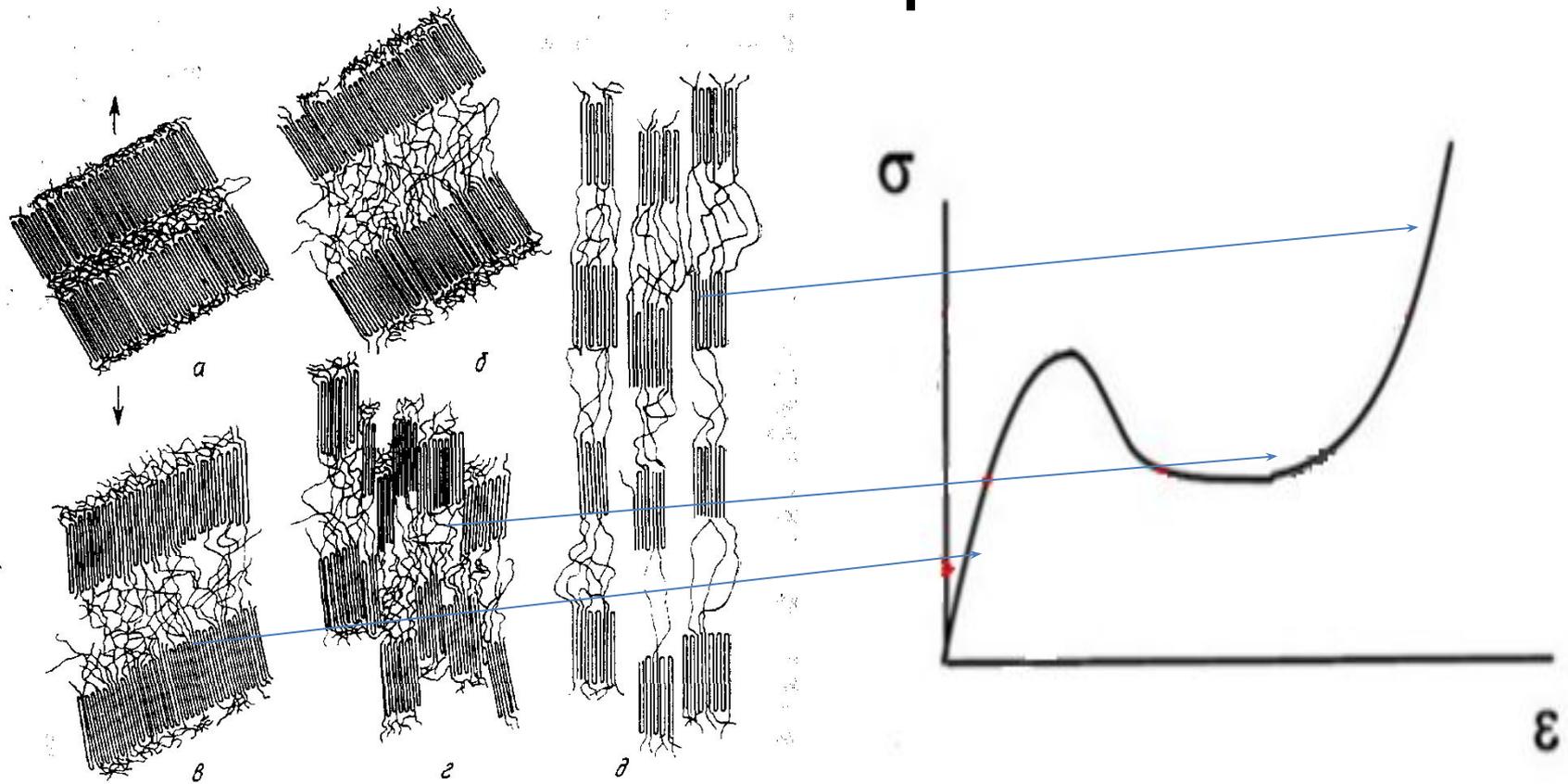


Рис. 12.12. Схема перестройки структуры кристаллического полимера в процессе деформации

Схема перестройки кристаллической структуры полимера

- А, б, в – смещение ламелей относительно друг друга по аморфным прослойкам,
- Г – разрушение ламелей,
- Д – перемещение обломков и выстраивание их в ряд с чередованием аморфных и кристаллических областей.

