

4. POLIMERY KRYSTALICZNE

dr hab. inż. Józef Haponiuk

Katedra Technologii Polimerów
Wydział Chemiczny PG

Politechnika Gdańska, 2011 r.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



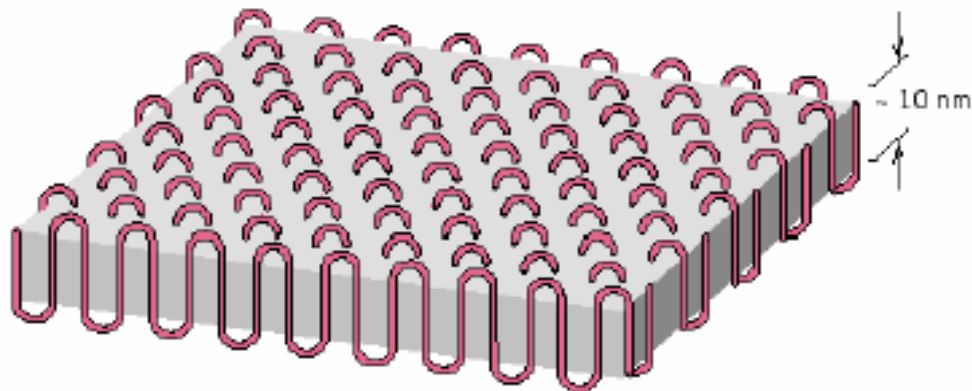
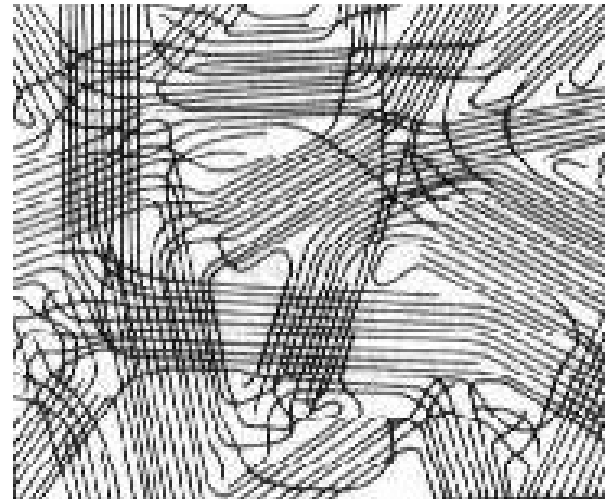
*Publikacja współfinansowana
ze środków Unii Europejskiej
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego*

POLIMERY KRYSTALICZNE

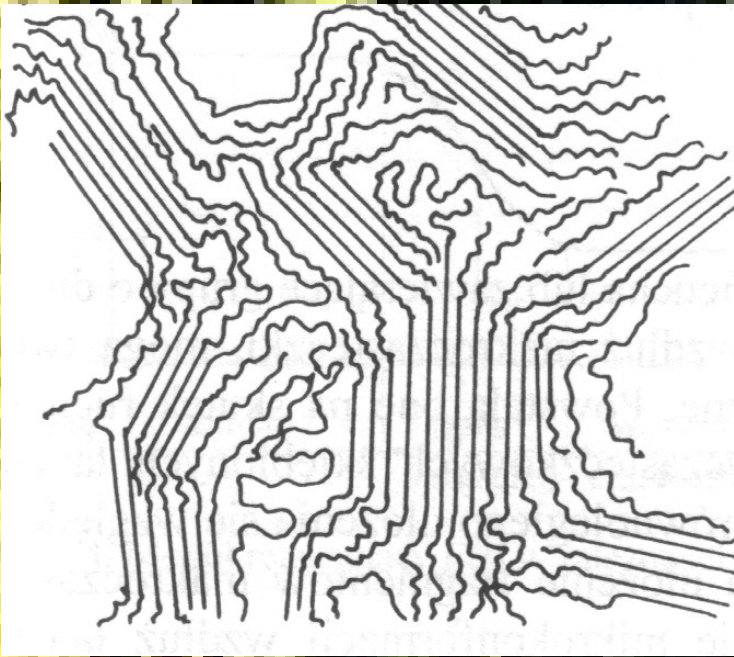
Polimery o regularnej, liniowej budowie łańcucha lub zawierające grupy o dużej polarności, rozmieszczone równomiernie wzdłuż makrocząsteczki, mogą tworzyć struktury uporządkowane — krystaliczne.

Powstają one na skutek ruchów termicznych oraz sił oddziaływań międzycząsteczkowych skłębionych łańcuchów.

Giętkie łańcuchy mają tendencję do równoległego ułożenia się względem siebie, tworząc strukturę lamelarną.



MODELE POLIMERÓW KRYSTALICZNYCH



Model micelarno-frędzlowy jest to model struktury krystalicznej, w której skrytalizowane fragmenty makrocząsteczki należą przeważnie do różnych kryształów. Obszary krystaliczne składają się z paczek równolegle uporządkowanych łańcuchów. Łańcuchy polimerów są bardzo długie, dlatego jeden fragment tej samej makrocząsteczki może znajdować się w obszarze krystalicznym, a drugi w bezpostaciowym.

MODELE POLIMERÓW KRYSTALICZNYCH

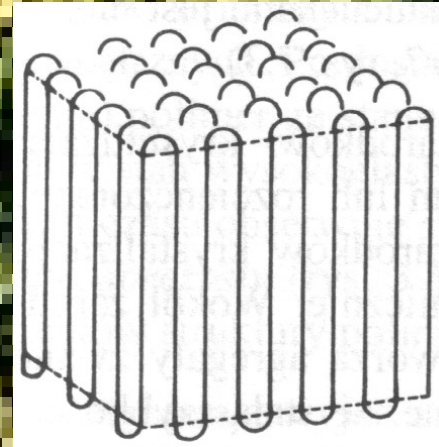
Model lameli krystalicznej opisuje obszary krystaliczne utworzone ze sfałdowanych łańcuchów polimeru. *Sfałdowanie łańcuchów* polega na połączeniu pętla dwóch równoległych segmentów należących do tego samego kryształu.

Łańcuchy układają się równoległe do siebie, a prostopadle do ściany kryształu.

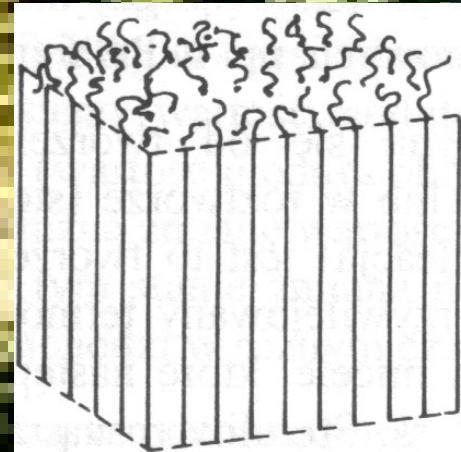
Możliwe są dwie struktury powierzchni sfałdowanej lameli:

- a) utworzona z regularnie zagiętych łańcuchów
- b) nieregularna, w której segmenty łańcuchów znajdują się w warstwie amorficznej.

a)



b)



MODELE POLIMERÓW KRYSTALICZNYCH

Makrocząsteczka może znajdować się w różnych lamelach i jeżeli łączy co najmniej dwa różne kryształy nazywa się cząsteczką wiążącą (ang. *tie molecule*).

Liczba takich połączeń zwiększa się ze zwiększaniem się ciężaru cząsteczkowego polimeru.

Takie struktury powstają podczas krystalizacji z rozcieńczonych roztworów.

Najczęściej polimery tworzą kryształy:

lamelarne (kryształ rozbudowany w dwóch kierunkach wzajemnie prostopadych i o stałej grubości 5-50 nm),

listwowe (kryształ lamelarny rozbudowany głównie w jednej płaszczyźnie),

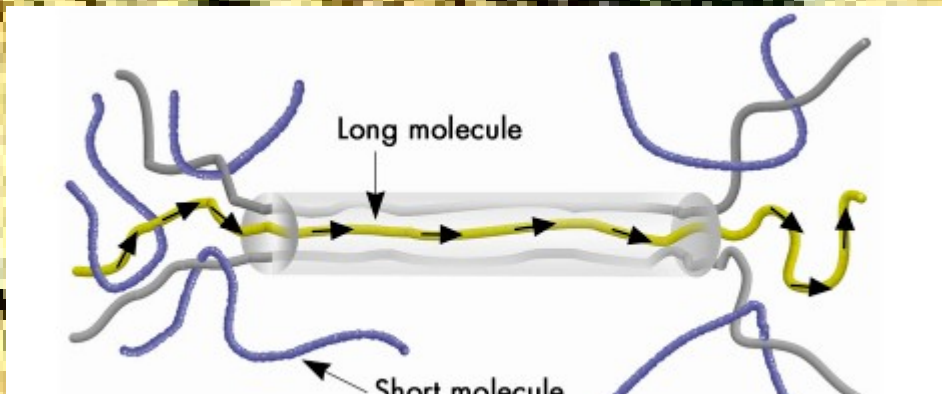
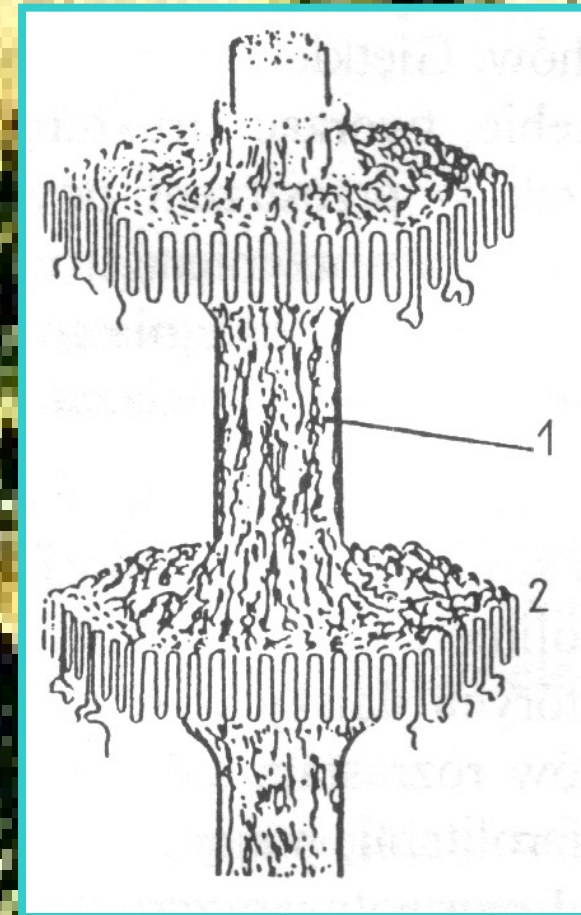
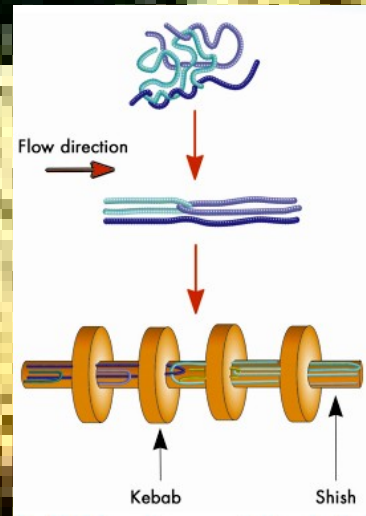
włókniste (kryształ, którego wymiar w jednym kierunku jest znacznie większy niż w dwóch pozostałych kierunkach),

dendryty (morfologia obszaru krystalicznego, w kształcie drzewa, wytworzona przez wzrost szkieletowy),

