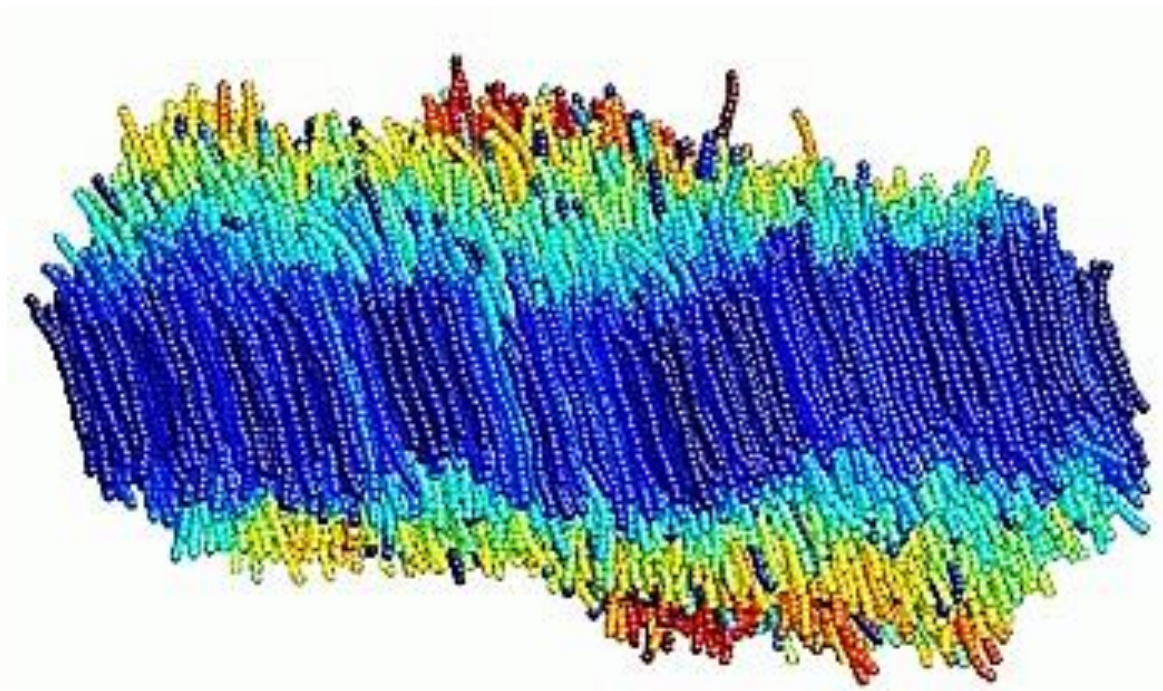


А.В.Чертович

Введение в физику полимеров, часть 2.



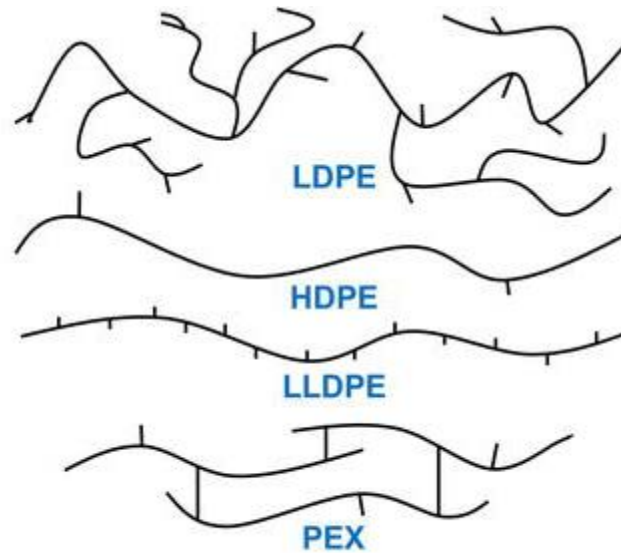
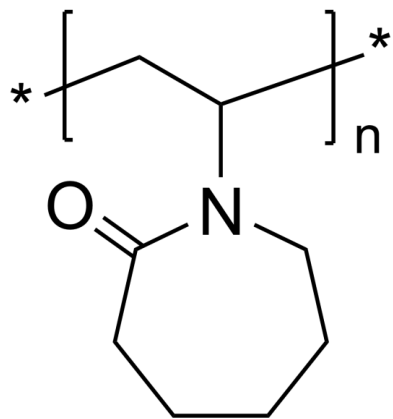
Кристаллизация и ЖК

Контрольные вопросы по предыдущей теме.

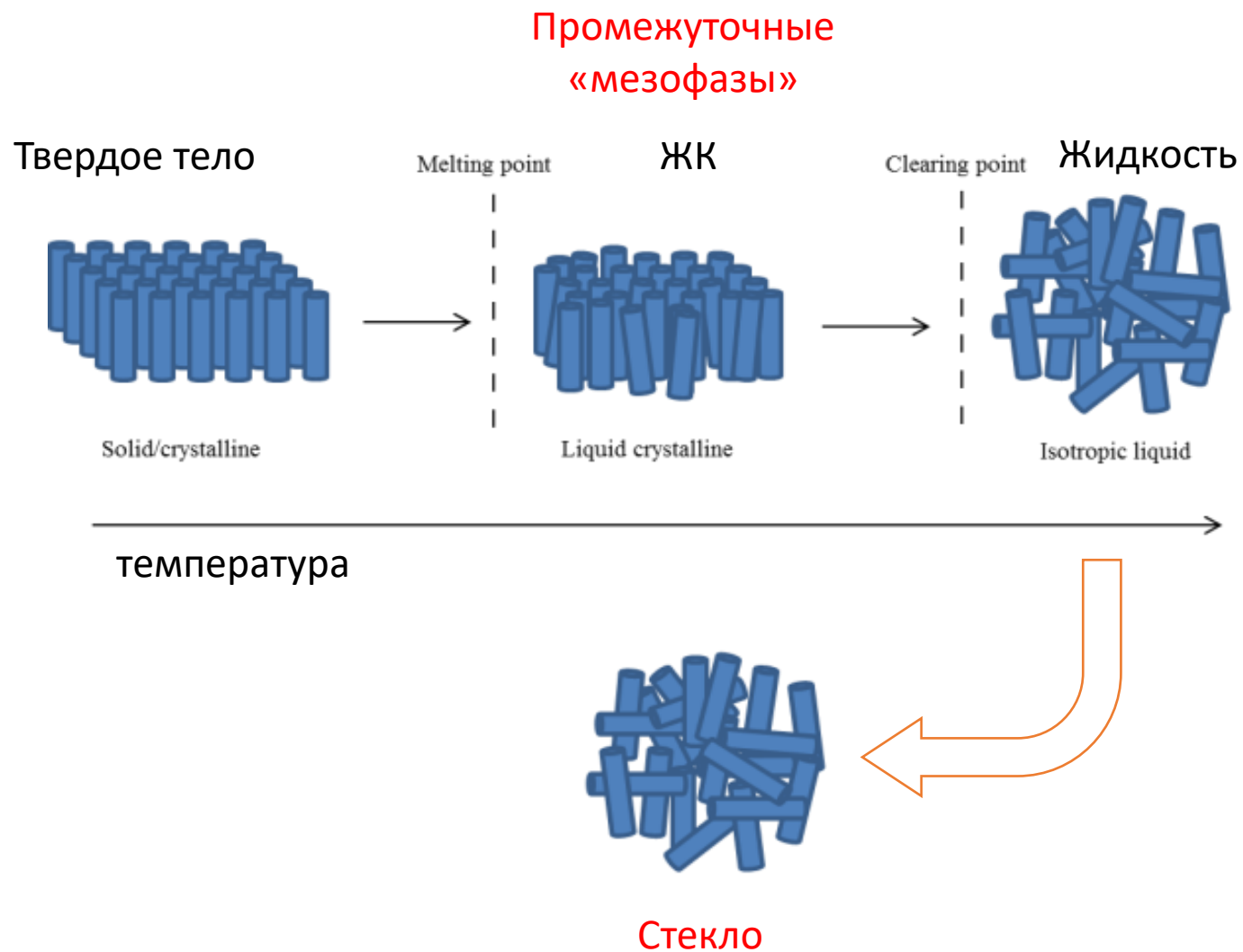
1. Что такое параметр Флори-Хаггинса? Какая формула? Какие характерные значения?
2. Как выглядит свободная энергия смеси полимеров? Какая формула?
3. Что такое бинадаль и спинодать? Как они выглядят на фазовой диаграмме?
4. Что такое критическая точка? Какая формула?
5. Что такое микрофазное расслоение? Какая критическая точка у расплава диблоков?
6. Какие бывают фазы у диблок-сополимера? Как выглядит фазовая диаграмма?
7. Что такое критическая концентрация мицеллообразования? Отчего она зависит?
8. Какие бывают морфологии мицелл? Почему?