Механические свойства полимеров

- Механизм I I стадии:
- 1) Рекристаллизация – распад кристаллических образований с последующей ориентацией сегментов,
- 2) Частичное разрушение кристаллитов, перемещение кристаллических «обломков» в направлении деформации и ориентация сегментов,
- 3) Пластическая деформация кристаллитов по плоскостям скольжения,
- 4) Деформация сферолитов в эллиптические образования за счет аморфной части в них.

Кривая напряжение - деформация

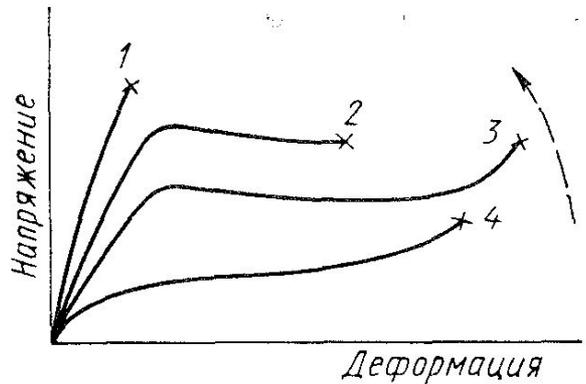


Рис. 12.13. Влияние температуры или скорости деформации на форму кривой напряжение — деформация кристаллического полимера:

- Увеличение напряжений в образце при увеличении скорости деформации или уменьшении температуры приводит к тому что образец может разрушиться раньше, чем наступит предельная ориентация в полимере.

Кривая деформация-напряжение для незакристаллизованных полимеров

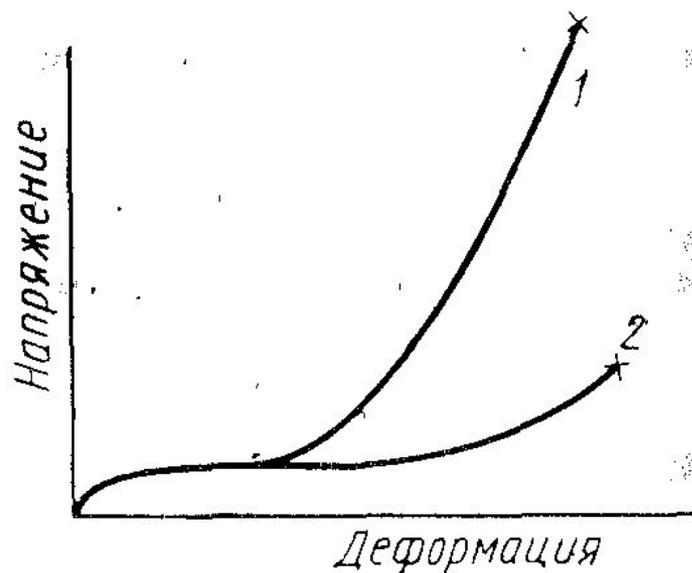


Рис. 12.14. Кривые напряжение — деформация для кристаллизующегося (1) и некристаллизующегося (2) каучука

Кривая 2.
Кристаллический полимер растягивается без образования шейки, однородно вплоть до разрыва.

