

полимеров всегда содержат аморфное гало. Это связано с тем, что в любом кристаллическом образце полимера есть аморфная составляющая.

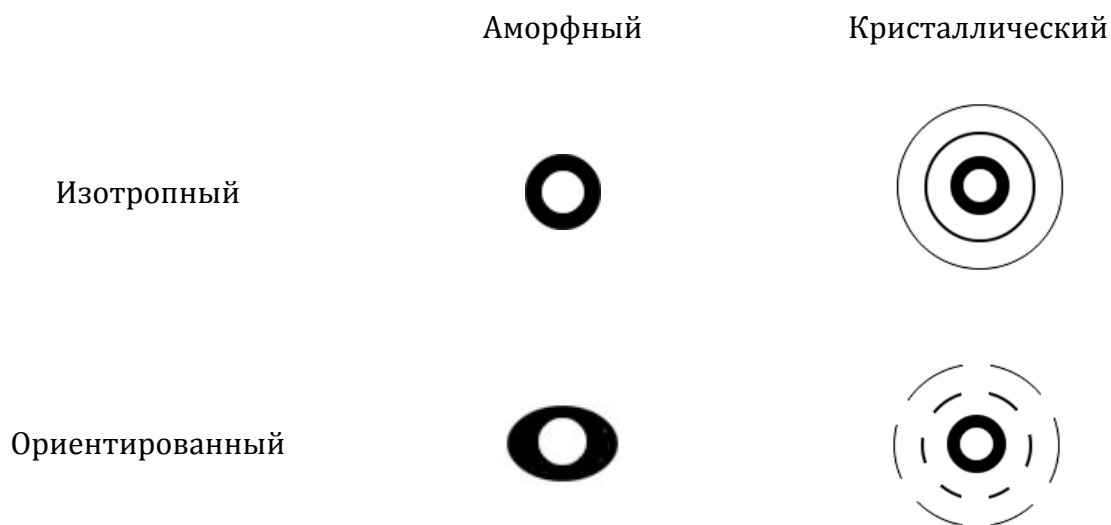


Рис.15. Виды рентгенограмм полимеров в зависимости от их степени кристалличности и ориентированности.

Заключение

Таким образом, полимерные тела могут обладать как аморфной, так и кристаллической структурой, причём в связи с цепным строением макромолекул образование кристаллической структуры кинетически затруднено, а на химическую структуру и конфигурацию цепи накладываются серьёзные ограничения. Особенностью полимерных кристаллов является иерархическая организация их надмолекулярных структур. Основной структурной единицей при этом является относительно тонкий кристалл, образованный многократным сложением полимерной цепи. Кинетика и термодинамика фазовых переходов, механические свойства кристаллических полимеров также имеет особенности, обусловленные цепным строением макромолекул и связанным с ним строением надмолекулярных структур.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. Кинетика изотермической кристаллизации полипропилена

Целью данной работы является исследование кинетики кристаллизации изотактического полипропилена из расплава методом дилатометрии в изотермических условиях.

Поскольку плотность кристаллически структурированного полимера больше, чем у аморфного, процесс кристаллизации при постоянной температуре должен сопровождаться уменьшением объёма образца, причём степень закристаллизованности можно определить по следующему уравнению-пропорции:

$$\theta(t) = \frac{V_0 - V(t)}{V_0 - V_\infty} = \frac{h_0 - h(t)}{h_0 - h_\infty}$$

Нулевой момент времени соответствует полностью аморфному полимеру, индекс бесконечности определяется по значению объёма в тот интервал времени, когда изменение объёма становится пренебрежимо мало по сравнению с ошибкой его определения. На практике изменение объёма определяют в дилатометрах, представляющих собой капилляры с постоянным сечением (рис. 16). В этом случае измеряемым параметром является высота столба жидкости в капилляре h . Устройство дилатометра включает в себя также накопительную ёмкость снизу капилляра. В эту ёмкость и помещают образец полимера, а сверху наливают ртуть, которая позволяет чётко следить за объёмом полимерного тела, так как равномерно распределяется в пустотах полимера и не практически не подвергается капиллярному поднятию.

