

FIZIKALNA STANJA IN UREJENOST POLIMERNIH VERIG

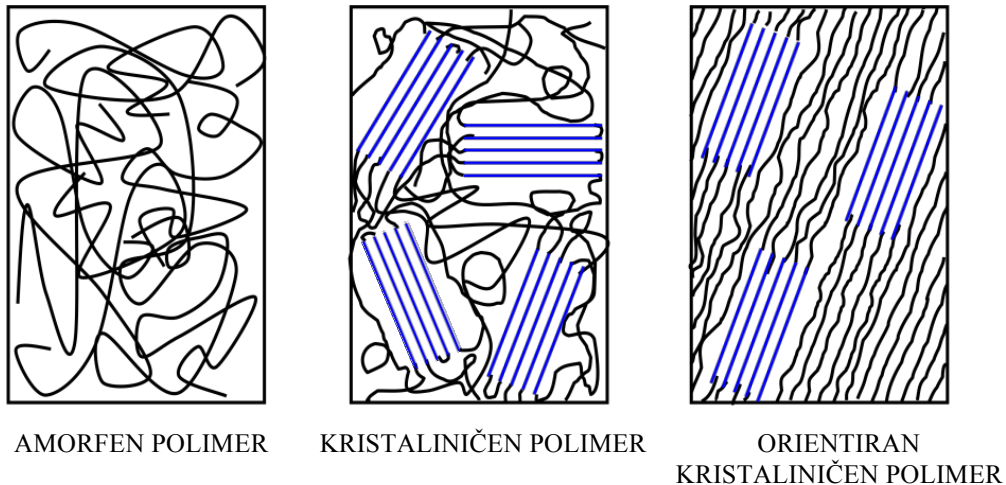
Polimeri se od nizkomolekularnih spojin razlikujejo po naravi fizikalnega stanja in po morfologiji. Glede na obliko in način urejanja polimernih verig v trdnem stanju ločimo urejena **kristalinična** in neurejena **amorfna** področja.

V polimerih se navadno kristalinična in amorfna področja prepletajo. Stopnjo urejenosti polimernih verig opišemo s **stopnjo kristaliničnosti**.

Polimeri s stopnjo kristaliničnosti blizu 100 % so redki (Teflon - politetrafluoroetilen).

Relativno majhne spremembe v velikosti in razporeditvi amorfnih in kristaliničnih področij pomembno vplivajo na mehanske lastnosti polimera.

Polimeri z večjim deležem kristaliničnega dela imajo v primerjavi z amorfnimi polimeri navadno boljše mehanske lastnosti (gostoto, trdoto), bolj so odporni proti topilom in kemikalijam, folije niso prosojne, predelava je zahtevnejša.



Slika: Amorfna in kristalinična področja v polimernem materialu

Urejanje polimernih verig v kristale

Pri visokih temperaturah (nad tališčem) so polimeri v obliki **viskoznih tekočin** in zavzemajo **konformacijo naključnega klobčiča**, verige so prepletene.

