

Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
IUPAC
Oddział Chemii Makrocząsteczek
Komisja Nomenklatury Makrocząsteczkowej
(*Pure Appl. Chem.* 1989, **61**, 769—785)

Definicje terminów dotyczących polimerów krystalicznych^{*) **)} ***)

(Zalecenia 1988)

WSTĘP

Zalecenia zawarte w tym dokumencie dotyczą terminologii w zakresie struktury polimerów krystalicznych i procesu krystalizacji makrocząsteczek. Dokument ogranicza się do układów wykazujących krystaliczność w klasycznym znaczeniu tego terminu polegającą na regularnym uporządkowaniu trójwymiarowym. Zalecenia dotyczą w pierwszym rzędzie struktur krystalicznych, zawierających w zasadzie prostoliniowe, równoległe upakowane łańcuchy polimerowe, a także struktur zawierających tzw. makrocząsteczki globularne. Ponieważ te ostatnie mają charakter biologiczny, nie są w tym opracowaniu opisane w sposób szczegółowy. Na ogół pominięto też układy wielkocząsteczkowe o strukturze mezofazowej, lecz włączono polimery krystaliczne z nieuporządkowaniem konformacyjnym.

Po wyliczeniu pewnych ogólnych definicji dotyczących polimerów krystalicznych (rozdział 1) materiał podzielono na części dotyczące, kolejno, lokalnych uporządkowań w zakresie kilku wiązań (rozdział 2), aspektów morfologicznych (rozdział 3), konformacji molekularnej w kryszta-

łach (rozdział 4) i wreszcie kinetycznych aspektów krystalizacji (rozdział 5). Dla wygody czytelnika zamieszczono alfabetyczne skrowidze terminów polskich i angielskich.

Niniejszy dokument oparto na podstawowych definicjach terminów dotyczących polimerów [1]. Stanowi on drugą pozycję bieżącego cyklu wydawanego przez Komisję Nomenklatury Makrocząsteczkowej dotyczącego definicji terminów fizycznych i fizykochemicznych w nauce o polimerach. Część pierwsza cyklu, patrz [2].

1. DEFINICJE OGÓLNE

1.1. Krystaliczność [*crystallinity*]

Obecność uporządkowania trójwymiarowego na poziomie wymiarów atomowych.

Uwaga:

Krystaliczność można wyznaczyć metodami dyfrakcyjnymi, przez pomiary ciepła topnienia itp. Pewien udział nieuporządkowania w obszarach krystalicznych nie jest sprzeczny z tak zdefiniowanym pojęciem krystaliczności.

1.2. Polimer krystaliczny [*crystalline polymer*]

Polimer wykazujący krystaliczność.

Uwagi:

1. Uporządkowanie jedno- lub dwuwymiarowe prowadzi do **struktury mezofazowej** (*mesophase structure*).

2. Zakres uporządkowania w jednym (lub więcej) kierunku krystalograficznym może nie przekraczać 2 nm, ale zwykle wynosi nie więcej niż 50 nm w co najmniej jednym kierunku.

1.3. Stopień krystaliczności [*degree of crystallinity*]

Ułamek zawartości fazy krystalicznej w próbce polimeru. Zalecane symbole: w_c (ułamek masowy), φ_c (ułamek objętościowy).

Uwagi:

1. Przyjęto założenie, że w próbce można wydzielić **fazę krystaliczną** (*crystalline phase*) i **fazę amorficzną** (bezpociową) (*amorphous phase*) (tzw. **model dwufazowy**) (*two-phase model*).

2. Zakłada się, że każda z faz ma właściwości takie same, jak w odpowiednim stanie idealnym i bez wpływu granicy faz.

3. Stopień krystaliczności można wyrazić jako ułamek

^{*)} Nomenklaturę opracowała Grupa Robocza w składzie: G. Allegra (Włochy), P. Corradini (Włochy), H. G. Elias (USA), P. H. Geil (USA), H. D. Keith (USA) i B. Wunderlich (USA).

<sup>**) Podczas opracowywania niniejszego dokumentu (lata 1979—1985) członkami Komisji były następujące osoby:
Członkowie tytularni: G. Allegra (Włochy); R. E. Bareiss (RFN, od roku 1983); N. M. Bikales (USA, sekretarz); A. D. Jenkins (W. Brytania, przewodniczący do roku 1985, członek stowarzyszony od roku 1985); P. Kratochvíl (Czechosłowacja, przewodniczący od roku 1985); I. Mita (Japonia); C. Noël (Francja, od roku 1985); I. M. Papisov (ZSRR); W. Ring (RFN, do roku 1981); P. Sigwalt (Francja, do roku 1983; członek stowarzyszony od roku 1983); U. W. Suter (Szwajcaria, od roku 1981).</sup>

Członkowie stowarzyszeni biorący udział w opracowaniu dokumentu: D. Braun (RFN, od roku 1981); K. L. Loening (USA, do roku 1985; przedstawiciel krajowy od roku 1985); R. H. Marchessault (Kanada, od roku 1983); N. A. Platé (ZSRR, do roku 1983; przedstawiciel krajowy od roku 1983); W. J. Work (USA, od roku 1985).