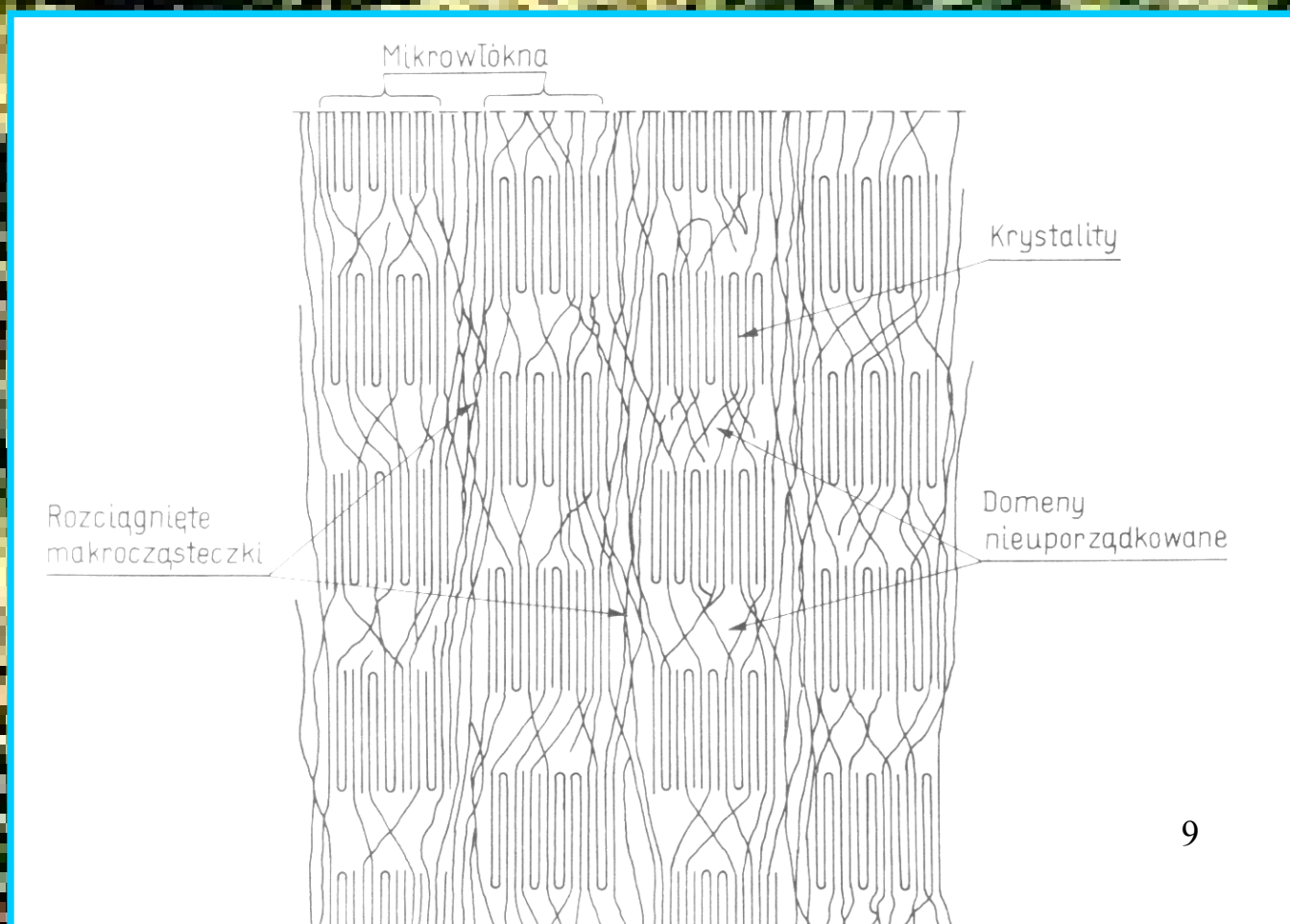
shish-kebab (polikrystaliczna forma morfologiczna o podwójnej postaci, utworzona z kryształów włóknistych i wyrosłych na nich epitaksjalnie kryształów lamelarnych, o segmentach równoległych do osi włókna).

Struktury *shish-kebab* powstają podczas dynamicznej krystalizacji z rozcieńczonych roztworów, przy dużych szybkościach ścinania (intensywnie mieszanych).

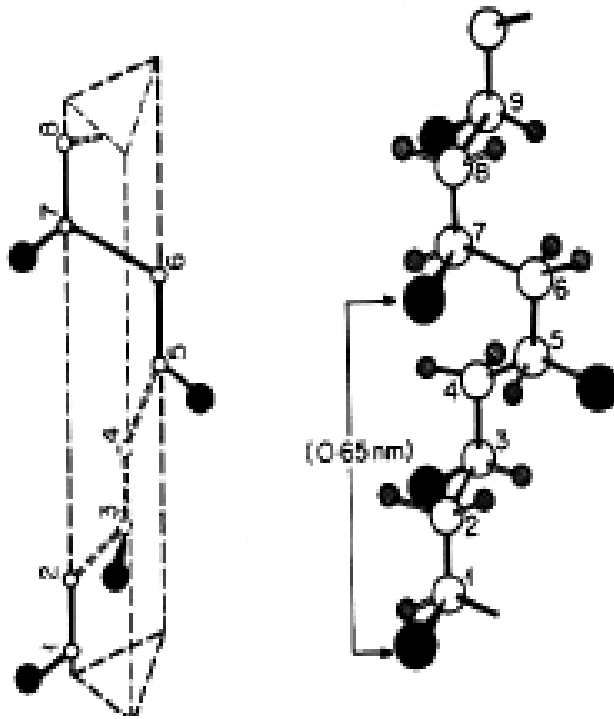
Na włóknistym rdzeniu, o średnicy ok. 15 nm, są rozmieszczone narośla w postaci krążków o średnicy ok. 100 nm, zawierająca sfaldowane łańcuchy.



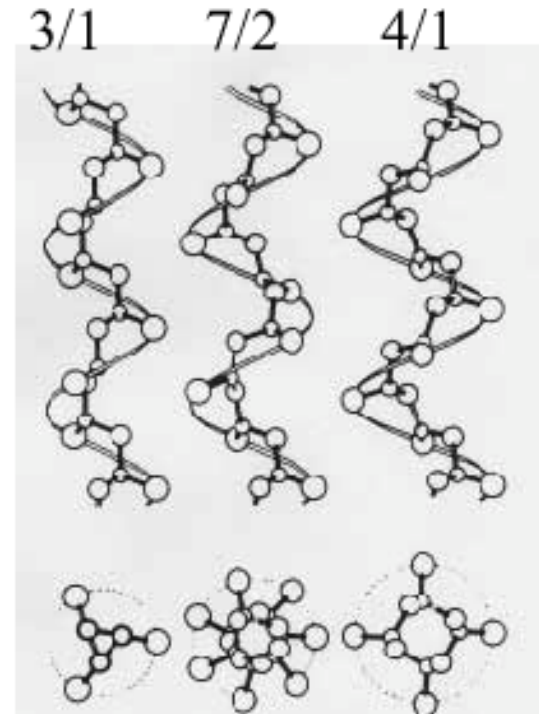
Struktura uporządkowana krystaliczna formuje się również podczas jednoosiowego rozciągania polimerów liniowych.



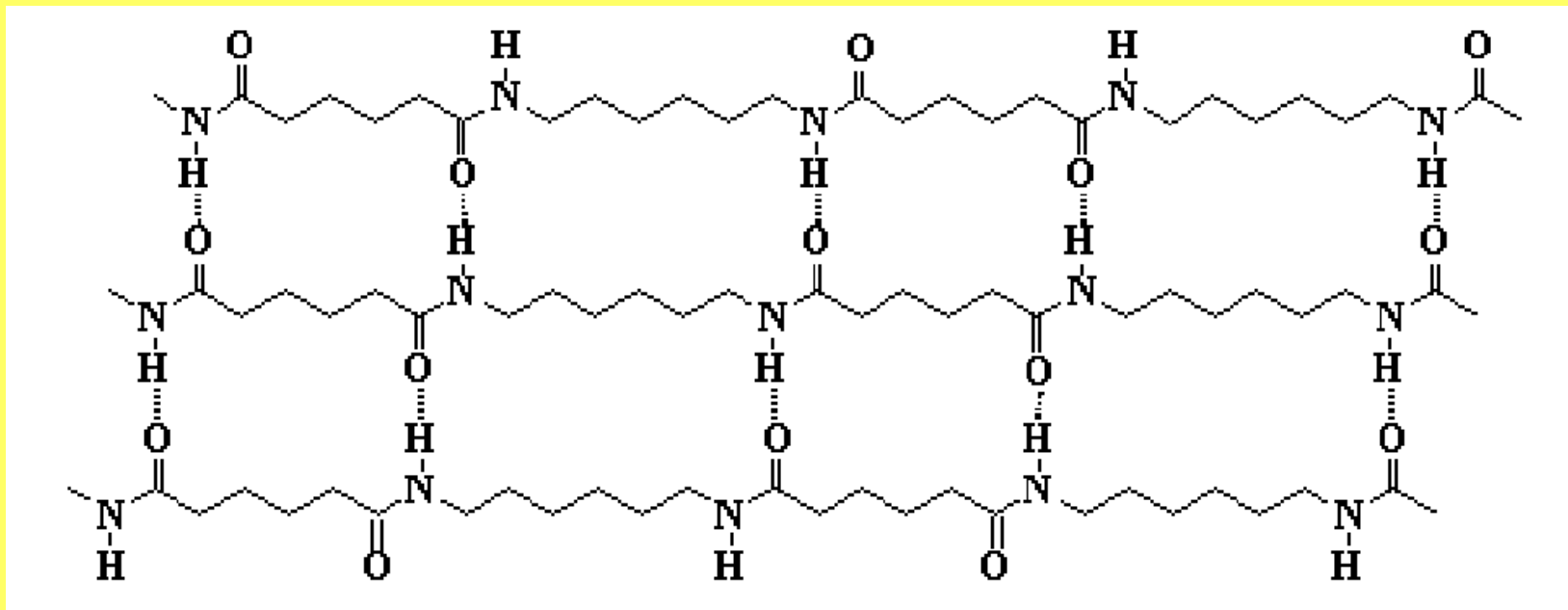
Ścisłe ułożenie fragmentów makrocząsteczek w przestrzeni powoduje powstawanie mikrokonformacji wzdłuż łańcucha, z utworzeniem struktury typu *spiralnego (helisy)* lub typu *zygzakowatego (zig-zag)*.