## Опыты.

1. 1% раствор поливинилкапролактама в воде. Что будет если нагреть?
2. Сшитый полиэтилен. Что будет если нагреть?



# Характерные переходы упорядочения в низкомолекулярном анизотропном веществе



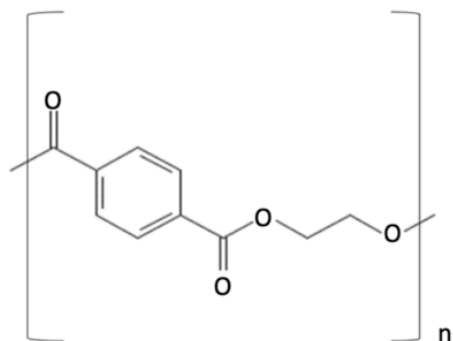
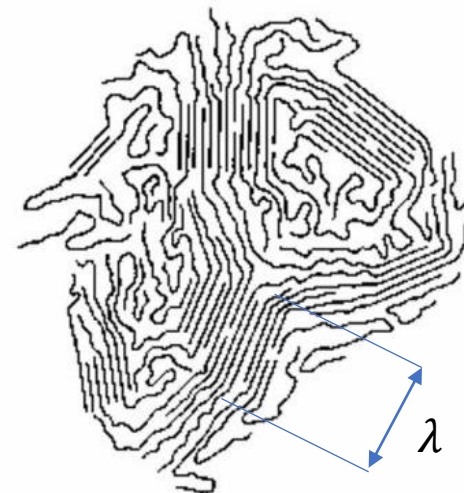
# Почему некоторые полимеры прозрачные, а некоторые нет?



Аморфное

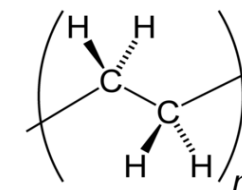


Кристаллическое



Polyethylene Terephthalate (PET)

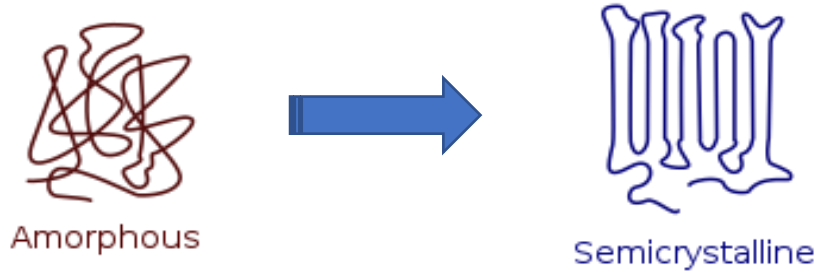
Неоднородности сравнимы с длиной волны, разные показатели преломления.



Polyethylene (PE)