^{***)} Uwagi dotyczące wersji polskiej:

1. Przy każdym terminie podano kursywą w nawiasach kwadratowych oryginalną nazwę angielską.

2. Obok skrowidza alfabetycznego terminów polskich zachowano skrowidz terminów angielskich.

masowy lub objętościowy: obie wielkości związane są zależnością:

$$w_c = \varphi_c \rho_c / \rho \quad (1)$$

gdzie: ρ i ρ_c oznaczają, odpowiednio, gęstość całej próbki i gęstość frakcji krystalicznej.

4. Stopień krystaliczności można oznaczyć kilkoma metodami, z których najczęściej używane są: *i.* dyfrakcja rentgenowska, *ii.* kalorymetria, *iii.* pomiar gęstości i *iv.* spektroskopia w podczerwieni (IR). Defekty w kryształach trudno odróżnić od fazy amorficznej. Różne metody pomiarowe mogą wykazywać różną czułość na defekty kryształów i na obecność granicy faz. Dlatego często obserwuje się pewną niezgodność wyników ilościowych pomiarów stopnia krystaliczności uzyskanych z zastosowaniem różnych metod.

5. Zaleca się następujące wyrażenia na stopień krystaliczności $w_{c,\alpha}$ gdzie indeks α określa użytą metodę pomiarową:

i. Dyfrakcja rentgenowska (X-ray diffraction)

Stopień krystaliczności $w_{c,x}$ dany jest wzorem

$$w_{c,x} = I_c / (I_c + K_x I_a) \quad (2)$$

gdzie: I_c i I_a oznaczają, odpowiednio, scałkowane natężenia promieniowania rozproszonego w odpowiednim zakresie kątowym przez fazę krystaliczną i amorficzną, a K_x jest stałą wzorcowania. Jeżeli badana próbka jest anizotropowa, to należy dokonać odpowiedniego uśrednienia natężenia ugiętego promieniowania w przestrzeni odwrotnej.

ii. Kalorymetria (calorimetry)

Stopień krystaliczności $w_{c,h}$ dany jest wzorem

$$w_{c,h} = \Delta h_{fus} / \Delta h_{fus,c} \quad (3)$$

gdzie: Δh_{fus} oznacza ciepło właściwe topnienia próbki, a $\Delta h_{fus,c}$ ciepło topnienia polimeru całkowicie krystalicznego w tym samym zakresie temperatury. Wartość $\Delta h_{fus,c}$ można uzyskać przez ekstrapolację Δh_{fus} do gęstości polimeru całkowicie krystalicznego. Gęstość taką można wyznaczyć z kolei z danych dyfrakcji rentgenowskiej. Wartości ciepła topnienia zależą od temperatury.

iii. Pomiary gęstości (density measurements)

Stopień krystaliczności $w_{c,d}$ dany jest wzorem

$$w_{c,d} = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \quad (4)$$

gdzie: ρ , ρ_c , ρ_a oznaczają, odpowiednio, gęstość próbki, gęstość polimeru całkowicie krystalicznego i gęstość polimeru całkowicie amorficznego.

iv. Spektroskopia w podczerwieni (infra-red spectroscopy)

Stopień krystaliczności $w_{c,i}$ dany jest wzorem

$$w_{c,i} = \frac{1}{a_c \rho l} \log_{10}(I_o/I) \quad (5)$$

gdzie: I_o i I oznaczają, odpowiednio, natężenie promieniowania padającego i przepuszczonego w warunkach czystości odpowiadającej pasmu absorpcyjnego fazy krystalicznej, a oznacza współczynnik absorpcji materiału

krystalicznego, ρ oznacza gęstość próbki, l — grubość próbki.

1.4. Kryształ (polimerowy) [(polymer) crystal]

Obszar krystaliczny zwykle ograniczony dobrze określonymi granicami.

Uwagi:

1. Kryształy polimerowe często nie wykazują doskonałości, jaka zazwyczaj cechuje substancje o małym ciężarze cząsteczkowym.

2. Zbliżniaczone kryształy polimerowe (*twinned crystals*) często określa się błędnie jako "kryształy".

3. Kryształy polimerowe, które można poddawać indywidualnej manipulacji często nazywa się monokryształami (polimerowymi). Monokryształ (*single crystal*) może zawierać obszary o różnie sfaladowanych łańcuchach.

1.5. Krystalit (polimerowy) [(polymer) crystallite]

Mały obszar krystaliczny.

Uwagi:

1. Krystalit może mieć nieregularne granice, a części składających się nań makrocząsteczek mogą sięgać poza te granice.

2. Powyższa definicja nie jest identyczna z definicją kryształitu używaną w klasycznej krytalografii.

1.6. Komórka elementarna [unit cell]

Najmniejsza, regularnie powtarzająca się część materiału zawarta w równoległościanie, z której tworzy się kryształ przez równoległe przesunięcia w trzech kierunkach [3].

Uwagi:

1. Inaczej niż w substancjach o małej masie molowej, komórka elementarna kryształów polimerowych zawiera zazwyczaj tylko części cząsteczek polimerowych, a regularność okresowego powtarzania się struktury może być niedoskonała.