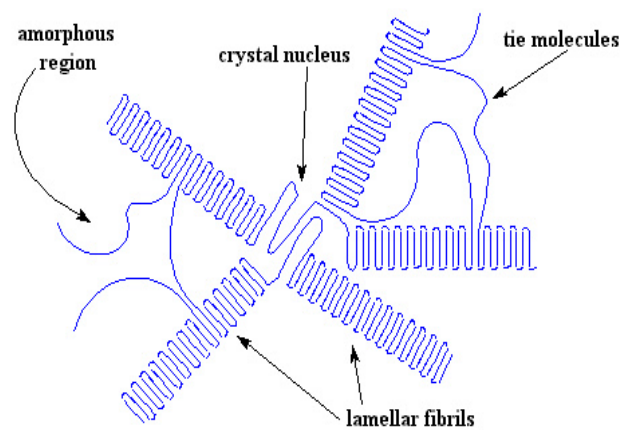
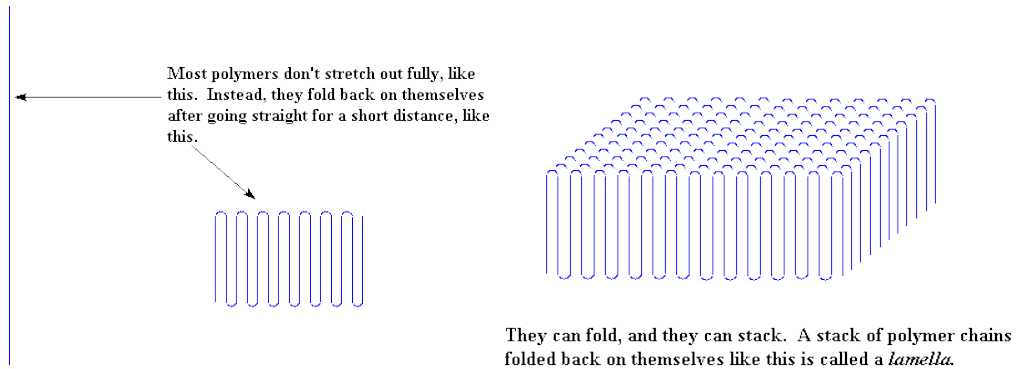
Pri ohlajanju polimerne verige **kristalizirajo** (ne vse verige in ne vsi polimeri). Polimerne verige se urejajo v ploščate kristale oz. lamele, ki so dolge nekaj nm. Lamelle se lahko zlagajo v sferulite, ki so veliki od nekaj μm do nekaj mm.

Hitrost kristalizacije je odvisna od temperature kristalizacije.

Velikost kristalov je odvisna od razmerja med hitrostjo nukleacije (nastajanje kristalov) in hitrostjo rasti kristalov.

Veliki kristali povzročajo mlečnost (motnost) in krhkost polimerov.

Velikost kristalov in stopnja kristaliničnosti polimera sta odvisna tudi od hitrosti hlajenja in drugih pogojev med kristalizacijo.



a polymer crystalline spherulite

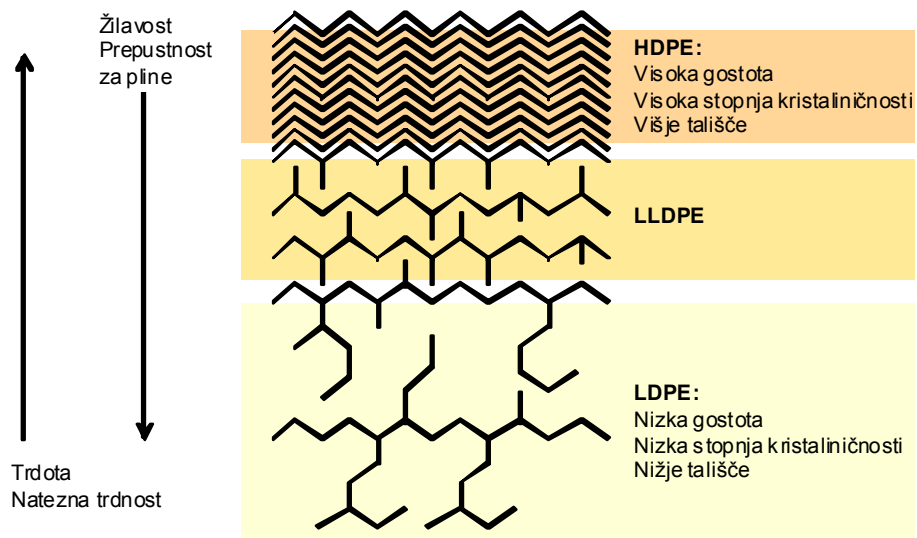
Slika: Lamela in sferulit

Stopnjo urejenosti oz. stopnjo kristaliničnosti sicer določajo sekundarne sile, ki so:

- Van der Waalsove (disperzijske) sile,
- dipol-dipolne (polarne) sile,
- vodikove vezi,
- ionske vezi.