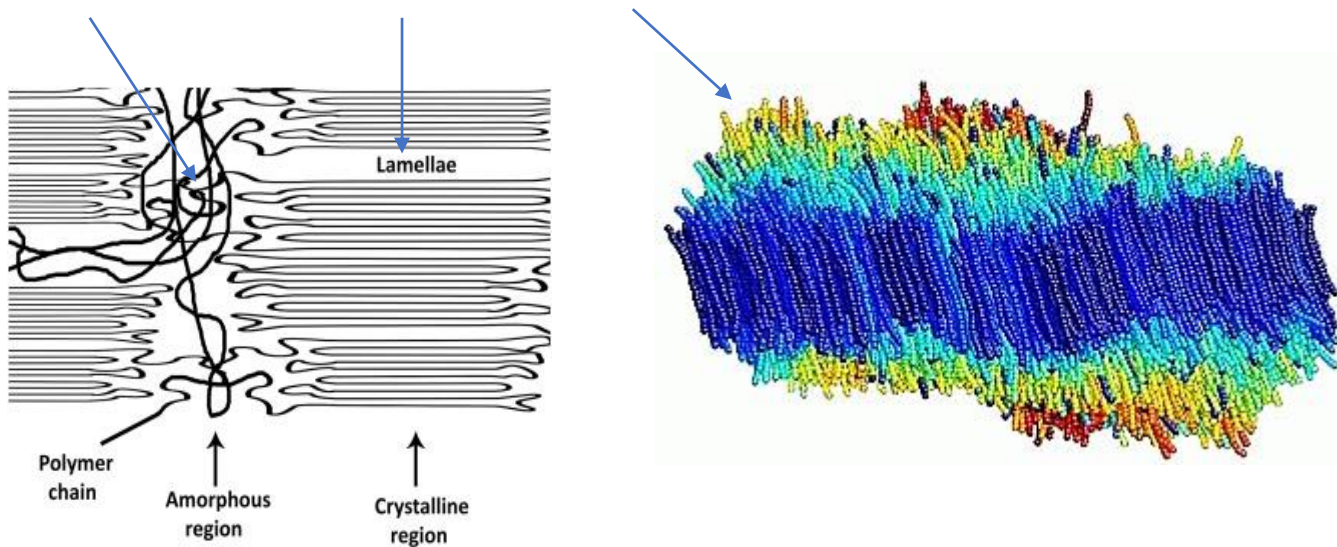
# Кристаллизация в полимерах



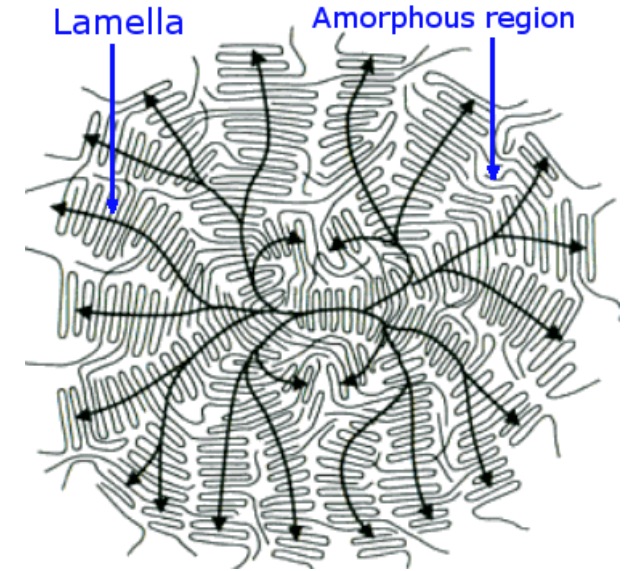
На малых масштабах:

Аморфный участок

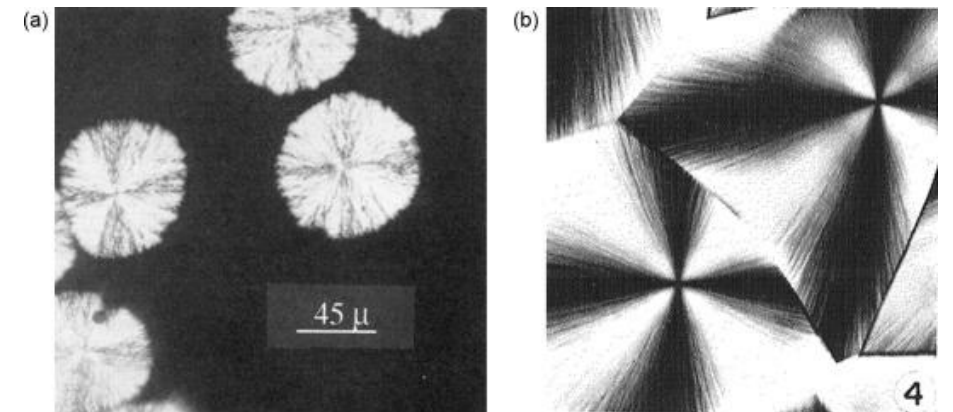
Кристаллический участок = **ламель**



На больших масштабах:



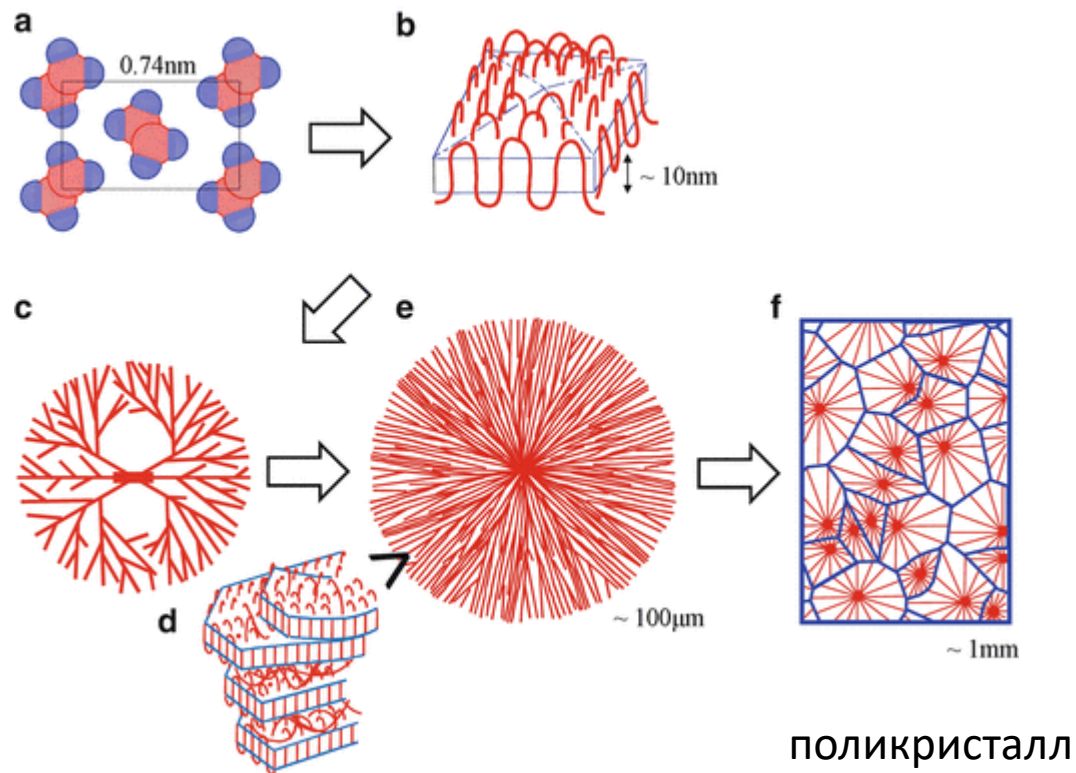
**Сферулиты (Spherulitis)** и сферолиты (**spherolite**):  
выросшие и сросшиеся зародыши кристаллитов



# Разные пространственные и временные масштабы

Кристаллическая ячейка - ангстремы

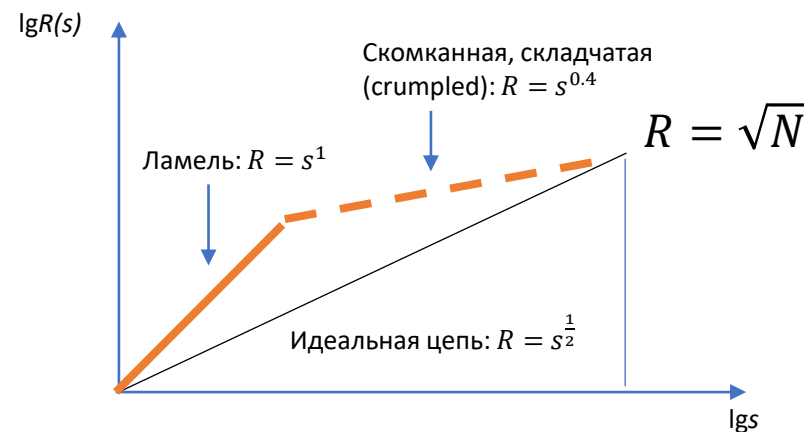
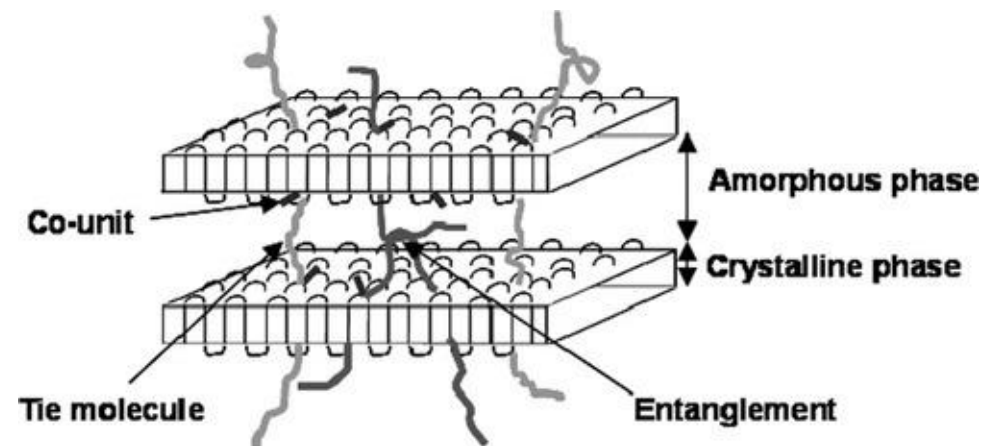
Ламель кристаллита - нанометры