2. W przypadku kryształów o równoległych łańcuchach, oś łańcucha jest zazwyczaj oznaczana przez c , czasem przez b .

3. Definicja ta odnosi się do tzw. prostej komórki elementarnej (*primitive unit cell*). W praktyce efektywna komórka elementarna (*effective unit cell*) może składać się z więcej niż jednej komórek prostych.

1.7. Konformacja cząsteczkowa [molecular conformation]

Konformacja makrocząsteczki traktowanej jako całość.

Uwagi:

1. W literaturze polimerowej konformację cząsteczkową określa się czasem jako "makrokonformację" (*macroconformation*).

2. W konformacjach cząsteczkowych obejmujących równoległe segmenty (*stems*), segmenty te mogą ograniczać się do tego samego kryształu lub wchodzić w skład kilku kryształów.

1.8. Konformacja lokalna [local conformation]

Konformacja makrocząsteczki w zakresie powtarzalnych jednostek konstytucyjnych (*constitutional units*).

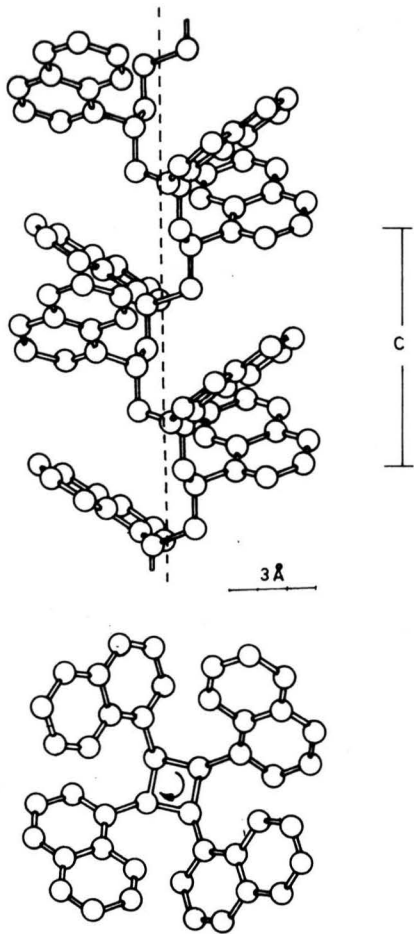
Uwaga:

W literaturze polimerowej konformację lokalną nazywa się czasem mikrokonformacją (*microconformation*).

2. TERMINOLOGIA DOTYCZĄCA KONFORMACJI LOKALNEJ I ASPEKTÓW STRUKTURALNYCH [4]

2.1. Oś łańcucha [chain axis]

Linia równoległa do kierunku wyprostowania łańcucha, łącząca środki masy kolejnych bloków jednostek łańcucha, z których każda zawiera się w okresie identyczności (patrz rys. 1)



Rys. 1. Widok z boku (u góry) i w kierunku osiowym (u dołu) makrocząsteczki izotaktycznego poli(1-winylnaftalenu) w stanie krystalicznym. Struktura helikalna ma symbol $s(2^*4/1)$. Oś łańcucha zaznaczono linią przerywaną, c oznacza okres identyczności łańcucha. Atomy wodoru pominięto. (Na podstawie pracy: Corradini P. i Ganis P. — *Nuovo Cimento*, Suppl. 1960, 15, 96)

2.2. Okres identyczności (łańcucha) lub powtarzalna długość (łańcucha) [(chain) identity period lub (chain) repeating distance]

Najkrótsza odległość wzdłuż osi łańcucha potrzebna do translacyjnego powtarzania struktury łańcucha.

Uwagi:

1. Okres identyczności łańcucha oznacza się zwykle przez c .

2. Przykład, patrz rys. 1.

2.3. Konformacyjna jednostka powtarzalna (łańcucha) [(chain) conformational repeating unit]

Najmniejsza jednostka strukturalna łańcucha polimerowego o określonej konformacji, powtarzalna wzdłuż tego łańcucha za pomocą przekształceń symetrii [5].

2.4. Równoważność geometryczna [geometrical equivalence]

Relacja symetrii (podobieństwa geometrycznego) pomiędzy jednostkami należącymi do tego samego łańcucha.

Uwaga:

Elementy symetrii zawsze mają szczególne odniesienie do osi łańcucha (por. również uwagę w punkcie 2.9.).

2.5. Postulat równoważności [equivalence postulate]

Hipoteza robocza zakładająca, że wszystkie jednostki monomeryczne w łańcuchu są równoważne geometrycznie [6].

2.6. Helisa [helix]

Konformacja cząsteczkowa typu spiralnego utworzona przez regularnie powtarzalne obroty dokoła wiązań szkieletowych w makrocząsteczce.

Uwagi:

1. Przykład patrz rys. 1.

(2. W języku polskim helisę nazywa się czasem błędnie spiralą.)

2.7. Reszta helisy [helix residue]

Najmniejszy zbiór jednej lub więcej kolejnych podstawowych jednostek konformacyjnych, który tworzy cały łańcuch przez przekształcenie symetrii helikalnej (śrubowej).

2.8. Klasa helisy [class of helix]

Liczba szkieletowych atomów łańcucha zawartych w reszcie helisy.

2.9. Liniowe grupy symetrii [line repetition groups]

Dopuszczalne symetrie szeregów (arrays) rozciągających się w jednym kierunku ze stałą powtarzalną odległością [3, 5, 7].