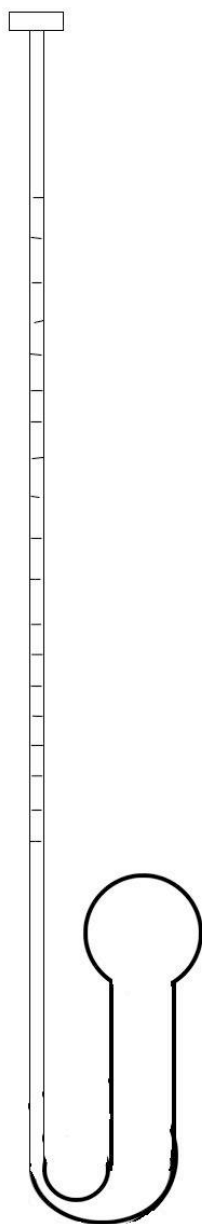


Рис.16.
Устройство
дилатометра

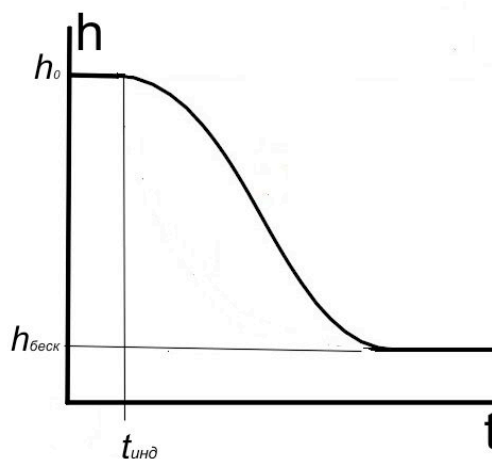


Рис.17. Типичная кинетическая кривая изотермической кристаллизации

В качестве характеристики кинетики кристаллизации используют кинетическую кривую в координатах высота столба ртути в дилатометре – время (пример на рис. 17).

Для получения количественных кинетических параметров применяют обсчёт по уравнению Колмогорова-Авраами (см. теоретическую часть разработки).

Используемые материалы и оборудование

Дилатометр с образцом изотактического полипропилена, готовый к работе

Трубчатая печь с контролируемым изотермическим нагревом

Термостат с силиконовым маслом с держателем для дилатометра

Секундомер

Экспериментальная часть

1. Расплавьте образец нагреванием дилатометра в трубчатой печи (при заданной температуре 200°C в течение часа).
2. Перенесите дилатометр в термостат, отмечая характеристики расплава полимера в накопительной ёмкости дилатометра. Термостат предварительно установлен на 124°C.
3. Дождитесь окончания термостатирования образца (по установлению постоянной величины высоты столбика ртути в дилатометре после быстрого падения).
4. Начинайте засекаать время.
5. Отметьте время, за которое столбик ртути упадёт на одно деление дилатометра (1 мм).
6. Регистрируйте кинетику кристаллизации в течение часа – не реже чем через каждые 5 минут отмечайте показания дилатометра.
7. Отметьте характеристики полимера в накопительной ёмкости по окончании наблюдения за кристаллизацией.
8. Постройте полную кинетическую кривую кристаллизации по экспериментальным данным.
9. Охарактеризуйте степень гомогенности зародышеобразования.
10. С помощью математических пакетов (или на миллиметровой бумаге в двойных логарифмических координатах) определите кинетические параметры кристаллизации (в рамках модели Колмогорова-Авраами).
11. По найденным параметрам определите характер роста структур.

Контрольные вопросы:

1. Как изменятся кинетические параметры кристаллизации (в уравнении Колмогорова-Авраами) при изменении температуры кристаллизации?
2. Как повлияет на кинетику кристаллизации время и температура предварительного прогрева образца выше температуры плавления?
3. Можно ли по параметру n сделать вывод о типе образующихся в системе надмолекулярных кристаллических структур? Если да, то назовите их и объясните ответ.

2. Определение знака двулучепреломления сферолитов

Целью работы является определения знака двулучепреломления и ориентации цепей изотактического полипропилена в образцах, закристаллизованных при различных температурах, с использованием поляризационной микроскопии. Поскольку кристаллизация осуществляется из расплава, в изотермических условиях при больших степенях и резком переохлаждении, то преобладающим типом надмолекулярной структуры, наблюдаемой в оптический микроскоп, являются сферолиты.

Полимерные кристаллиты являются оптически анизотропными, то есть результат взаимодействия света с ними зависит от взаимного расположения кристалла и луча света, а также его плоскости поляризации. Электромагнитная волна является поперечной, то есть вектор напряжённости поля в каждый момент времени перпендикулярен направлению распространения волны. В то же время в трёхмерном пространстве у колеблющегося вектора напряжённости электрического поля есть ещё одна степень свободы – ориентация в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны. В общем случае вектор напряжённости описывает в этой плоскости эллипс, то есть одновременно меняется и величина и направление колеблющегося вектора. При этом, естественно, существуют варианты левого и правого вращения. В крайних случаях один из этих двух параметров не меняется. Если меняется только направление, то свет называют циркулярно-поляризованным, если только величина, а направление остаётся постоянным – плоскополяризованным. Существуют кристаллы (*поляризаторы, николи*), преобразующие свет в плоскополяризованный. Поляризационная оптическая микроскопия основана на наблюдении тел при прохождении через них плоскополяризованного света. Окуляр такого микроскопа