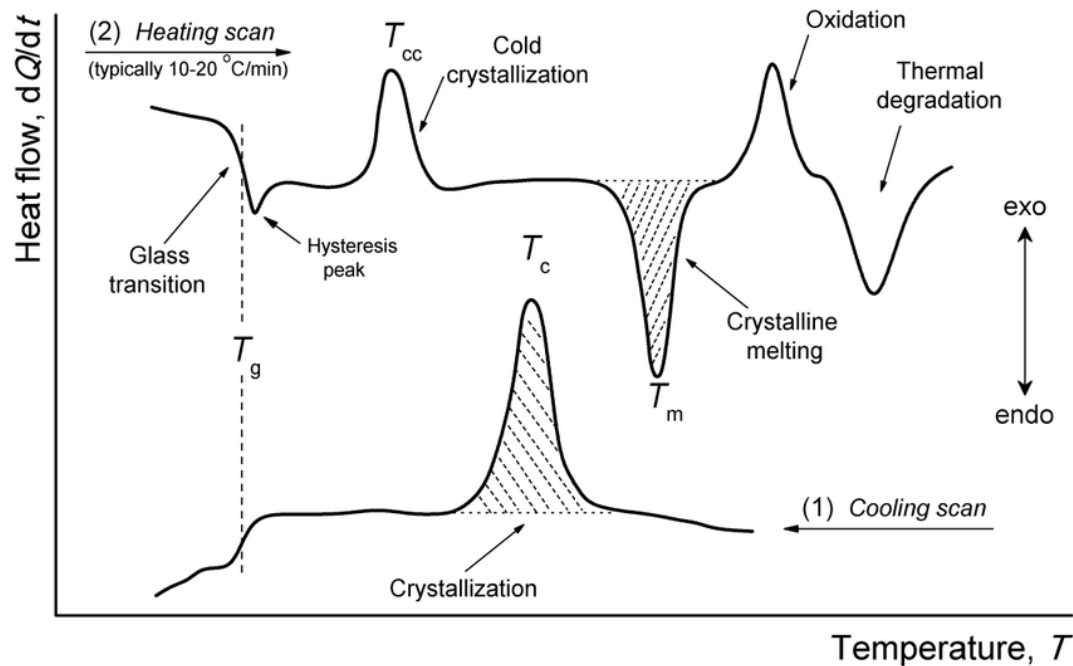
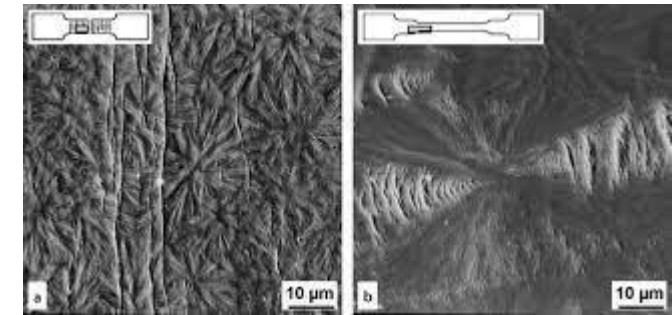
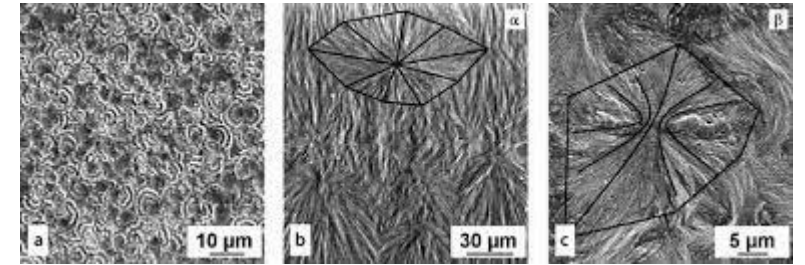
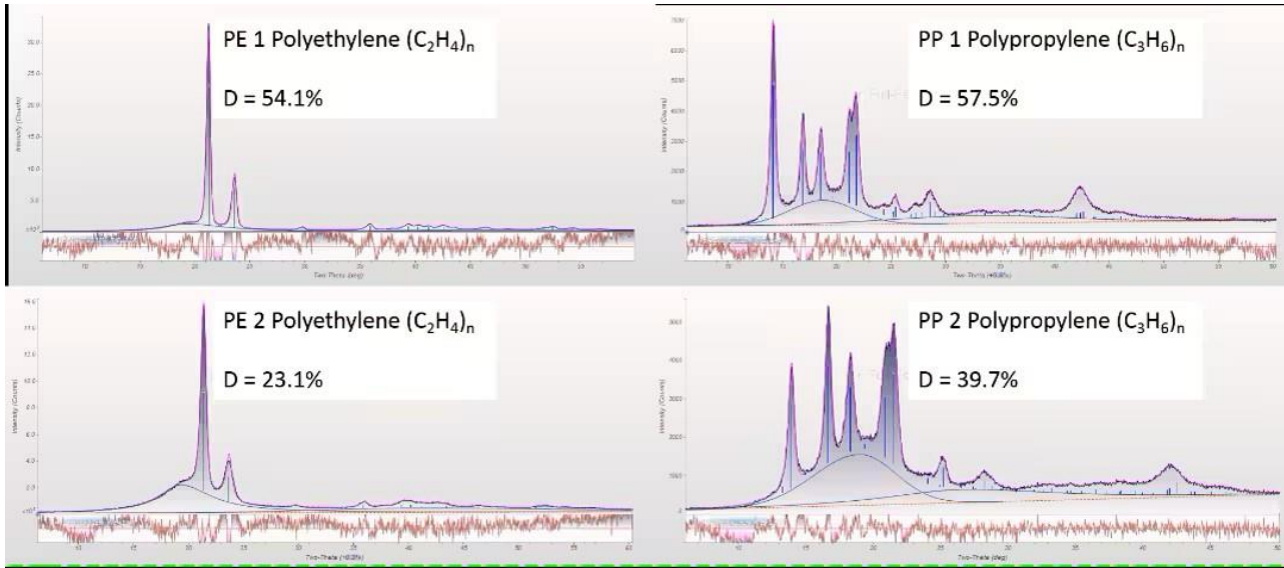
Сферулит - микроны

Почему не образуется монокристалл?  
Почему образуются ламелли?