Uwaga:

Polimery liniowe w stanie krystalicznym muszą należeć do jednej z liniowych grup symetrii (patrz przykłady w tabeli 1). Dopuszczalnymi elementami symetrii (symmetry elements) są: przekształcenie tożsamościowe (symbol 1); translacja wzdłuż osi łańcucha (symbol t); płaszczyzna odbicia prostopadła do osi łańcucha (symbol m); płaszczyzna

Tabela 1. SYMETRIA ŁAŃCUCHOWA NIEKTÓRYCH POLIMERÓW KRYSZALICZNYCH

Liniowa grupa symetrii ^{x)}	Polimer
t_1	<i>trans</i> -1,4-poliizopren
$s(A^*M/N)$	izotaktyczny polipropylen ($M/N = 3/1, A = 2$)
$s(A^*M/N)2$	syndiotaktyczny polipropylen ($M/N = 2/1, A = 4$, odmiana helikalna)
tm	poli(pimelamid heptametylenu)
tc	poli(1,1-difluoroetylen) (modyfikacja 2)
tl	diizotaktyczny poli[etylen- <i>alt</i> -(<i>cis</i> -2-buten)]
$s(5^*2/1)m$	policyklopenten
$s(14^*2/1)d$	poli(adypoamid heksametylenu)
tcm	syndiotaktyczny 1,2-poli(1,3-butadien)
$s(1^*2/1)dm$	polietylen

^{x)} oznaczenia symboli, patrz uwaga w punkcie 2.9.

odbicia zawierająca oś łańcucha (symbol d); płaszczyzna poślizgu zawierająca oś łańcucha (symbol c); **centrum symetrii** (inversion centre) umieszczone na osi łańcucha (symbol i); oś dwukrotna prostopadła do osi łańcucha (symbol 2); symetria helikalna lub śrubowa, w której oś helisy jest zgodna z osią łańcucha. Symbolem tego ostatniego elementu jest $s(A^*M/N)$ gdzie s oznacza oś śrubową, A — klasę helisy, $*$ i $/$ są separatorami, a M oznacza całkowitą liczbę reszt zawartą w N obrotach odpowiadających okresowi identyczności. Liczby M i N muszą być wzajemnie niepodzielne (patrz rys. 1) [8, 9]. Wskaźnik klasy A czasem można pominąć i strukturę helikalną oznaczać po prostu symbolem $s(M/N)$ [5, 7].

Tabela 2. PRZYKŁADY NIEUPORZĄDKOWANIA STRUKTURY WYSTĘPUJĄCEGO W POLIMERACH KRYSZALICZNYCH

Typ nieuporządkowania struktury	Przykłady
i. zniekształcenie sieci	jak w zwykłej krystalizacji (np. odkształcenie mechaniczne, dyslokacja sieci, zanieczyszczenia itp.)
ii. nieuporządkowanie orientacji łańcuchów	izotaktyczny polipropylen [12], izotaktyczny polistyren [13], poli(fluorek winylidenu) (forma II) [14]
iii. nieuporządkowanie konfiguracyjne	krystalizujące polimery ataktyczne, poli(alkohol winylowy) [15], poli(fluorek winylu) [16] (patrz rys. 2)
iv. nieuporządkowanie konformacyjne	wysokotemperaturowa forma polimorficzna trans-1,4-polibutadienu [17] (rys. 3); cis-1,4-poliizopren [17] (rys. 4)
v. izomorfizm wielkocząsteczkowy [9,19]:	
izomorfizm w kopolimerach	poli(acetaldehyd-co-propionaldehyd) [19], izotaktyczny poli[(1-buten-co-3-metylo-1-buten) [20], izotaktyczny poli[styren-co-(p-fluorostyren)] [21]
izomorfizm w homopolimerach	mieszaniny izotaktycznego poli(4-metylo-1-pentenu) z izotaktycznym poli(4-metylo-1-heksenem) [22]

2.10. Nieuporządkowanie struktury [structural disorder]

Każde odstępstwo struktury kryształu polimerowego od idealnej geometrycznej struktury trójwymiarowej.

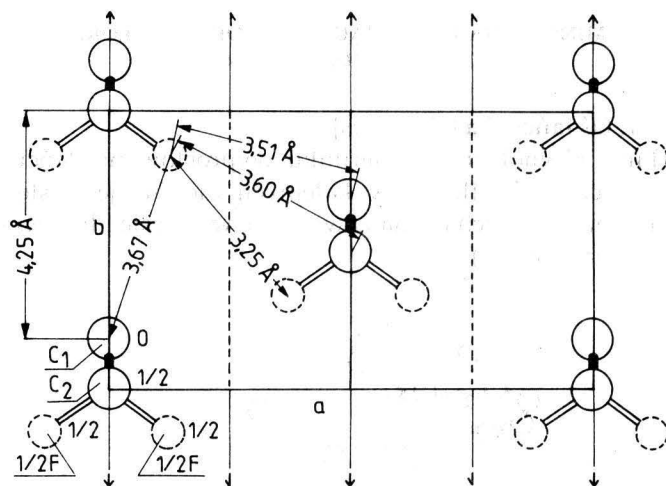
Uwaga:

Przykłady nieuporządkowania struktury w polimerach krystalicznych podano w tabeli 2.