**Helisa tworzona przez α -poliolefiny
(w tym przypadku przez i-polipropylen)**



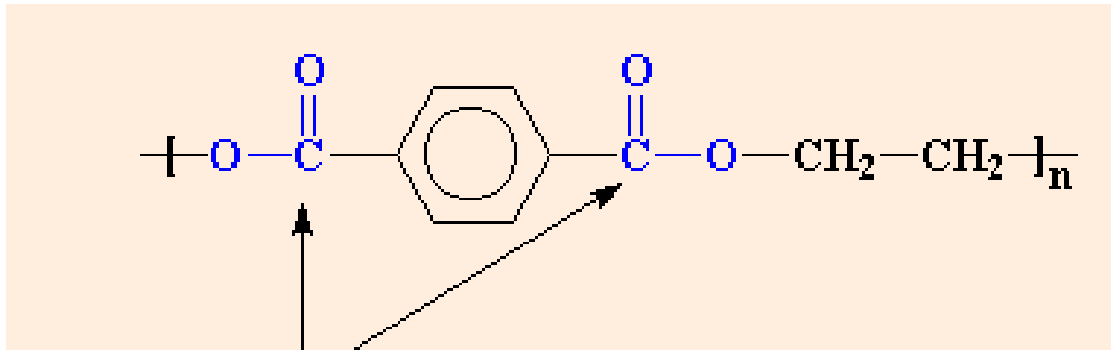
**Symetria helisy typu n/p
 n — ilość merów
 p — liczba obrotów**



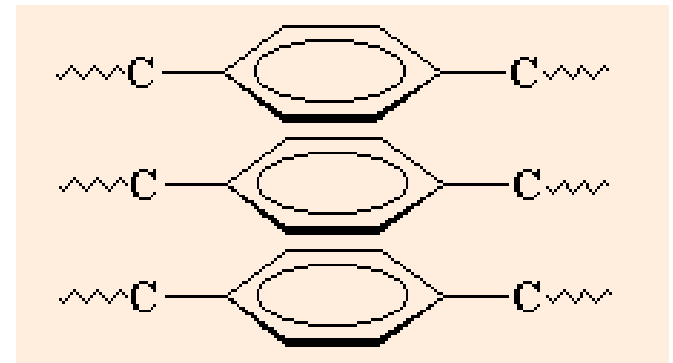
Schemat struktury typu zygzakowatego

(poliamid 6,6 z międzycząsteczkowymi wiązaniemii wodorowymi)

Elementy struktury poli(tereftalanu etylenu) (PET) powodujące jego krystaliczność

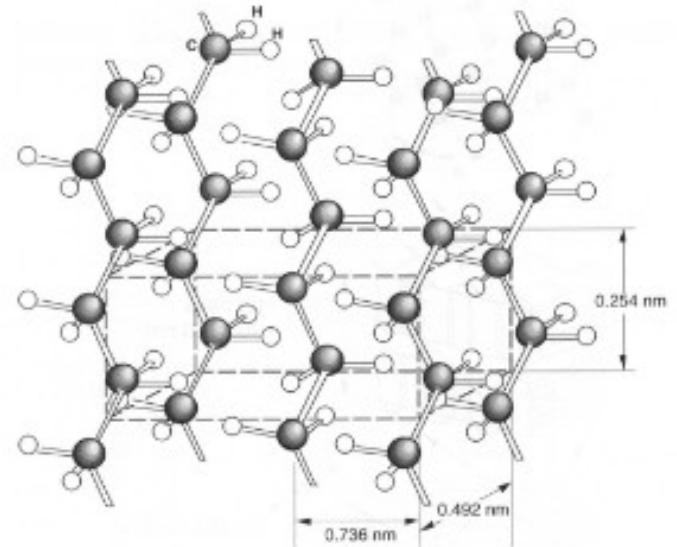
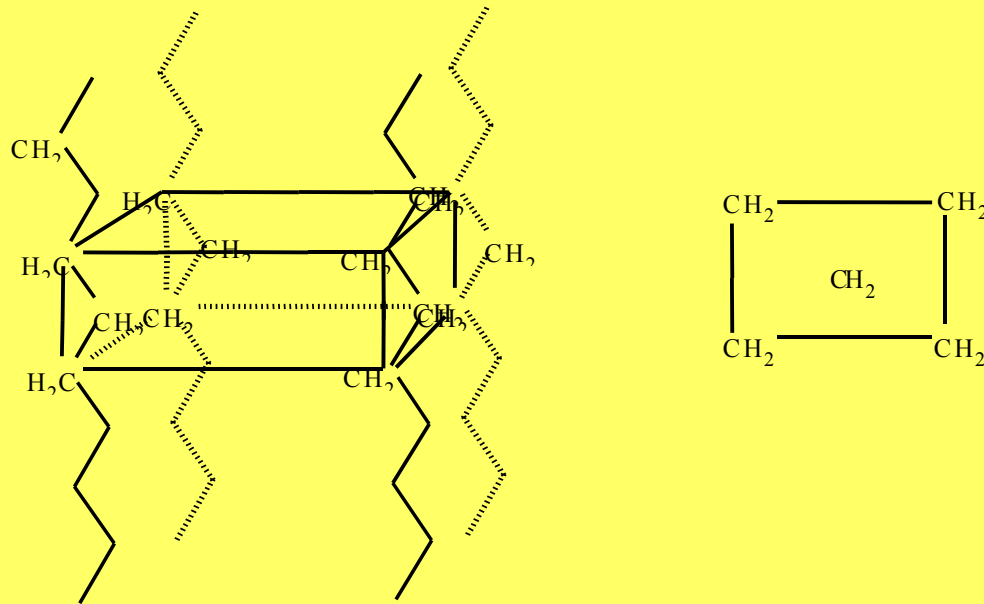


Grupy polarne



Nakładające się pierścienie fenylenowe

STRUKTURA I GĘSTOŚĆ KRYSTALICZNEGO POLIETYLENU



$$\text{Objętość komórki podstawowej} = a \times b \times c = 93.3 \text{ \AA}^3$$

$$\text{Masa w narożnikach komórki} = 8 \text{ CH}_2 \text{ dzielonych przez } 8 \text{ komórek} = 1 \text{ CH}_2$$

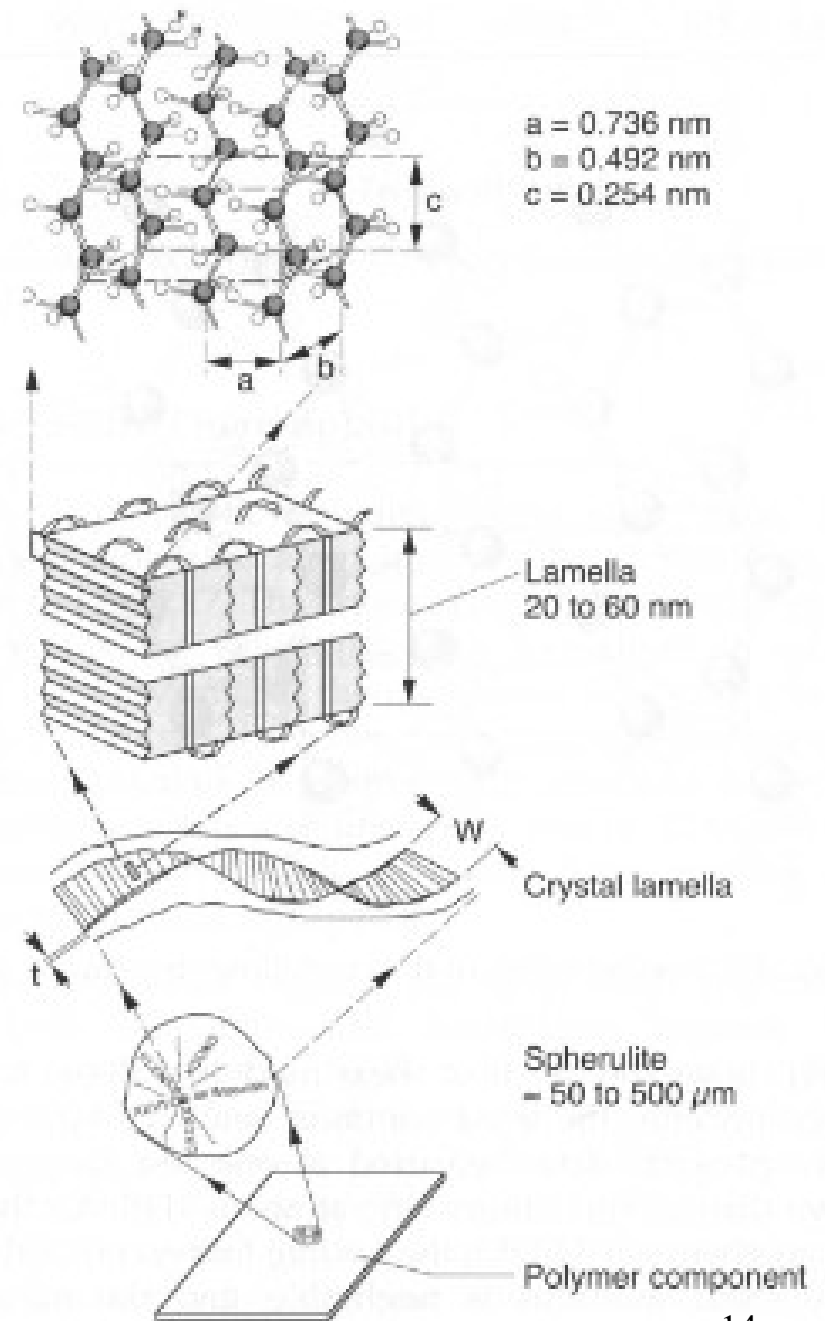
$$2 \text{ grupy CH}_2 \text{ w ściankach bocznych} = 2/2 = 1 \text{ CH}_2$$