- 1) На больших масштабах конформации гауссовы (теорема Флори)
- 2) Зацепления собраны между ламелями



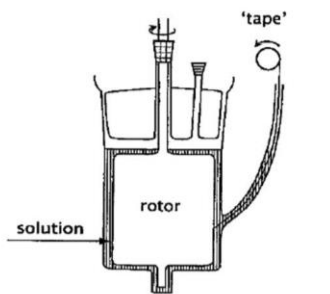
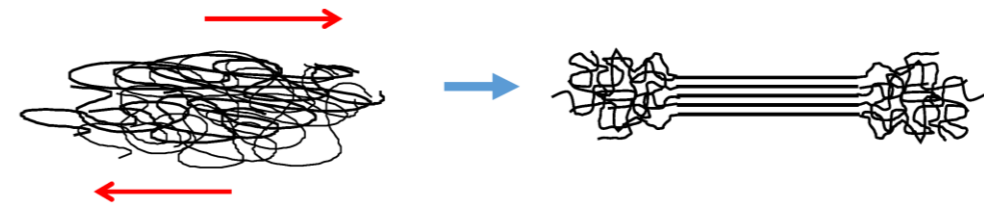
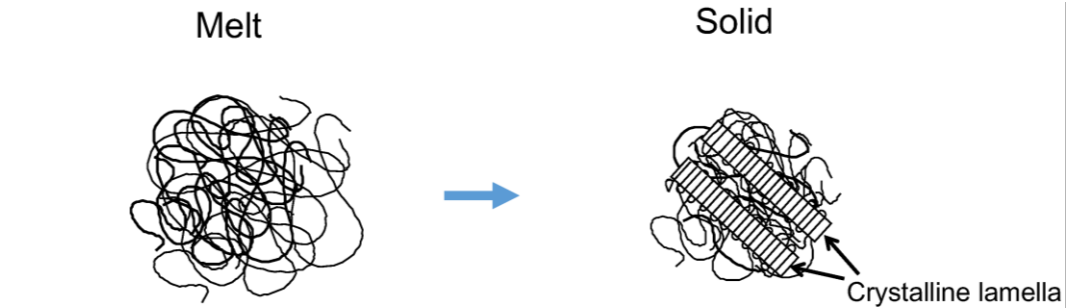
# Методы исследования кристалличности: XRD, DSC, микроскопия.



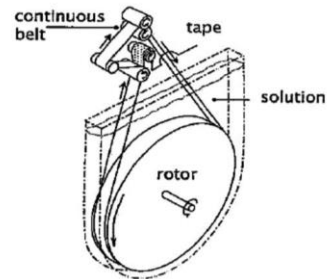


# Как стимулировать ориентацию?

- 1) При деформации (deformation induced crystallization)
- 2) Уменьшить зацепления (в растворителе)

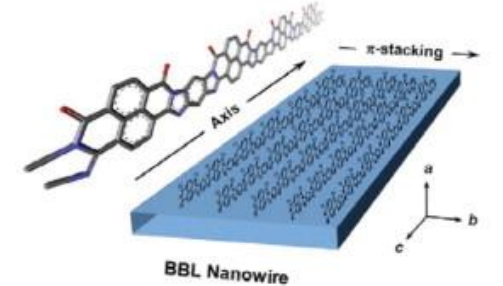
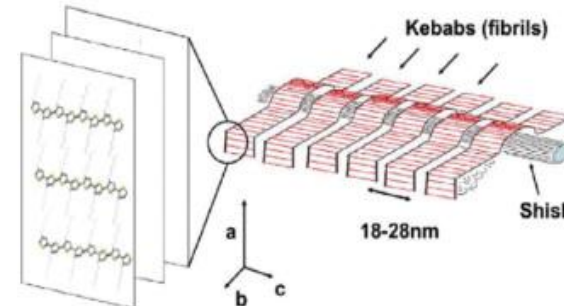
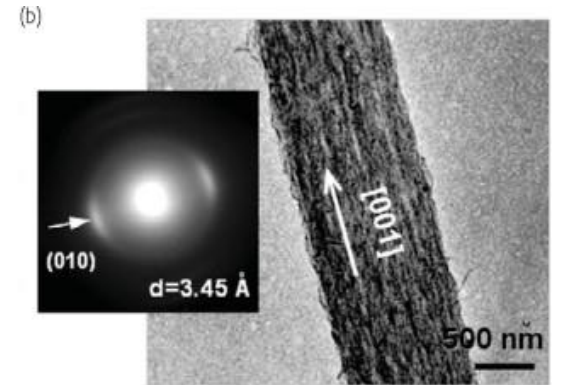
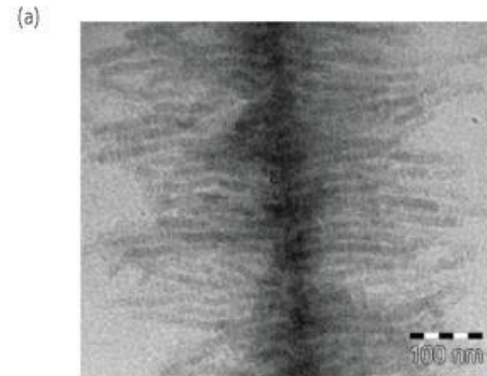
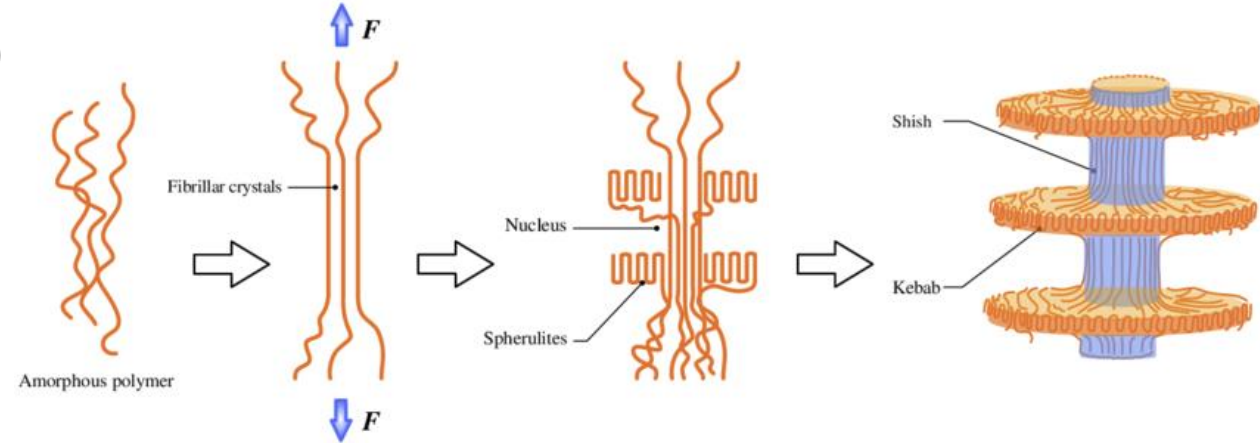