2.10.1. Zniekształcenie sieci [lattice distortion]

Nieuporządkowanie strukturalne wynikające z nieregularnego ułożenia komórek elementarnych w kryształach.

2.10.2. Nieuporządkowanie orientacji łańcuchów [chain-orientational disorder]



Rys. 2. Rzut osiowy łańcuchów ataktycznego poli(fluorku winylu) w stanie krystalicznym. Przerywane okręgi pokazują atomy fluoru z prawdopodobieństwem 50% [16]

Nieuporządkowanie wynikające ze statystycznego współlistnienia w kryształach identycznych łańcuchów o przeciwnych orientacjach.

Uwaga:

Typowy przykład stanowi statystyczne współlistnienie **izomorficznych łańcuchów o orientacji "górną-dół"** (isomorphous anticlinal chains) w tej samej strukturze krystalicznej.

2.10.3. Nieuporządkowanie konfiguracyjne [configurational disorder]

Nieuporządkowanie wynikające ze statystycznej współkryształizacji jednostek powtarzalnych różniących się konfiguracją (patrz rys. 2).

2.10.4. Nieuporządkowanie konformacyjne [conformational disorder]

Nieuporządkowanie wynikające ze statystycznego współlistnienia w kryształach jednostek o identycznych jednostkach konformacyjnych o różnych konformacjach (patrz rys. 3 i 4).

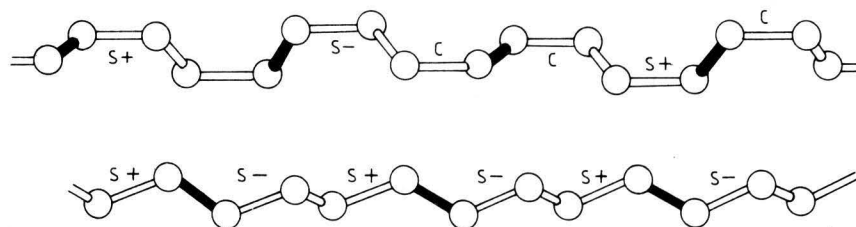
2.10.5. Izomorfizm wielkocząsteczkowy [macromolecular isomorphism]

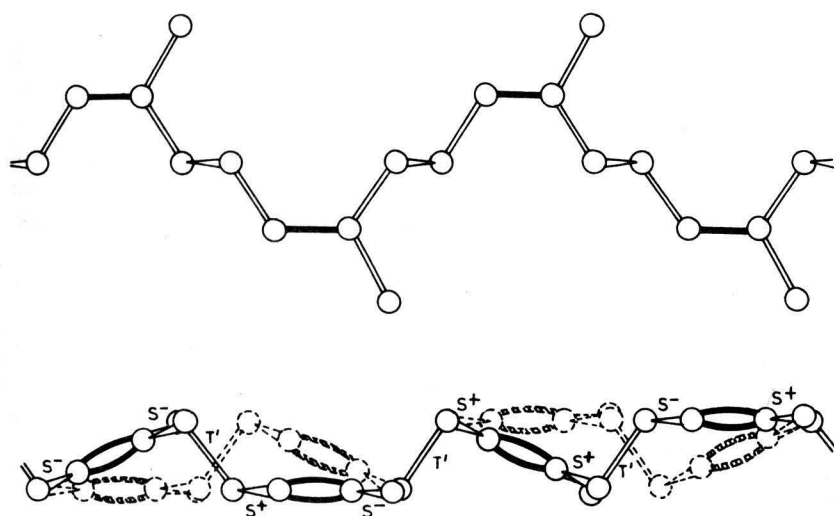
Statystyczna współkryształizacja różnych konstytucyjnych jednostek powtarzalnych należących do tego samego łańcucha kopolimeru (izomorfizm kopolimerowy — copolymer isomorphism) lub pochodzących z łańcuchów różnych homopolimerów (izomorfizm homopolimerowy — homopolymer isomorphism).

Uwaga:

Izomorfizm jest terminem ogólnym. W ścisłym znaczeniu struktura krystaliczna jest w zasadzie taka sama tylko

Rys. 3. Konformacja łańcucha trans-1,4-polibutadienu w stanie krystalicznym. U góry — odmiana nieuporządkowana, u dołu — odmiana uporządkowana. Grube czarne linie oznaczają wiązania podwójne, a symbole S+, S-, C konformację [17]





Rys. 4. Różne możliwe konformacje cis-1,4-poliizoprenu w stanie krystalicznym widziane z boku wzdłuż dwóch, wzajemnie prostopadłych osi [17]



w pewnym zakresie składów. W przypadku izodimorfizmu (*isodimorphism*) lub izopolimorfizmu (*isopolymorphism*) występują, odpowiednio, dwie lub więcej struktury krystaliczne, zależnie od składu.

3. TERMINOLOGIA DOTYCZĄCA ASPEKTÓW MORFOLOGICZNYCH [9, 10]

3.1. Kryształ lamelarny [*lamellar crystal*]

Typ kryształu rozbudowanego w dwóch kierunkach (wzajemnie prostopadłych) i o stałej grubości.