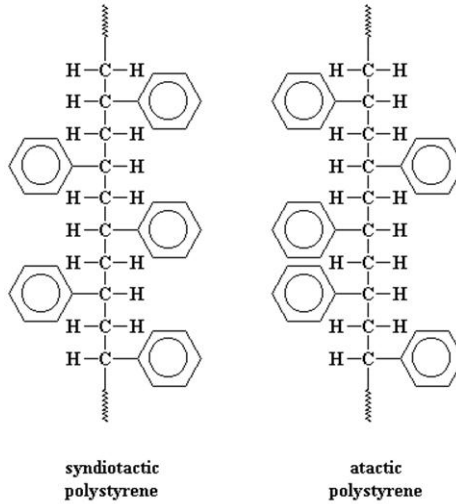
Na stopnjo kristaliničnosti vplivajo še:

- sestava in struktura polimera (velikost substituentov, razvejenost – bolj razvejene verige se težje urejajo)
- pravilnost strukture (simetrija, taktičnost – pri polimerih, ki imajo geometrijsko pravilno strukturo (izotaktični in sindiotaktični) je urejanje lažje)
- jakost sekundarnih interakcij (močnejše so, lažje je urejanje)
- gibljivost polimernih verig (bolj gibljive verige se težje urejajo)
- molekulska masa verig
- Stopnjo kristaliničnosti lahko pri nekaterih polimerih povečamo z orientiranjem verig oz. z mehanskim raztezanjem (vlakna).



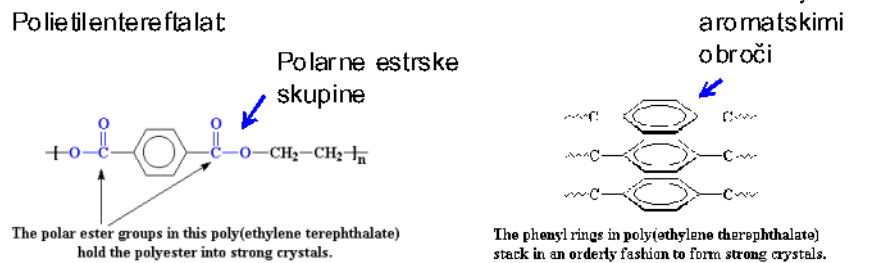
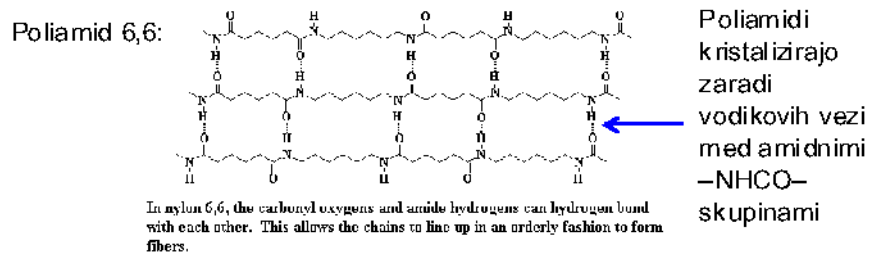
POLIETILEN ima najugodnejšo strukturo za zlaganje v kristale.

Slika: Vpliv razvejenosti polietilena na lastnosti polietilena



Syndiotactic polystyrene has a regular structure, so it can pack into crystal structures. The irregular atactic polystyrene can't.

Slika: Vpliv taktičnosti polistirena na kristaliničnost



Slika: Vpliv sekundarnih interakcij na kristaliničnost

Zakaj nekateri polimeri (predstavniki amorfnih polimerov) ne kristalizirajo oz. težko kristalizirajo?

- Velike substituyente na glavni verigi ovirajo rotacijo okoli enojne vezi in povečajo togost polimernih verig, kar povzroča težave pri zlaganju verige v kristale (polimetilmetakrilat, polistiren).
- Polimeri s togimi aromatskimi strukturami težko kristalizirajo. Po drugi strani pa se takšne molekule lahko urejajo zaradi interakcij med aromatskimi obroči (polietilentereftalat).
- Kristalizacijo lahko preprečuje velika gibljivost polimerne verige (kavčuki).
- Kristalizacijo preprečuje visoka gostota zamreženja (fenol-formaldehidne smole).