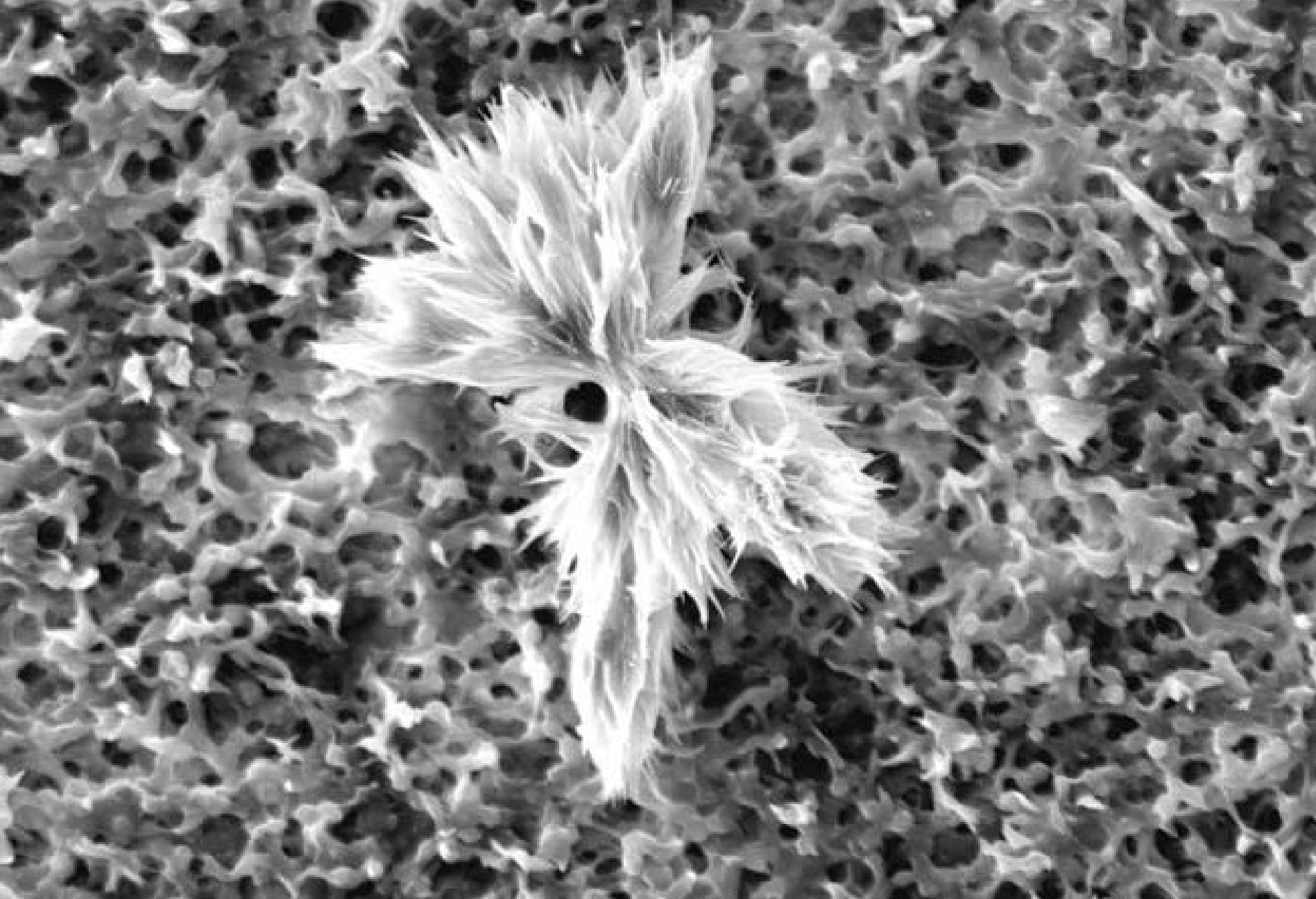
$$\text{ściany dolna i górna } 2 \text{ CH}_2 = 2/2 = 2 \text{ CH}_2$$

Razem 4 CH₂

$$\rho_c = m/V = (4 \text{ j.m.a.}/93.3 \text{ \AA}^3) * 1/(6,023 * 10^{23}) \text{ g/j.m.a.} * 10^{24} \text{ \AA}^3/\text{cm}^3 = 0,997 \text{ g/cm}^3$$

SCHEMATYCZNE
PRZEDSTAWIENIE
STRUKTURY
TYPOWEGO POLIMERU
SEMIKRYSTALICZNEGO



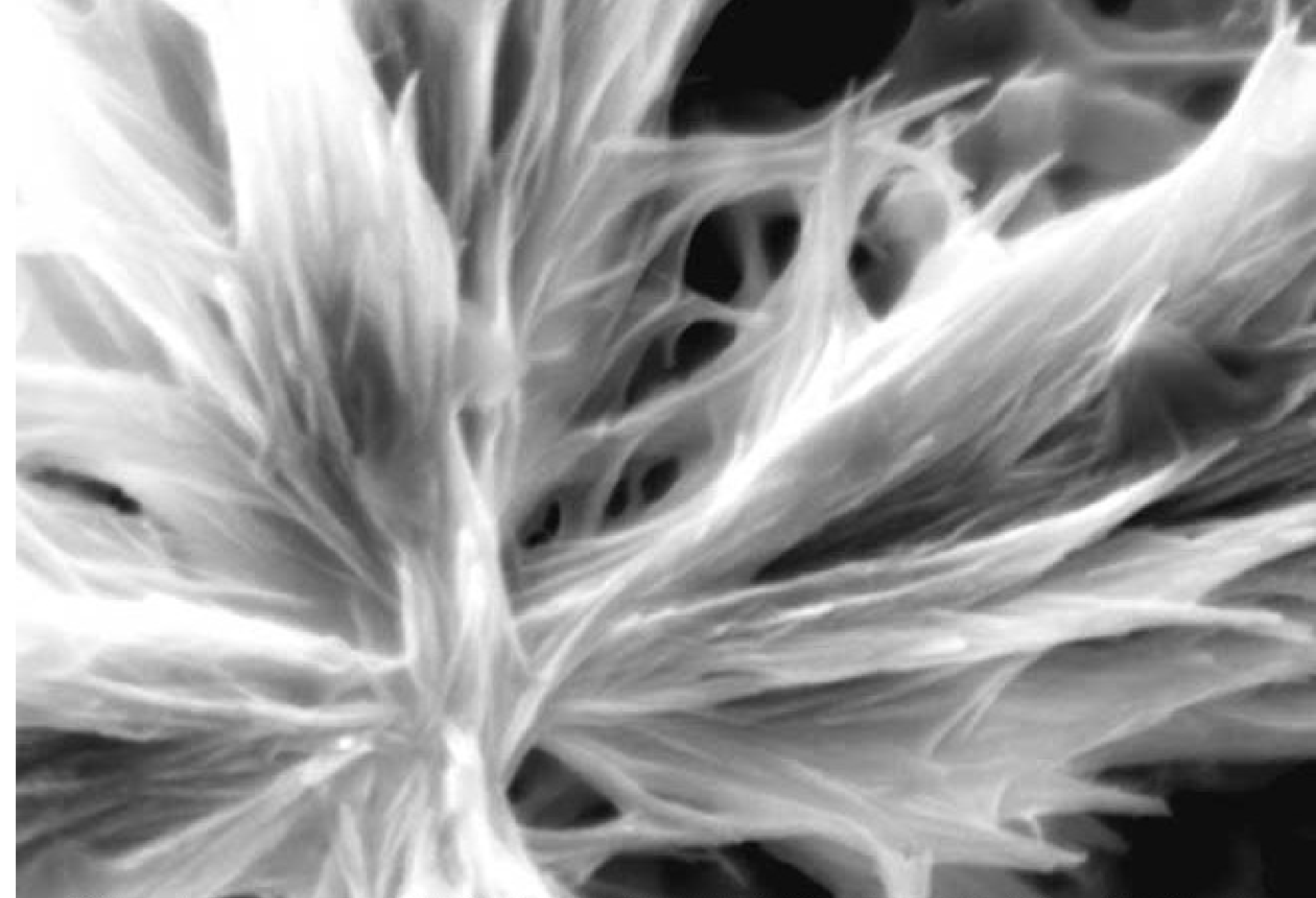


1 μ m



ELECTRON MICROSCOPE UNIT UCT Detector= SE1 28-Jul-1998

Mag= 10.00 K X EHT=10.00 kV I Probe= 50 pA WD= 11 mm Photo No.=4

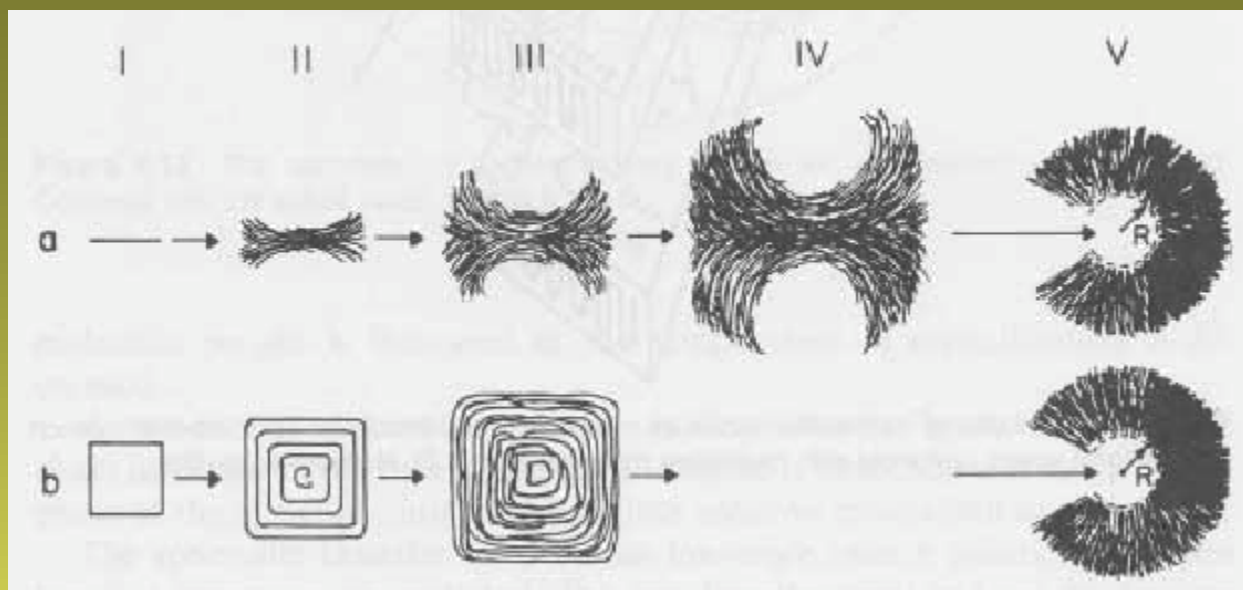


200nm



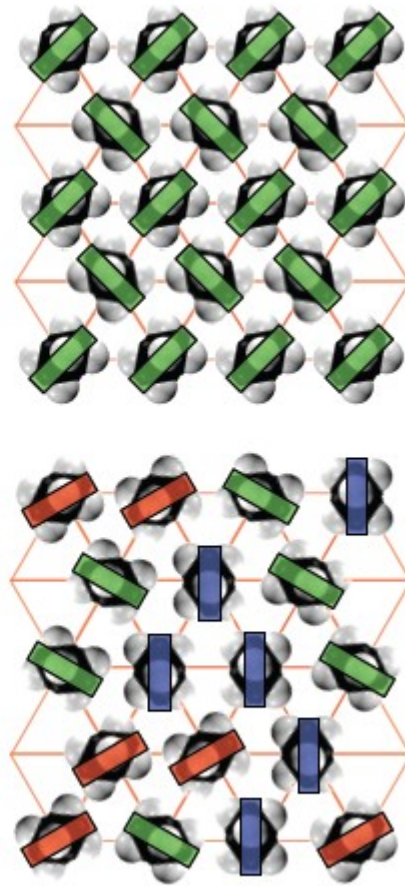
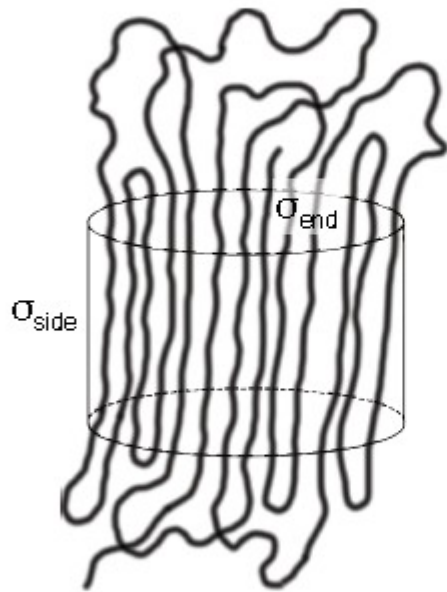
ELECTRON MICROSCOPE UNIT UCT Detector= SE1 28-Jul-1998