Uwaga:

Kryształ lamelarny ma zwykle grubość rzędu 5—50 nm i może występować jako oddzielna jednostka lub w agregatach. Równoległe segmenty łańcucha przecinają płaszczyznę płytki pod kątem od 45° do 90°. Płytki mają często kształt piramidy (*pyramidal shape*) wynikający z różnic w domenach sfałdowanych. W konsekwencji tego, z morfologii lamelarnej można wyprowadzić różne płaszczyzny sfałdowań (*fold planes*) i powierzchnie sfałdowań (*fold surfaces*).

3.2. Kryształ listwowy [*lath crystal*]

Kryształ lamelarny rozbudowany głównie w jednej płaszczyźnie.

3.3. Agregat wielowarstwowy [*multilayer aggregate*]

Stos (*stack*) kryształów lamelarnych utworzony w wyniku spiralnego wzrostu jednej lub więcej dyslokacji śrubowych (*screw dislocation*).

Uwaga:

Przesunięcie osiowe odpowiadające pełnemu obrotowi śruby (wektor Burgersa — *Burgers vector*) jest zwykle równe grubości płytki.

3.4. Wielki okres identyczności [*long spacing*]

Średnia odległość między wielowarstwowym agregatem kryształów lamelarnych [*stacked lamellar crystals*].

Uwaga:

Wielki okres identyczności określa się zwykle metodą małokątowej dyfrakcji rentgenowskiej lub neutronowej.

3.5. Aksjalit [*axialite*]

Agregat wielowarstwowy stanowiący wachlarz kry-

ształów (*splaying out crystals*) lamelarnych wychodzących ze wspólnej krawędzi.

3.6. Dendryt [*dendrite*]

Morfologia obszaru krystalicznego w kształcie drzewa, wytworzona przez wzrost szkieletowy (*skeletal growth*).

3.7. Kryształ włóknisty [*fibrous crystal*]

Kryształ, którego wymiar w jednym kierunku jest znacznie większy niż w pozostałych dwu kierunkach.

Uwaga:

Kryształy włókniste mogą zawierać głównie wyprostowane łańcuchy równoległe do osi włókna; znane są jednak również makroskopowe włókna polimerowe zawierające kryształy ze sfałdowanymi łańcuchami.

3.8. Shish-kebab [*shish-kebab structure*]

Polikrystaliczna forma morfologiczna o podwójnej postaci (*double habit*), utworzona z kryształów włóknistych i wyrosłych na nich epitaksjalnie kryształów lamelarnych o segmentach równoległych do osi włókna.

3.9. Sferolit [*spherulite*]

Polikrystaliczna, w przybliżeniu kulista forma morfologiczna składająca się z kryształów listwowych, włóknistych lub lamelarnych, wychodzących ze wspólnego środka.

Uwaga:

Wypełnienie przestrzeni osiąga się poprzez rozgałęzienia i/lub ugięcia włókien lub lamel tworzących sferolit.

4. TERMINOLOGIA DOTYCZĄCA KONFORMACJI CZĄSTECZKOWEJ [*molecular conformation*] W KRYSTAŁACH POLIMEROWYCH [9, 10]

4.1. Częsteczka wiążąca [*tie molecule*]

Makrocząsteczka łącząca co najmniej dwa różne kryształy.

4.2. Segment [*stem*]

Sztywna, zakryształizowana część łańcucha polimerowego połączona z jego częścią giętką i/lub z końcami łańcucha.

4.3. Sfałdowanie łańcucha [*chain folding*]

Cecha konformacyjna, w zakresie której dwa równoległe segmenty należące do tego samego kryształu są połączone pętlą (*loop*).

4.4. Fałda [fold]

Pętla łącząca dwa różne segmenty w sfałdowanym łańcuchu.

4.5. Płaszczyzna sfałdowania [fold plane]

Płaszczyzna krystalograficzna wyznaczona przez dużą liczbę segmentów połączonych fałdami łańcucha.

4.6. Powierzchnia sfałdowania [fold surface]

Powierzchnia w przybliżeniu styczna do fałd.

4.7. Obszar sfałdowania [fold domain]

Część kryształu polimerowego, w którym płaszczyzny sfałdowania wykazują tę samą orientację.

Uwaga:

Obszar sfałdowania stanowią często fragmenty kryształów lamelarnych.

4.8. Model regularnego powrotu [adjacent re-entry model]

Model krystaliczności, w którym fałdy łańcucha regularnie łączą sąsiadujące segmenty.

4.9. Model nieregularnego powrotu (model centrali telefonicznej) [switchboard model]

Model krystaliczności, w którym skryształizowane fragmenty makrocząsteczki należą do tego samego kryształu, zaś segmenty połączone są fałdami w sposób przypadkowy.

4.10. Model micelarno-frędzlowy (fringed-micelle model)

Model krystaliczności, w którym zakryształizowane fragmenty makrocząsteczki należą przeważnie do różnych kryształów.

4.11. Kryształ ze sfałdowanymi łańcuchami [folded-chain crystal]

Kryształ polimerowy składający się przeważnie z łańcuchów, które wielokrotnie przechodzą przez kryształ, fałdując się przy wyjściu na powierzchnię zewnętrzną.

Uwaga:

Zakłada się regularny lub prawie regularny powrót łańcucha do kryształu (adjacent, or near-adjacent re-entry — p. 4.8).