Stamicarbon USP 4.137.394  
Zwijenburg/Pennings - 1976



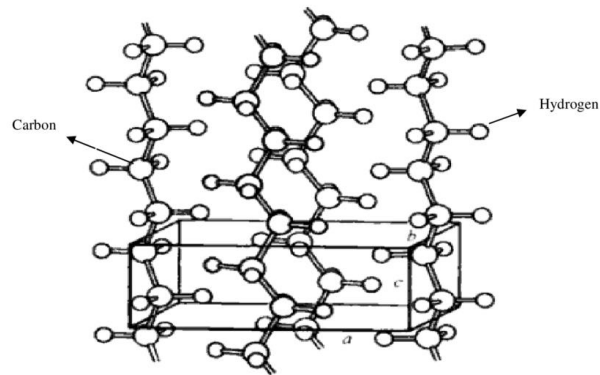
NRDC, EP 22681  
Mackley - 1985

# Концепция «шашлыка» (shish-kebab)

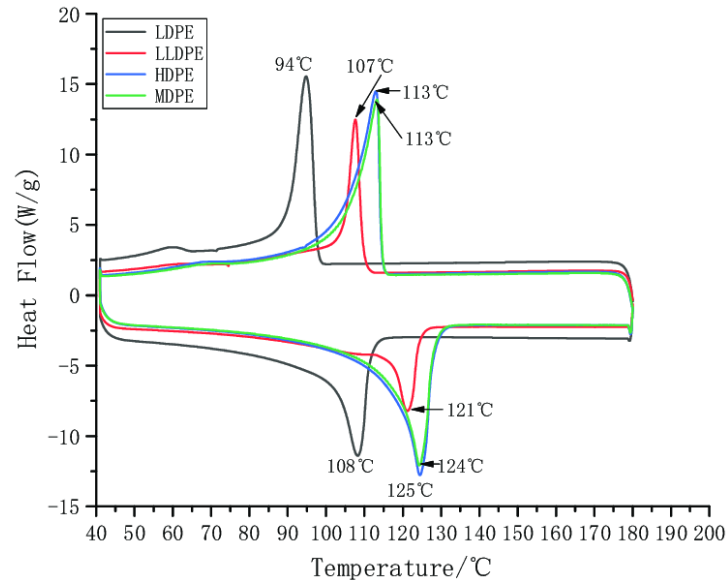


# Что влияет на кристаллизацию?

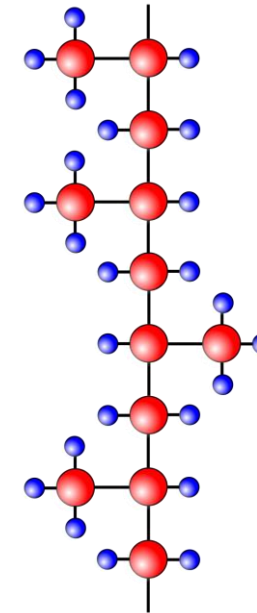
- Строение звена, жесткость.
- Топология (длина, ветвистость).
- Подвижность-стеклование.



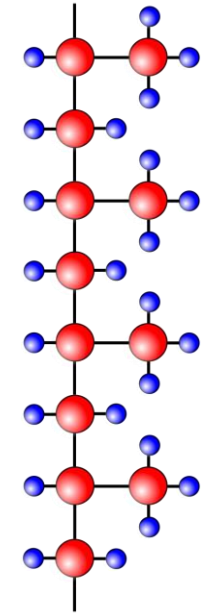
Гистерезис



Атактический



Изотактический



VS.

Полимер	Степень кристалличности, %	Плотность кристалла, $\rho_c$	Плотность аморфного, $\rho_a$
Полиамид (нейлон)	35–45	1.24	1.08
Полиэтилентерафталат (PET)	30–40	1.50	1.33
Политетрафторэтилен (PTFE)	60–80	2.35	2.00
Полипропилен (изотактический)	70–80	0.95	0.85
Полиэтилен линейный (HDPE)	70–80	1.0	0.85
Полиэтилен разветвленный (LDPE)	45–55	1.0	0.85

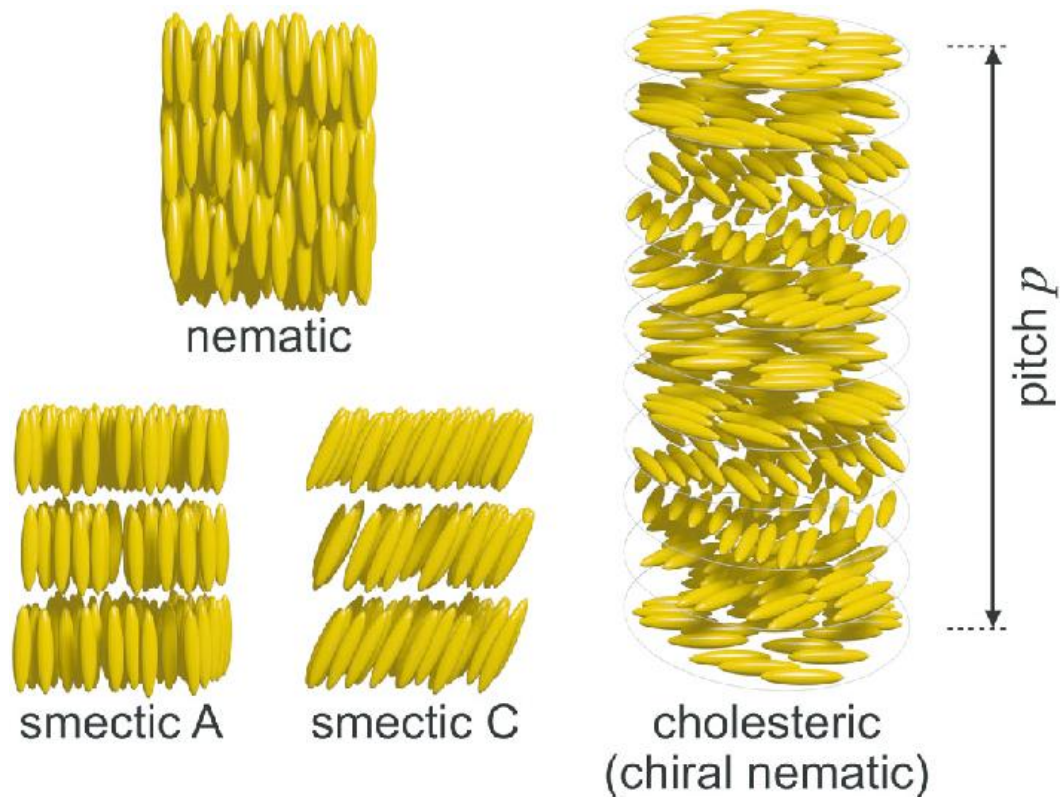
# Жидкие кристаллы:

промежуточное состояние между жидкостью и кристаллом, разморожены некоторые степени свободы.