Mag= 50.00 K X EHT=10.00 kV I Probe= 50 pA WD= 11 mm Photo No.=6

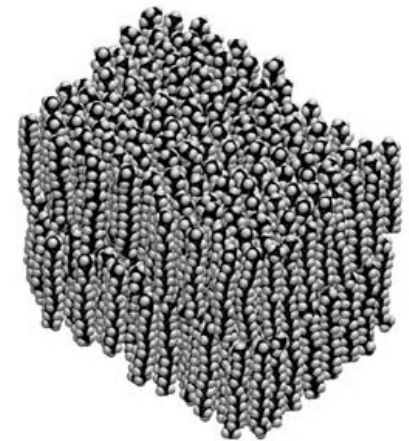


Proces krystalizacji rozpoczyna się od tworzenia zarodków krystalizacji w stopionej fazie amorficznej lub w roztworze (stężonym lub rozcieńczonym) polimeru.

Zarodkowanie (nukleacja) jest to tworzenie zarodków krystalizacji, których dalszy wzrost jest uprzywilejowany termodynamicznie. Wokół zarodków rozrastają się **lamelle** lub **micele**, które następnie tworzą agregaty zwane **sferolitami**, mające formę kulistą. Sferolity rosną radialnie, ze stałą szybkością od pierwotnego zarodka.

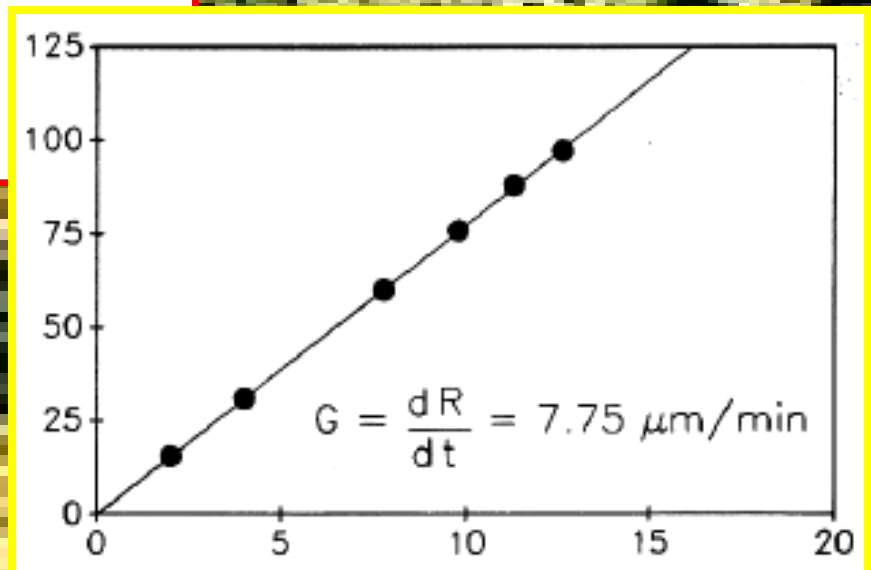
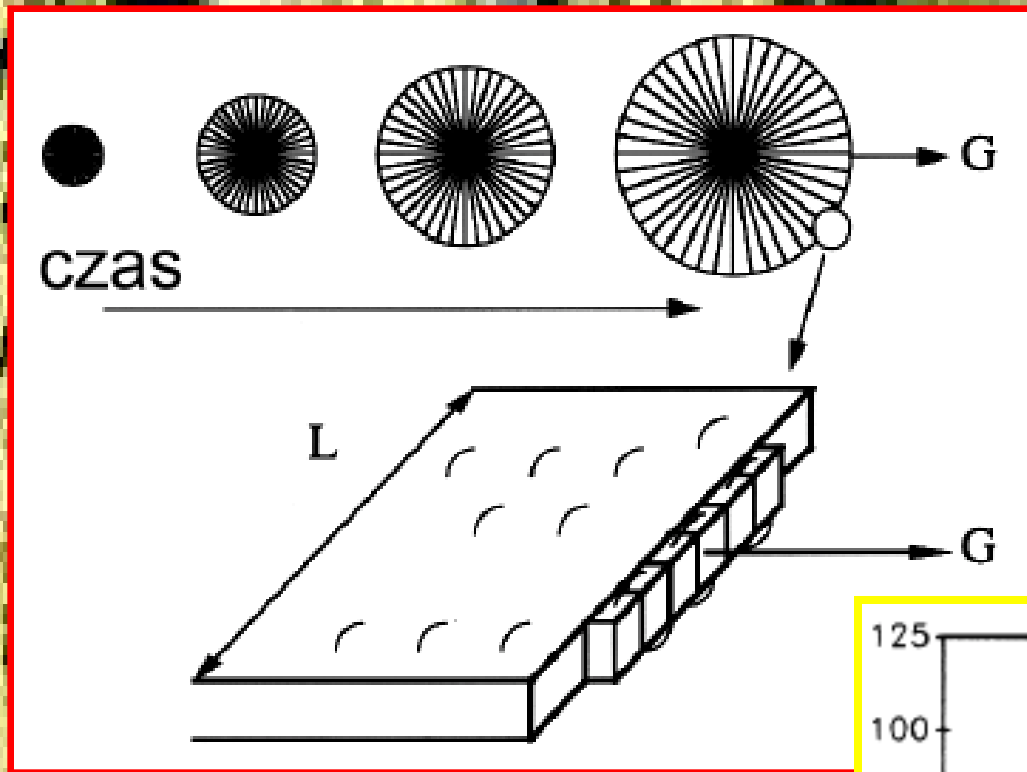


Częściowo
uporządkowane
„rotatory”
(widok z góry)