4.12. Kryształ z równoległymi łańcuchami [parallel-chain crystal]

Typ kryształu, w którym segmenty ułożone są równolegle, choć mogą różnić się zwrotem.

4.13. Kryształ z wyprostowanymi łańcuchami [extended-chain crystal]

Kryształ polimerowy, w którym łańcuchy znajdują się zasadniczo w konformacji całkowicie wyprostowanej.

4.14. Kryształ globularny [globular-chain crystal]

Typ kryształu złożony z makrocząsteczek o konformacjach globularnych.

Uwaga:

Kryształy globularne występują na ogół w białkach globularnych.

5. TERMINOLOGIA DOTYCZĄCA KINETYKI KRYSTALIZACJI [10, 11]

5.1. Nukleacja (zarodkowanie) [nucleation]

Tworzenie najmniejszego zarodka krystalicznego, którego wzrost jest uprzywilejowany termodynamicznie.

Uwaga:

Rozróżnia się nukleację pierwotną (primary nucleation) i nukleację wtórną (secondary nucleation). Nukleacja pierwotna może być jednorodna (homogeniczna) (homogeneous nucleation) lub niejednorodna (heterogeniczna) (heterogeneous nucleation). Jeżeli nukleacja heterogeniczna jest inicjowana przez zarodki o takim samym składzie jak krystalizujący polimer, to mamy do czynienia z samonukleacją (self-nucleation). Nukleacja wtórna zwana jest również nukleacją powierzchniową (surface nucleation).

5.2. Nukleacja molekularna (cząsteczkowa) [molecular nucleation]

Kryształizacja pierwotna małej części makrocząsteczki, po której dalsza kryształizacja jest uprzywilejowana termodynamicznie.

Uwaga:

Nukleacja molekularna może doprowadzić do utworzenia nowego kryształu lub wzrostu wymiarów kryształu utworzonego uprzednio.

5.3. Równanie Avramiego [Avrami equation]

Równanie opisujące kinetykę kryształizacji.

Uwagi:

1. Równanie Avramiego ma postać:

$$1 - \Phi_c = \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

gdzie Φ_c oznacza ułamek objętościowy fazy krystalicznej utworzonej w czasie t w stałej temperaturze, a K i n oznaczają odpowiednie parametry.

2. Parametr K w równaniu (6) zależy od temperatury.

3. W pierwotnej teorii parametr n w równaniu (6) był liczbą całkowitą przybierającą wartość od 1 do 4, zależną wyłącznie od typu statystycznego modelu kryształizacji. W praktyce często traktuje się n jako parametr empiryczny i dopuszcza niecałkowite wartości n .

5.4. Kryształizacja pierwotna [primary crystallization]

Pierwszy etap kryształizacji, który kończy się, gdy większość sferolitów styka się ze sobą.

Uwaga:

W warunkach kryształizacji izotermicznej (isothermal crystallization), kryształizację pierwotną często opisuje się równaniem Avramiego.

5.5. Kryształizacja wtórna [secondary crystallization]

Kryształizacja następująca po kryształizacji pierwotnej, przebiegająca zazwyczaj z mniejszą szybkością.

5.6. Reorganizacja (przebudowa) struktury [reorganization]

Proces molekularny, w którym: (i) amorficzne lub słabo uporządkowane obszary polimeru zostają włączone do kryształu, (ii) następuje zmiana z utworzeniem bardziej stabilnej struktury, albo (iii) zmniejsza się udział defektów w kryształach.

Uwagi:

1. Proces reorganizacji może obejmować kryształizację wtórną.

2. Reorganizacja może być wynikiem wygrzewania.

3. Procesy (i) i (iii) można także nazwać procesami doskonalenia kryształów (crystal perfection).

5.7. Rekrystalizacja [recrystallization]

Proces reorganizacji zachodzący poprzez częściowe to-
pnienie materiału.

Uwaga:

Rekrystalizacja może prowadzić do wzrostu stopnia
kryształiczności, wzrostu doskonałości kryształu, lub
wzrostu obu tych wskaźników.

5.8. Segregacja [segregation]

Odrzucenie z rosnących kryształów frakcji makrocza-
steczek i/lub zanieczyszczeń krystalizującej mieszaniny.

Uwaga:

Odrzucone makrocząsteczki mają zwykle nieodpo-
wiednią względną masę cząsteczkową albo różnią się bu-
dową lub konfiguracją (rozgałęzieniami, taktycznością
itp.).

LITERATURA

1. "Basic Definitions of Terms Relating to Polymers —
1974", *Pure Appl. Chem.* 1974, **40**, 477. (Polskie
tłumaczenie: *Polimery* 1986, **30**, 176).

2. "Definitions of Terms Relating to Individual Mac-
romolecules, Their Assemblies and Dilute Polymer
Solutions (Recommendations 1988)", *Pure Appl.*
Chem. 1989, **61**, 211. (Polskie tłumaczenie: *Polimery*
1989, **34**, 127, 176, 224).

3. "International Tables for X-ray Crystallography",
The International Union of Crystallography, Ky-
noch Press, Birmingham, U. K., t. 1, 1969.