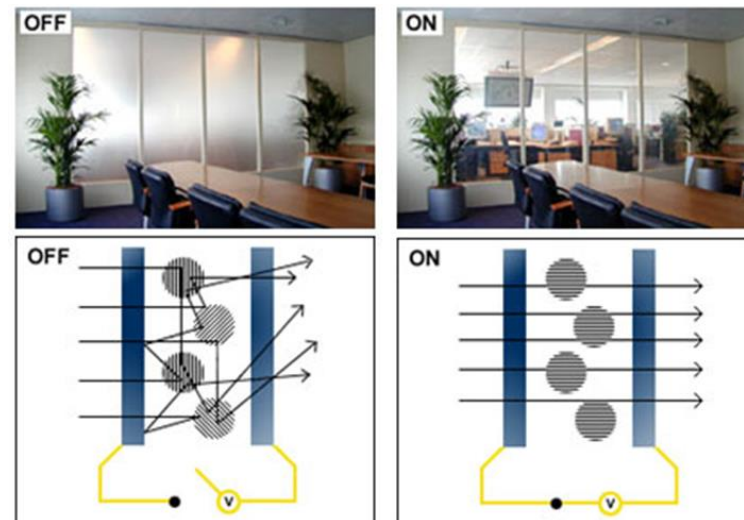
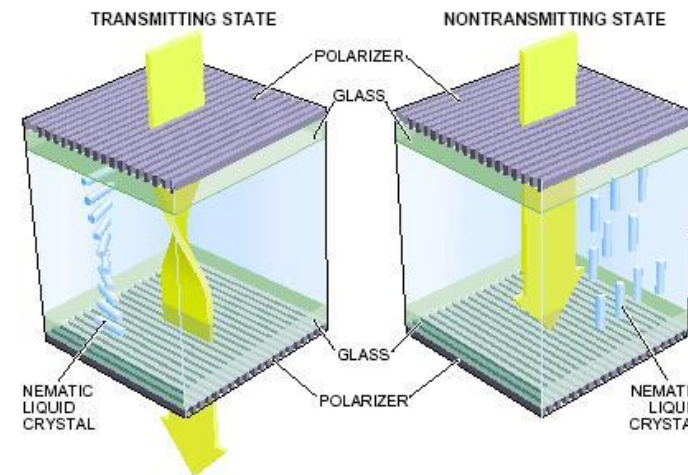
**Термотропные** – ориентация при изменении температуры.

**Лиотропные** – ориентация при изменении среды (растворителя).

Основные мезофазы: нематик, смектик, холестерик.



## Приложения:

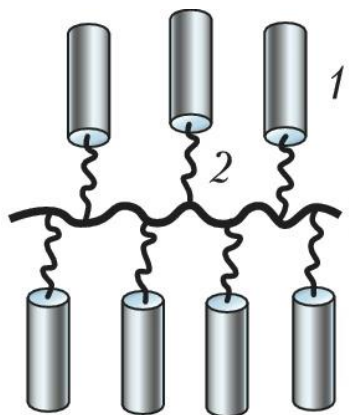




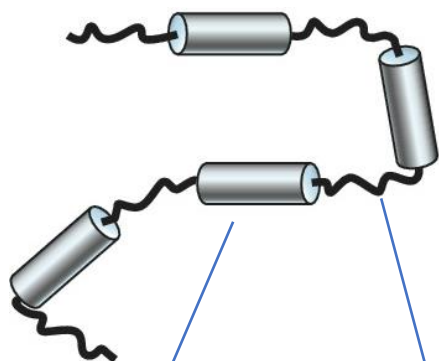
**Жидкокристаллические полимеры** – способные хотя бы частично переходить в ЖК состояние.

Основные виды:

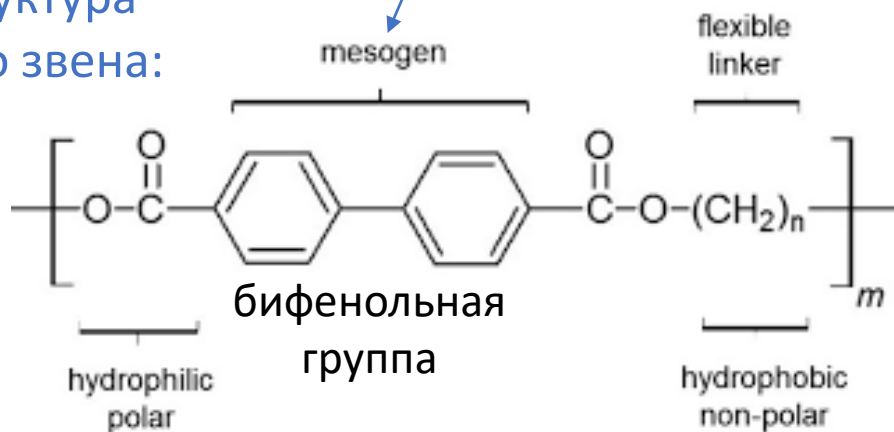
с боковыми ЖК-фрагментами



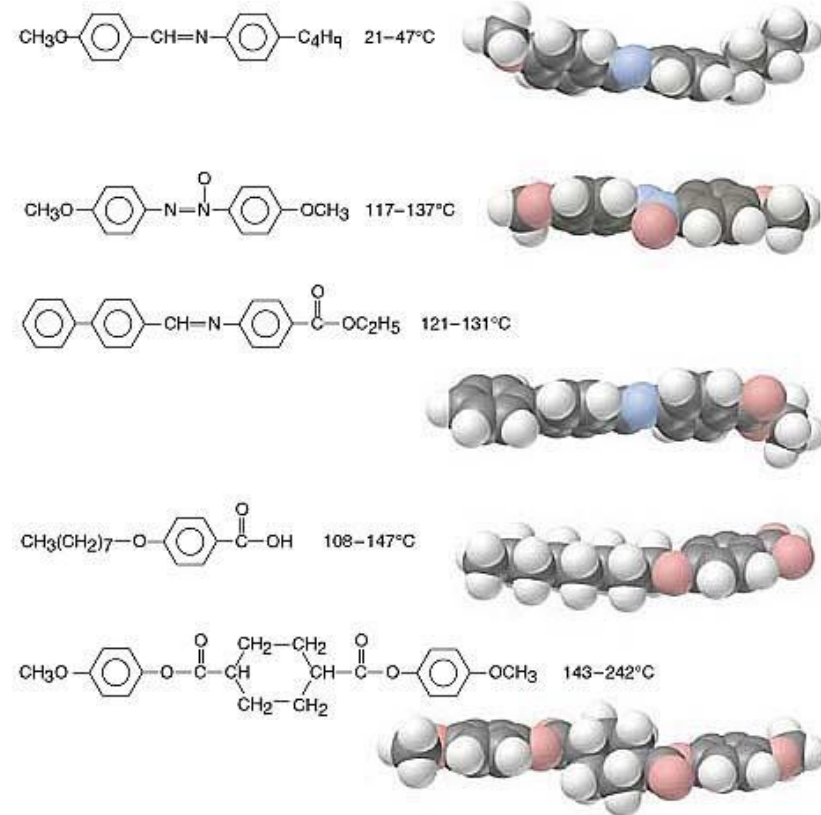
с ЖК-фрагментами в линейной цепи



Типичная структура  
мономерного звена:



Примеры характерных ЖК-фрагментов

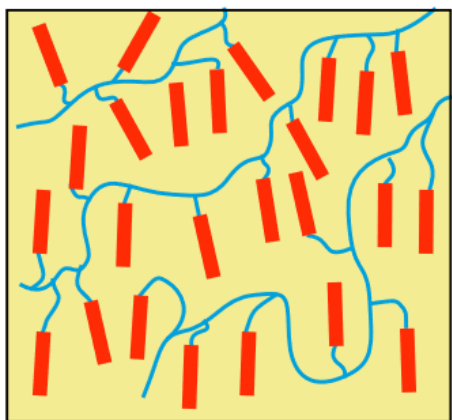
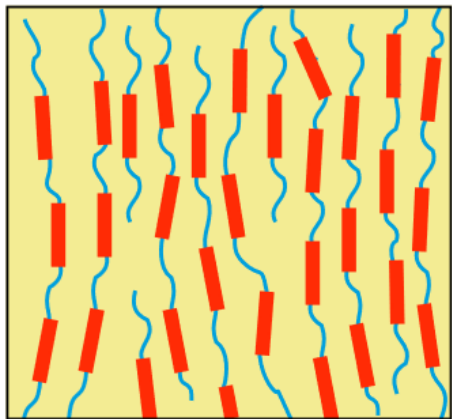


Как правило обладают большой жесткостью, осевой симметрией, хиральностью.

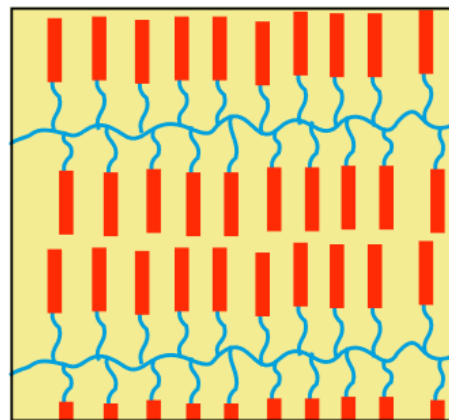
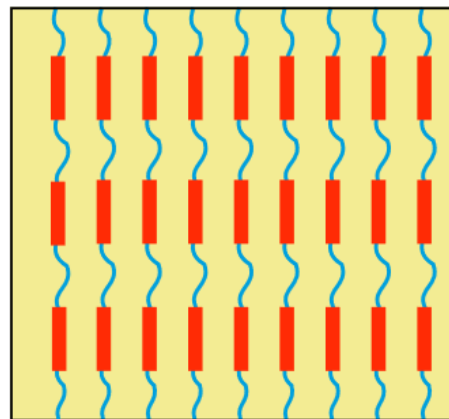


Характерные мезофазы такие же как для низкомолекулярных ЖК:

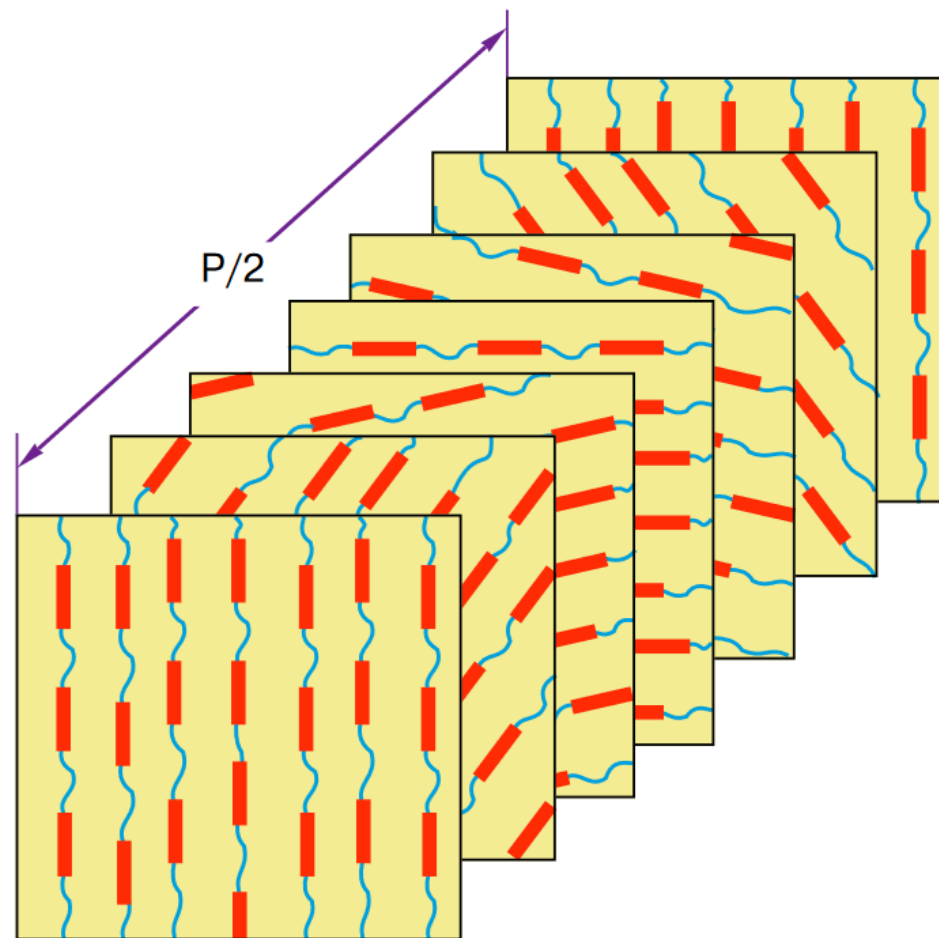
Нематик



Смектик



Холестерик



## Контрольные вопросы:

1. Какая последовательность упорядоченных состояний в самом общем случае?
2. Возможно ли перевести полимер в полностью упорядоченное состояние?
3. Как выглядит и называется структура кристаллизованного полимера на разных масштабах?
4. Каковы характерные степени кристалличности для полимеров? Отчего они зависят?
5. Какие виды жидких кристаллов бывают? Где они применяются?
6. Что такое мезогенная-группа? Какие свойства должны быть у мезогенной группы?
7. Какие виды ЖК-полимеров бывают?