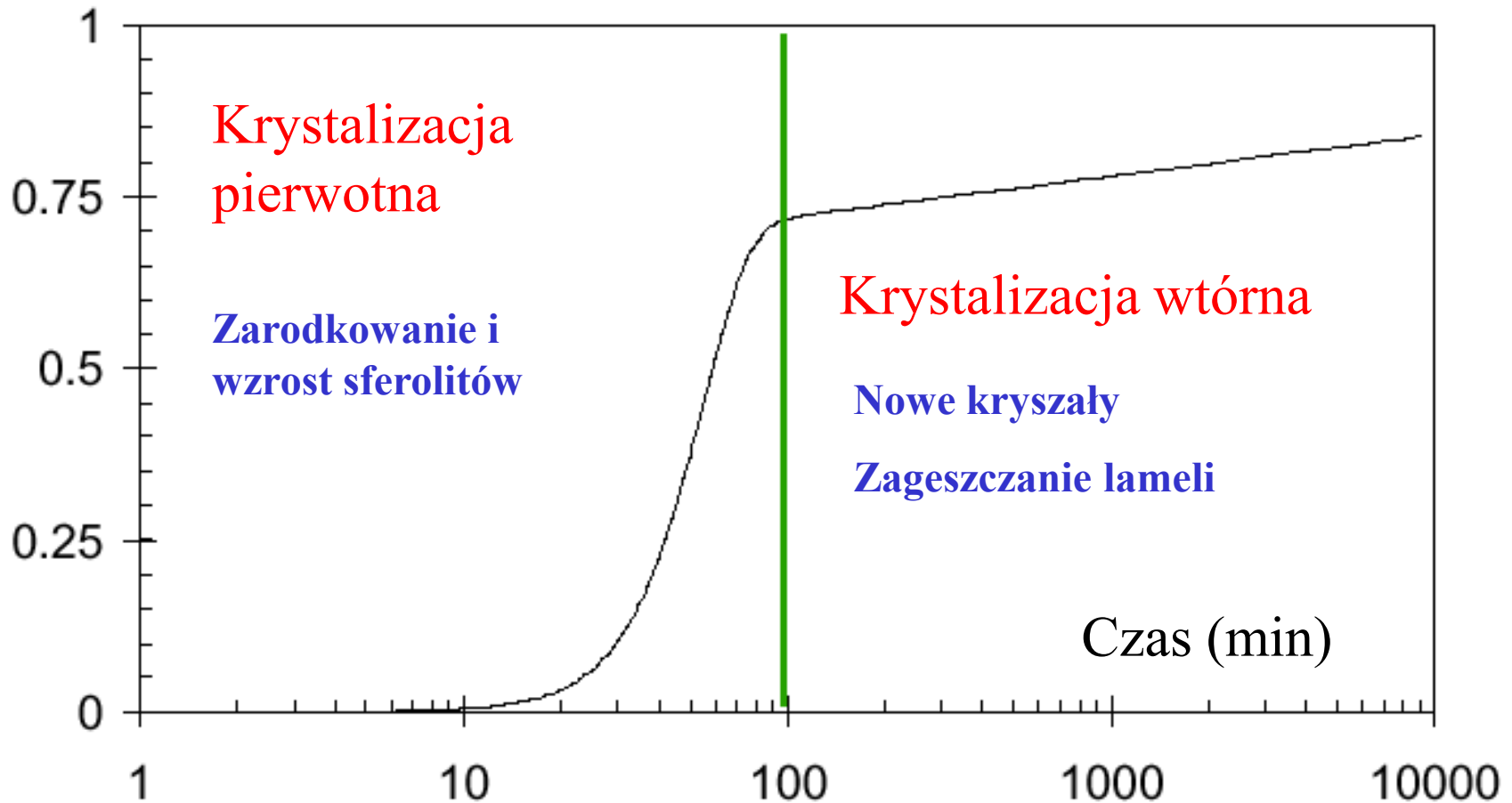
Zarodek krystalizacji polietylenu

WZROST SFEROLITU

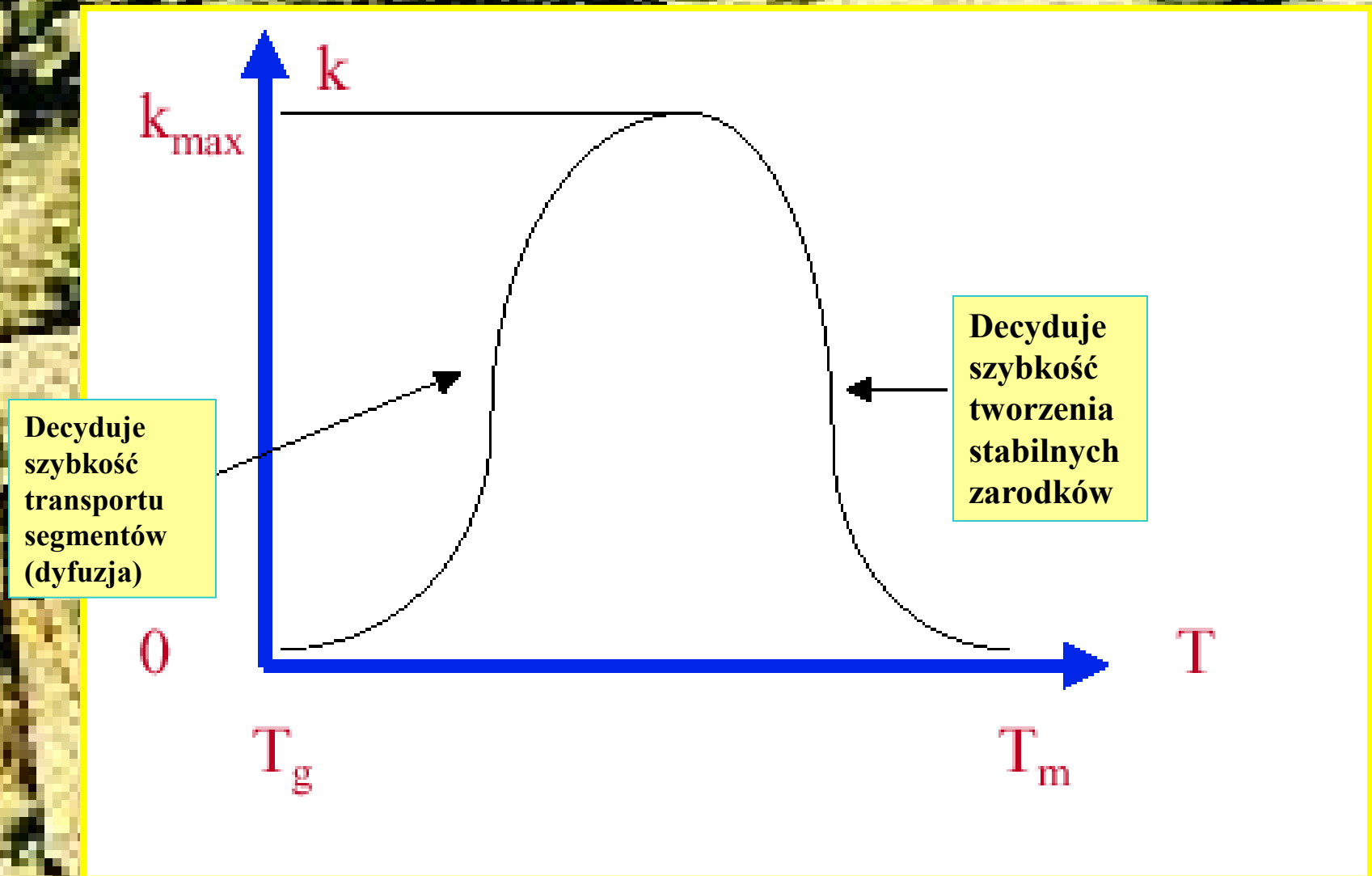


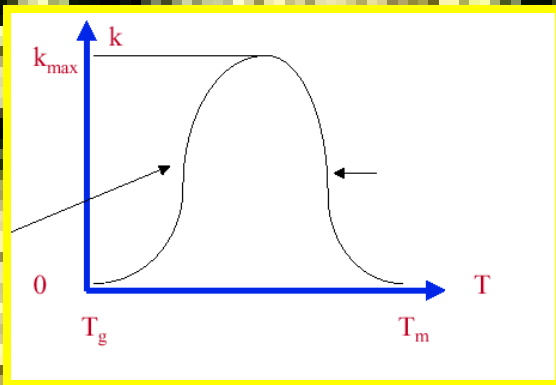
W warunkach izotermicznych radialna szybkość wzrostu sferolitu jest stała

ZALEŻNOŚĆ STOPNIA KRYSTALICZNOŚCI OD CZASU TRWANIA KRYSTALIZACJI



Zależność szybkości wzrostu sferolitu (3D) od temperatury





Największa szybkość krystalizacji

Optymalna temperatura, w której jest największa szybkość krystalizacji T_{max} znajduje się w zakresie temperatury między temperaturą topnienia T_m a zeszklenia T_g polimeru.

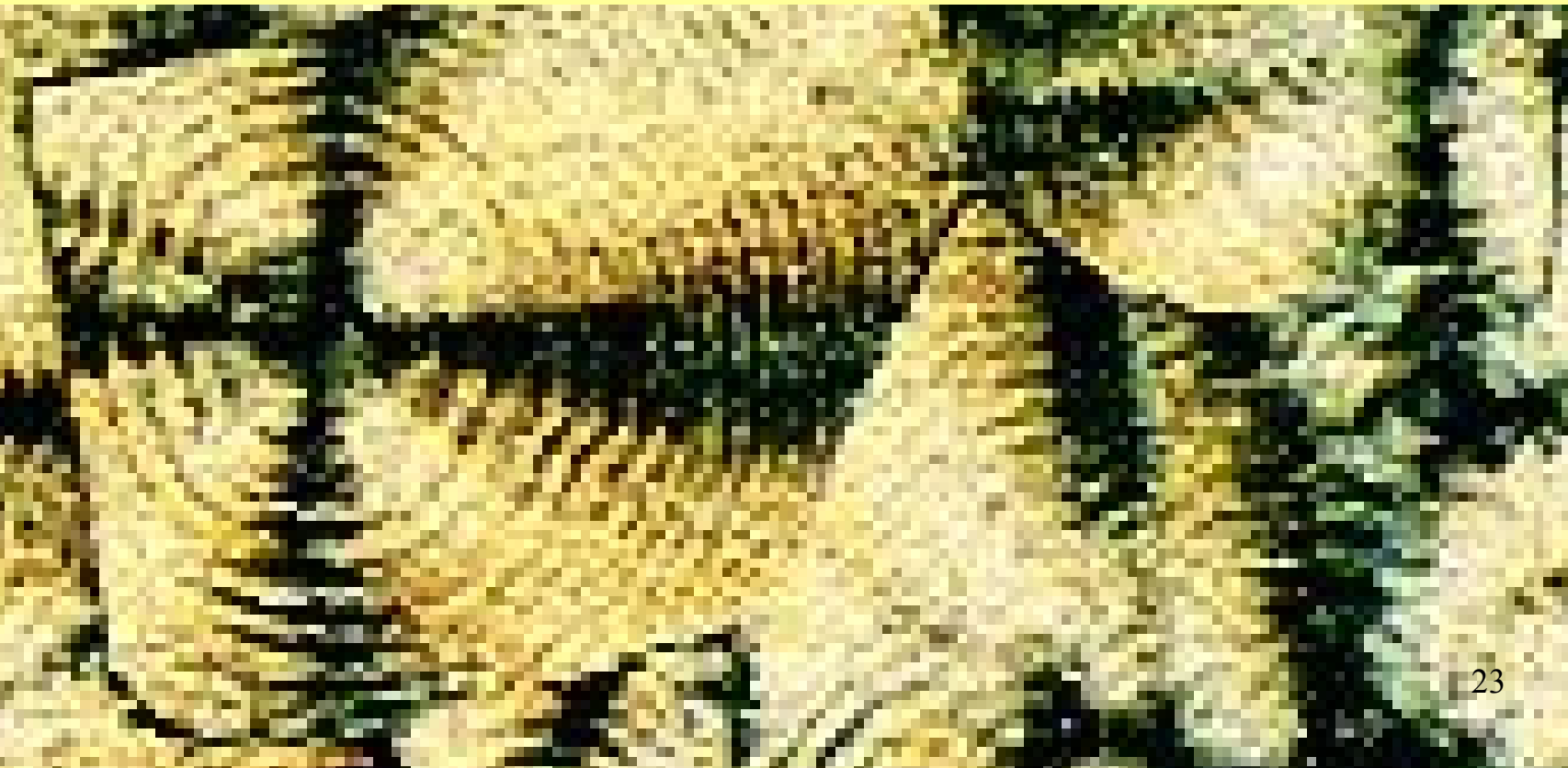
W temperaturze poniżej temperatury topnienia makrocząsteczki mają jeszcze dostateczną swobodę ruchów molekularnych, aby przyjmować pozycje termodynamicznie dogodnie.

Ta swoboda ruchów molekularnych maleje wraz z obniżaniem temperatury (chłodzeniem), aż do całkowitego zaniku w temperaturze T_g .