Релаксация напряжения в кристаллическом полимере

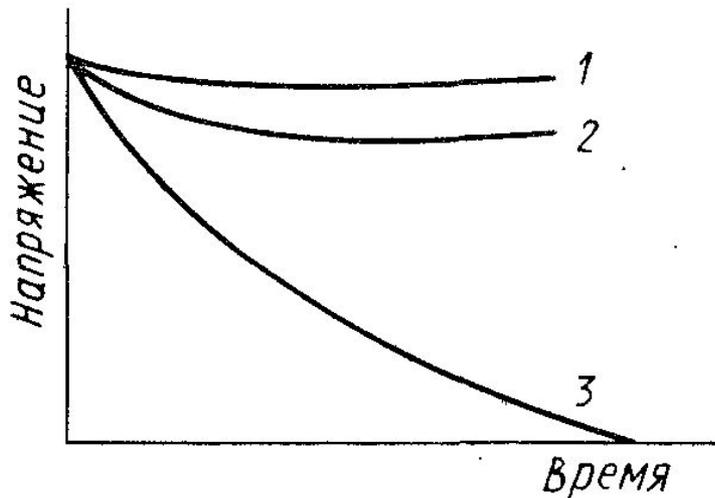


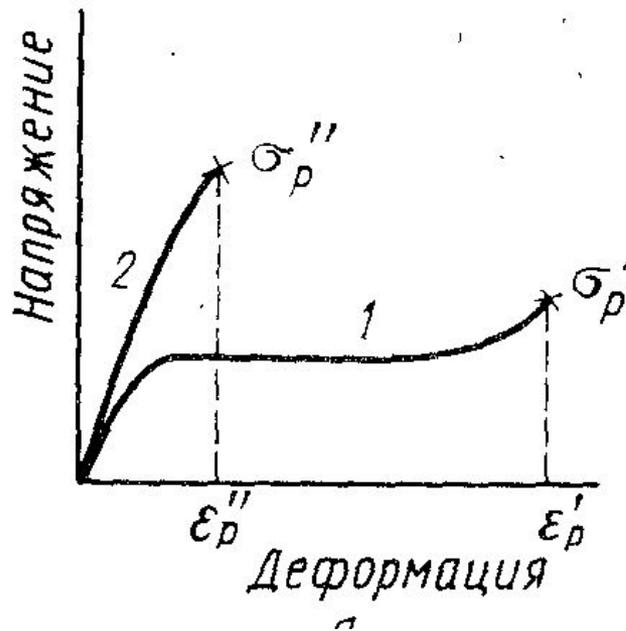
Рис. 12.15. Релаксация напряжения в кристаллическом полимере:
1 — при $T < T_c$; 2 — при $T_c < T < T_{пл}$;
3 — при $T > T_{пл}$

- Наименьшая релаксация наблюдается у полимера при $T < T_c$ (кривая 1). При $T > T_c$ падение напряжения увеличивается, при $T > T_{пл}$ релаксация идет быстро вплоть до 0.

Ориентированные полимеры

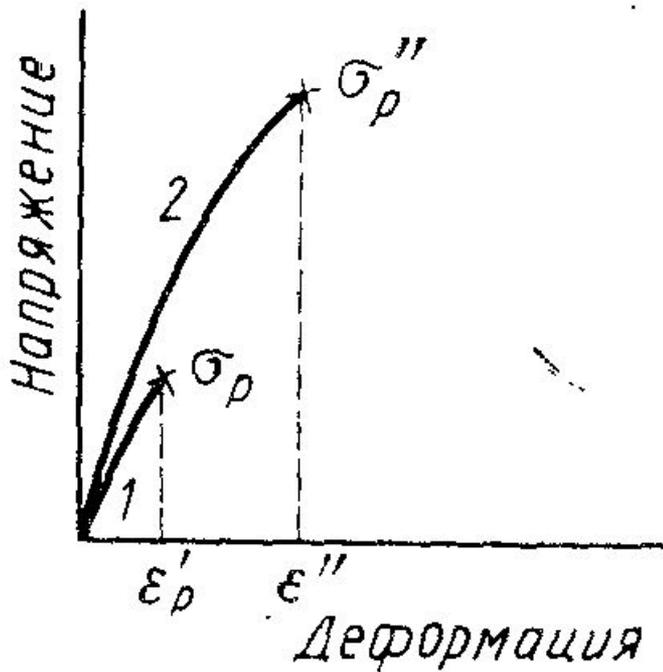
- Все ориентированные полимеры имеют одно общее свойство: их прочность и модуль упругости при растяжении в направлении ориентации много больше, чем у неориентированного полимера, при деформации в перпендикулярном направлении прочность и модуль упругости меньше. В 1 случае – трещина проходит поперек ориентированных макромолекул, во 2 - вдоль направления ориентации.

Влияние ориентации на вид кривой напряжение - деформация



- Кристаллический полимер (ПЭВП) деформируемый при комнатной температуре (кривая 1). Ориентированный полимер (кривая 2). Так как макромолекулы полимера были уже ориентированы к моменту начала деформации, общая величина деформации при разрыве меньше, чем разрывная деформация исходного полимера.

Влияние ориентации на вид кривой напряжение - деформация



Хрупкий стеклообразный полимер (ПС) деформируется до разрушения по кривой 1. (при высокой температуре деформируется по кривой 1 кристаллического полимера). Ориентированный полистирол деформируется по кривой 2. В результате ориентации увеличивается разрывное удлинение, прочность, модуль упругости и возрастает работа

Ориентированные полимеры

- Ориентированные полимеры обладают двулучепреломлением: показатели преломления вдоль и в перпендикулярном направлении различаются.
 - $\Delta n = K e_{\text{упр}}$
- $e_{\text{упр}}$ -упругая деформация, K -коэффициент пропорциональности (определяется химической природой полимера- размером кинетического сегмента).

Ориентированные полимеры

- Чем больше увеличивается прочность полимера в направлении ориентации, тем больше она снижается в перпендикулярном направлении. Для обеспечения равнопрочности пленок их ориентируют в двух взаимно перпендикулярных направлениях.