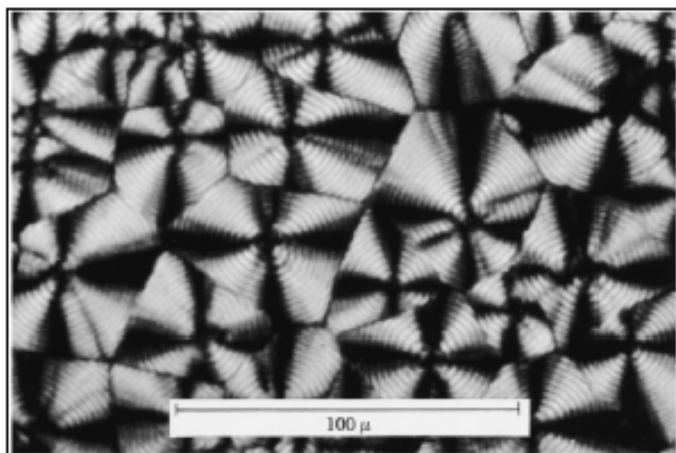
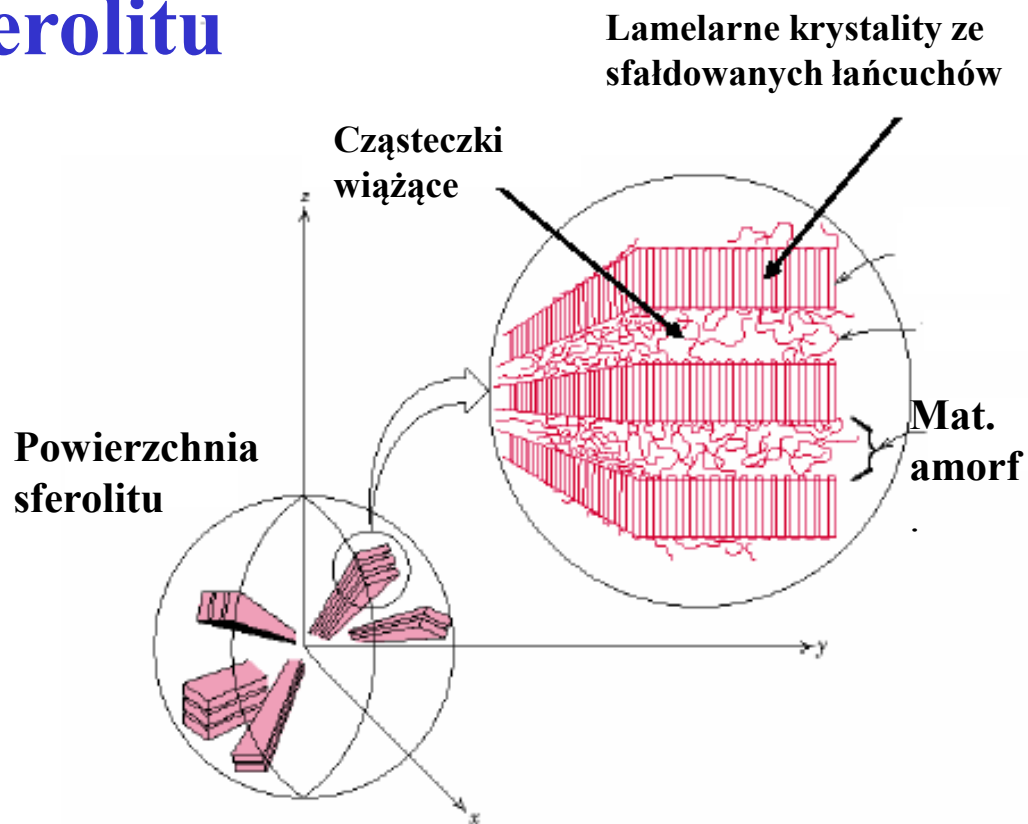
Ze względu na warunki krystalizacji jest korzystne, aby różnica między T_m a T_g była dostatecznie duża, wystarczająca do wytworzenia zarodków i ich wzrostu.

Końcowa wielkość SFEROLITU, zależna od gęstości zarodków nukleacji, może mieć wymiar od kilku nanometrów do ok. kilku mikrometrów.

Są optycznie anizotropowe i można je oglądać w świetle spolaryzowanym, pod mikroskopem między skrzyżowanymi nikołami, tzw. *krzyż Maltański*.



Struktura i obraz sferolitu



Obraz SEM polietyleny

W przypadku powolnej krystalizacji (małej szybkości chłodzenia) formują się sferolity dobrze rozwinięte, złożone z dużych lamel, natomiast gdy krystalizacja zachodzi szybko sferolity mają budowę **dendrytu**.

*Krystality **fibrylarne*** (włókniste), o właściwościach anizotropowych, formują się, gdy krystalizacja zachodzi w polu sił mechanicznych, np. podczas przedłużenia włókien lub formowania ze stopu.

Kinetyka krystalizacji izotermicznej i nieizotermicznej

Równanie Avramiego

$$1 - \Phi_c = \exp(-K \cdot t^n)$$

Φ_c — ułamek objętościowy fazy krystalicznej, utworzonej w czasie t , w stałej temperaturze,

K — stała szybkości wzrostu kryształów (zależna od temperatury i ciężaru cząsteczkowego,

t — czas,

n — parametr, zgodnie z teorią, jest to liczba całkowita o wartości 1–4 (jest zależny od typu zarodków krystalizacji geometrycznej formy i mechanizmu wzrostu kryształów).

W praktyce często traktuje się n jako parametr empiryczny, który przyjmuje wartości niecałkowite.

Stopień krystaliczności

Ułamkowa zawartość fazy krystalicznej w próbce polimeru — określa ilościowy udział fazy krystalicznej, w odniesieniu do fazy bezpostaciowej i może się zmieniać od 10 do 90%, w zależności od budowy polimeru, sposobu syntezy i warunków prowadzenia krystalizacji.

Nie jest to zatem niezmienna stała materiałowa, ponieważ zależy od całego zespołu czynników zewnętrznych, np. temperatury, czasu, ciśnienia, oraz rodzaju i ilości naprężeń mechanicznych.

Polimery krystaliczne zawierają obszary z uporządkowanym upakowaniem makrocząstek oraz obszary amorficzne, bezpostaciowe (cieczy przechłodzonej): zgodnie z zasadą termodynamiki, mają **strukturę dwufazową**.

Model dwufazowy polimerów krystalicznych nie uwzględnia struktur pośrednich, ale jest podstawą obliczenia stopnia krystaliczności, np. metodą polegającą na pomiarze gęstości lub ciepła topnienia.

Polimery krystaliczne, w których udział fazy krystalicznej jest mały, powinny być nazywane **polimerami semikrystalicznymi**.

Stopień krystaliczności można określić za pomocą różnych technik badawczych, z których każda określa inne elementy struktury i tak:

- **metodą pomiaru gęstości** oznacza się obszary gęsto upakowane oraz struktury, które nie mają budowy regularnej,
- **w pomiarze natężenia linii dyfrakcji rentgenowskich** uwidaczniane są regularne obszary krystaliczne, a pomijane obszary częściowo uporządkowane, jedno-i dwuwymiarowe,
- **z ciepła topnienia fazy krystalicznej** można obliczyć stopień krystaliczności od warunkiem znajomości ciepła topnienia polimeru zawierającego 100% fazy krystalicznej.

W **semikrystalicznych polimerach** handlowych sferolity są małe, gdyż ich wzrost jest ograniczony dużą liczbą centrów nukleacji, do których zalicza się również zanieczyszczenia znajdujące się w polimerze.

Polimer krystalizowany ze stopu zawiera przede wszystkim sferolity o sfałdowanych łańcuchach oraz struktury zdefektowane, tzw. struktury nieuporządkowane. Zalicza się do nich każde odstępstwo struktury kryształu polimerowego od idealnej geometrycznie struktury trójwymiarowej.

Polimery krystaliczne, oprócz temperatury zeszklenia T_g odpowiadającej obszarom amorficznym, mają wyraźnie zaznaczoną temperaturę topnienia T_f obszarów krystalicznych.

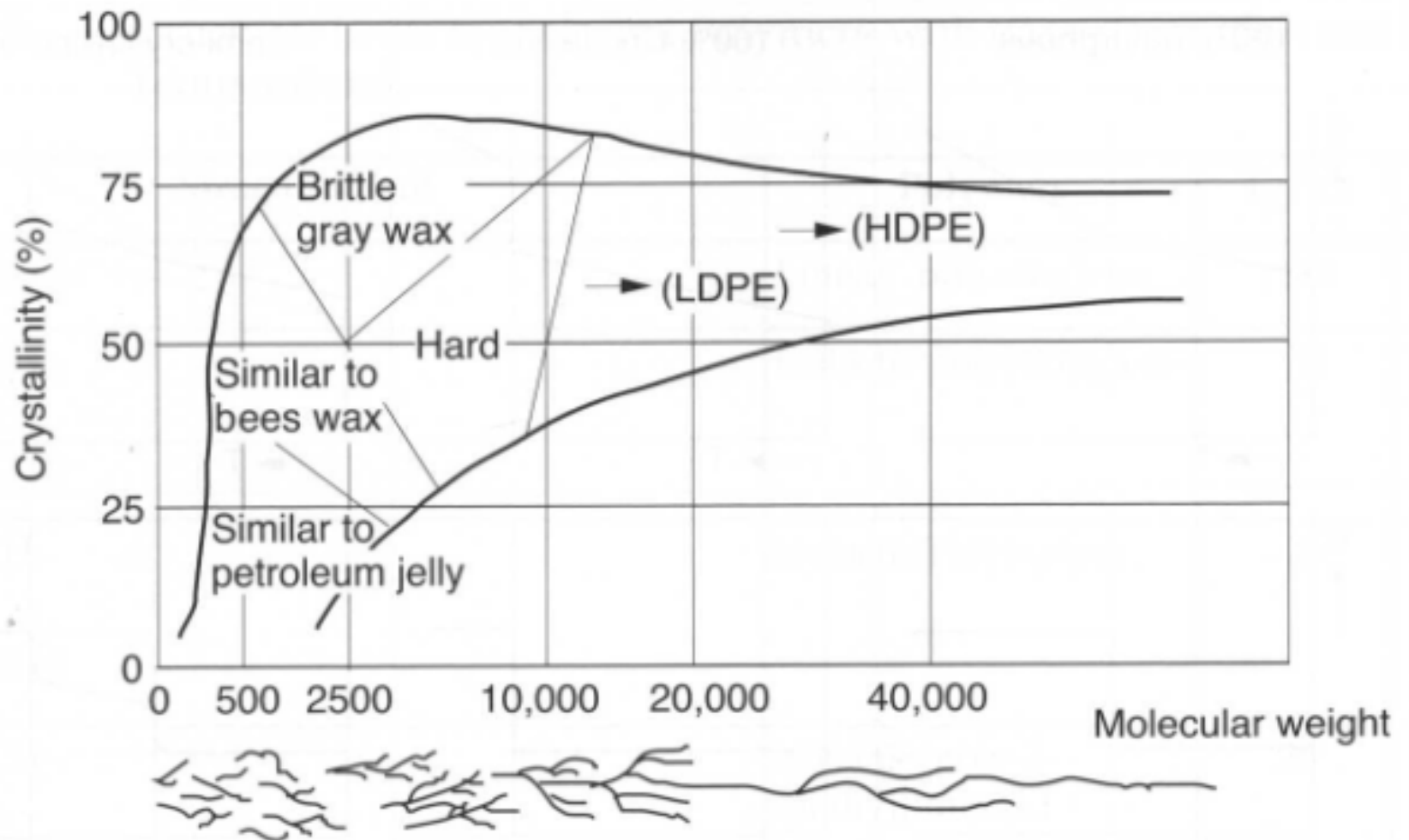
Podczas ogrzewania zmniejsza się stopień krystaliczności polimerów, gdyż część fazy krystalicznej przemienia się w fazę bezpostaciową.

Ta przemiana fazowa zachodzi w szerokim zakresie temperatur (10–20°C).

Za temperaturę topnienia przyjmuje się temperaturę zaniku fazy krystalicznej w polimerze. Stopiony polimer zawiera wyłącznie fazę bezpostaciową.

Właściwości polimerów semikrystalicznych są zróżnicowane w zależności od zawartości fazy krystalicznej oraz od stanu fizycznego ich fazy amorficznej (wysokoelastyczna, czy zeszlona).

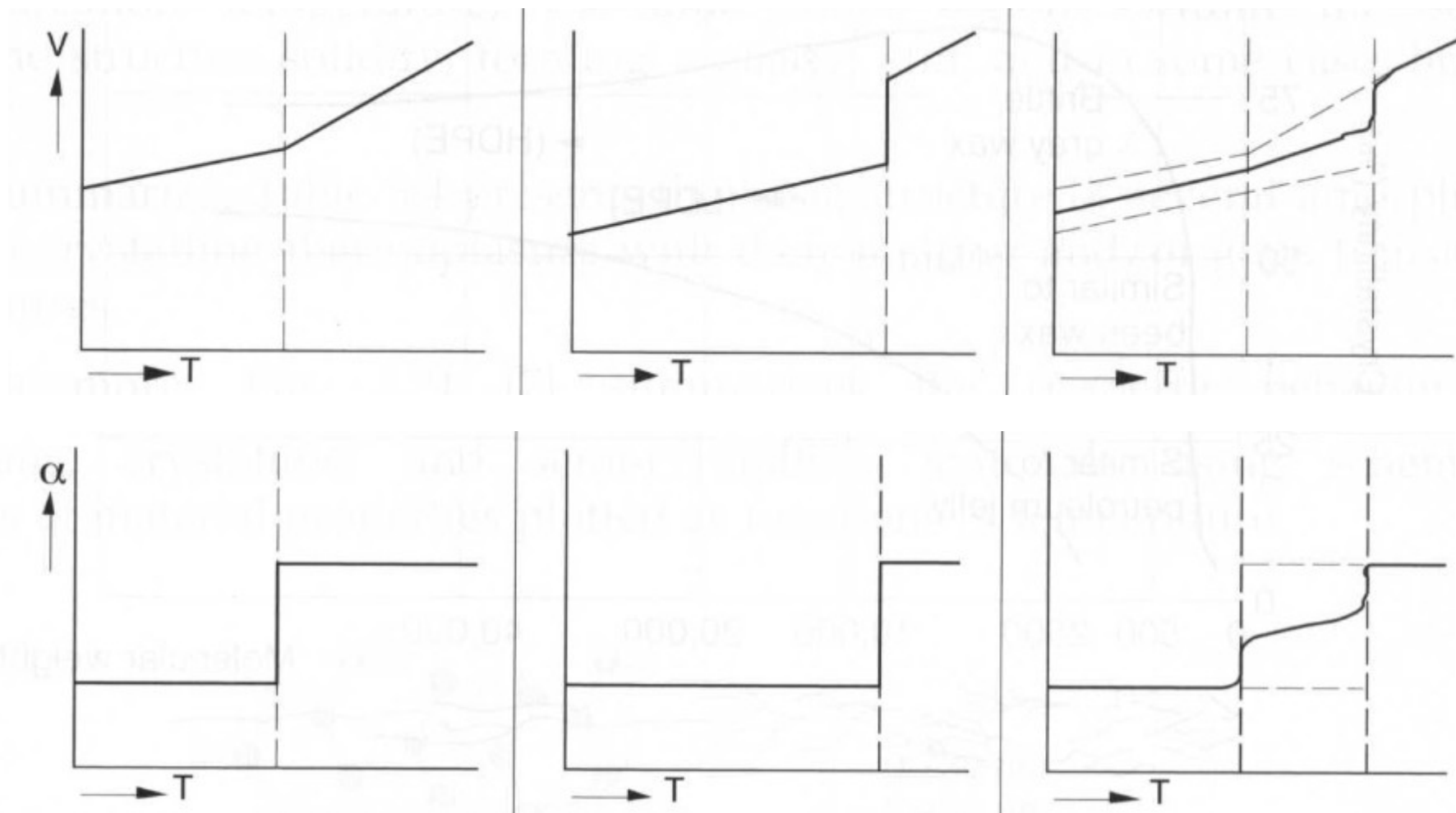
| Stopień krystaliczności % | Dominujące właściwości w zakresie temperatury | |
|------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------|
| | poniżej T_g | powyżej T_g |
| 5-10 | <u>szkliste</u> , <u>kruche</u> <u>rogopodobne</u> , | <u>wysokoelastyczne</u> |
| 20-60 | mocne, wytrzymałe twarde, | skóropodobne, mocne |
| 70-90 | sztywne, kruche | twarde, sztywne |



100% krystaliczne

100% amorficzne

semikrystaliczne

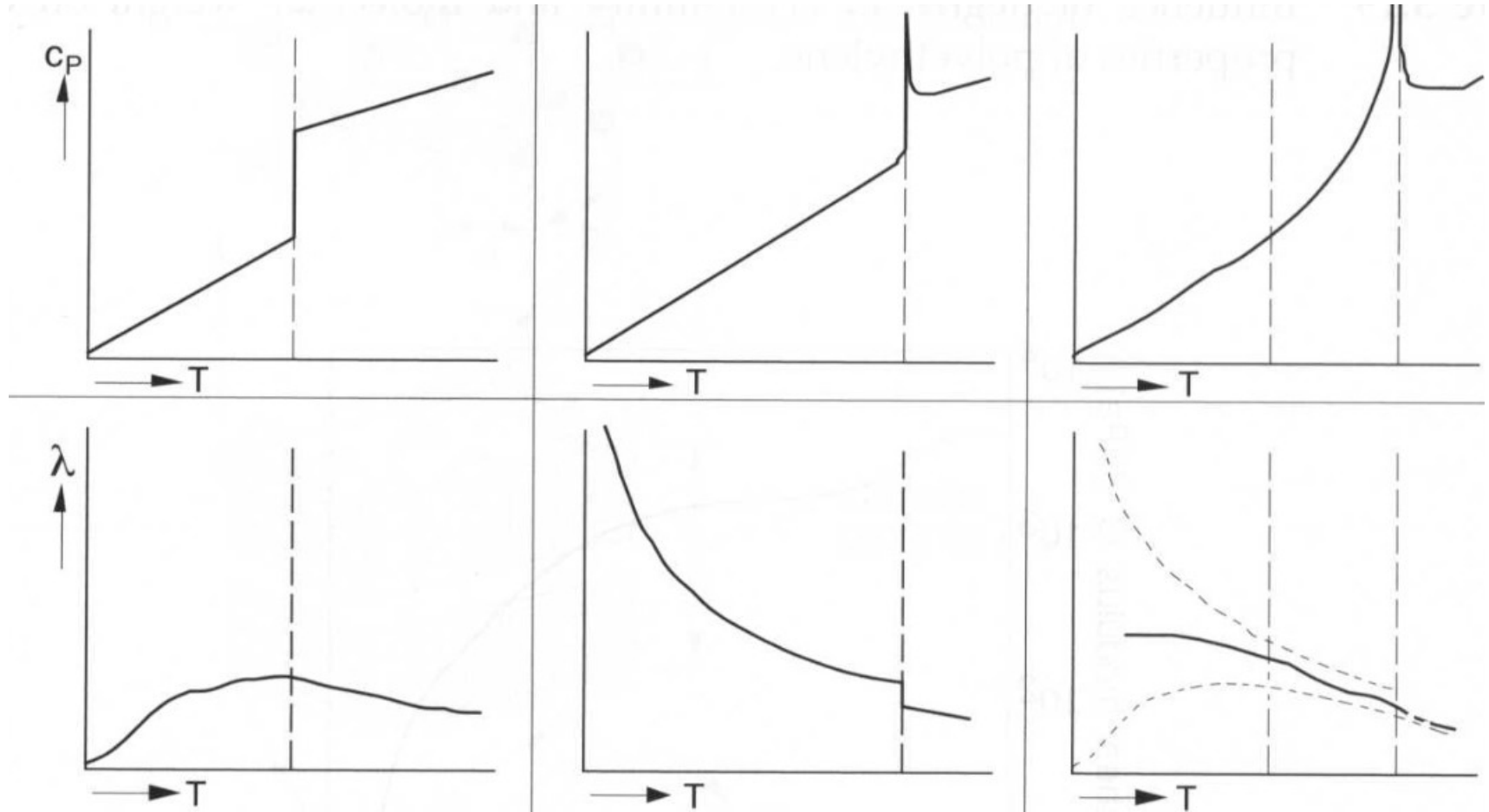


V — objętość, α — współczynnik rozszerzalności cieplnej

100% krystaliczne

100% amorficzne

semikrystaliczne

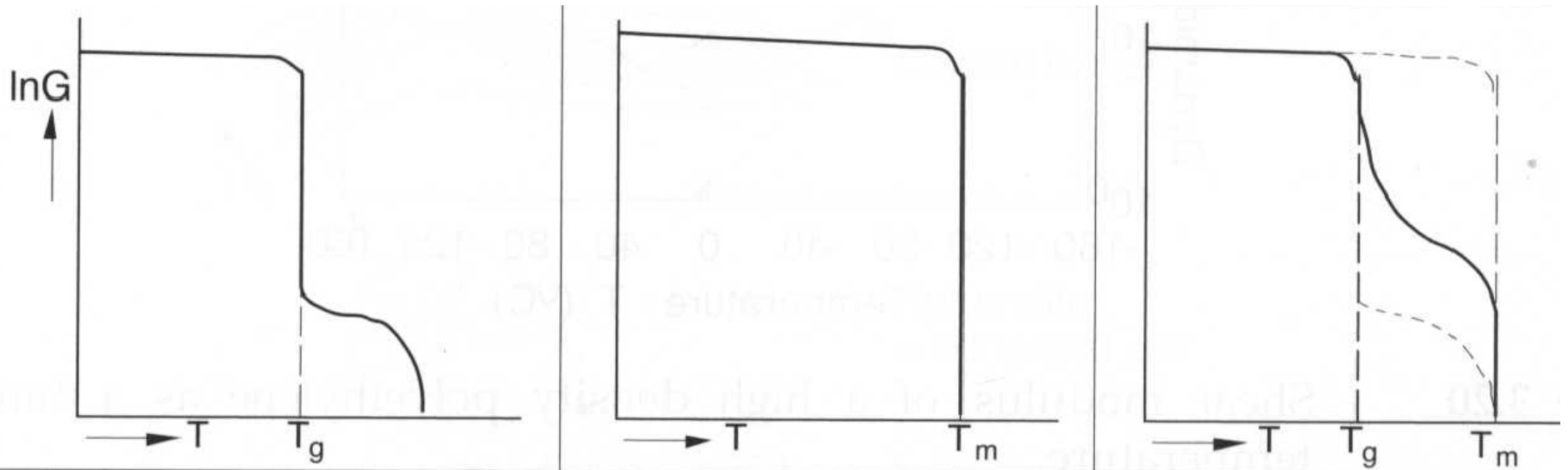


C_p — ciepło właściwe, λ — współczynnik przewodności cieplnej

100% krystaliczne

100% amorficzne

semikrystaliczne



G — moduł sprężystości przy ścinaniu