4. Tadokoro H.: "Structure of Crystalline Polymers",
Wiley-Interscience, Nowy Jork 1969.

5. Stereochemical Definitions and Notations Relating
to Polymers (Recommendations 1980)", *Pure Appl.*
Chem. 1981, **53**, 733. (Polskie tłumaczenie: *Polimery*
1986, **31**, 213).

6. Bunn C. W.: *Proc. Royal Soc. London* 1942, **A 180**, 67;
Huggins M. L.: *J. Chem. Phys.* 1945, **13**, 37; Pauling
L., Corey R. B., Branson H. R.: *Proc. Natl. Acad. Sci.*
USA 1957, **37**, 205; Natta G., Corradini P.: *Nuovo Ci-*
mento, Suppl. 1960, **15**, 9.

7. Corradini P.: "Chain Conformation and Crystal-
linity" w: "Stereochemistry of Macromolecules"
(red. A. Ketley), t. 3, 1-60, Marcel Dekker, Nowy
Jork 1968.

8. Miller R. L.: "Crystallographic Data for Various Po-
lymers" w: "Polymer Handbook", II. wyd., III-1
(red. J. Brandrup i E. H. Immergut), Wiley-Inter-
science, Nowy Jork 1975.

9. Wunderlich B.: "Macromolecular Physics", t. 1, Aca-
demic Press, Nowy Jork 1973.

10. Geil P. H.: "Polymer Single Crystals", Interscience,
Nowy Jork 1963.

11. Wunderlich B.: "Macromolecular Physics", t. 2, Aca-
demic Press, Nowy Jork 1976.

12. Natta G., Corradini P.: *Nuovo Cimento, Suppl.* 1960,
15, 40.

13. Natta G., Corradini P., Bassi I. W.: *Nuovo Cimento,*
Suppl. 1960, **15**, 68.

14. Takahashi Y., Tadokoro H.: *Macromolecules* 1983, **16**,
1880.

15. Bunn C. W., Peiser H. S.: *Nature* 1947, **159**, 161.

16. Natta G., Bassi I. W., Allegra G.: *Atti Acad. Naz. Lin-*
cei Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. Sci. Nat. 1961, **31**, 350.

17. Corradini P.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp. Ed.* 1975, **51**,
1.

18. Allegra G., Bassi I. W.: *Adv. Polym. Sci.* 1969, **6**, 549.

19. Tanaka A., Hozumi Y., Hatada K., Endo S., Fujishige
R.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1964, **2**, 181.

20. Turner Jones A.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1965, **3**,
591.

21. Natta G., Corradini P., Sianesi D., Morero D.: *J. Po-*
lym. Sci. 1961, **51**, 527.

22. Natta G., Allegra G., Bassi I. W., Carlini C., Chiellini
E., Montagnoli G.: *Macromolecules* 1969, **2**, 311.

SKOROWIDZ TERMINÓW ANGIELSKICH

adjacent re-entry model	4.8.
aggregate, multilayer	3.3.
amorphous phase	1.3.
array	1.9.
Avrami equation	5.3.
axialite	3.5.
Burgers vector	3.3.
calorimetry	1.3. (ii)
chain axis, 2.1.	1.6.
chain folding	4.3.
chain-orientational disorder	2.10.2.
class of helix	2.8.
configurational disorder	2.10.3.
conformation, local	1.8.
conformation, molecular	1.7.4.
conformational disorder	2.10.4.
conformational repeating unit	2.3.
constitutional unit	1.8.
copolymer isomorphism	2.10.5.
crystal	1.4.
crystalline phase	1.3.
crystalline polymer	1.2.
crystallinity	1.1.
crystallite	1.5.
crystallization, isothermal	5.4.
kinetics of	5.
primary	5.4.
secondary	5.5.
crystal perfection	5.6.
degree of crystallinity	1.3.
dendrite	3.6.
density measurements	1.3. (iii)
disorder	2.10.
chain-orientational	2.10.2.
configurational	2.10.3.
conformational	2.10.4.
structural	2.10.
double habit	3.8.
effective unit cell	1.6.

equivalence postulate	2.5.	spherulite	3.9.
extended-chain crystal	4.13.	splaying	3.5.
fibrous crystal	3.7.	splaying out crystals	3.5.
fold	4.4.	stack	3.3.
fold domain	4.7.	stacked lameller crystals	3.4.
fold plane, 3.1.	4.5.	stem	1.7., 4.2.
fold surface, 3.1.	4.6.	structural disorder	2.10.
folded-chain crystal	4.11.	surface nucleation	5.1.
fringed-micelle model	4.10.	switchboard model	4.9.
geometrical equivalence	2.4.	symmetry elements	2.9.
globular-chain crystal	4.14.	tie molecule	4.1.
growth, skeletal	3.6.	twinned crystals	1.4.
helix	2.6.	two-phase model	1.3.
helix class	2.8.	unit, constitutional	1.8.
helix residue	2.7.	unit cell	1.6.
heterogeneous nucleation	5.1.	X-ray diffraction	1.3. (i)
homogeneous nucleation	5.1.		
homopolymer isomorphism	2.10.5.		
identity period	2.2.	SKOROWIDZ TERMINÓW POLSKICH	
infra-red spectroscopy	1.3. (iv)		
isodimorphism	2.10.5.	agregat wielowarstwowy	3.3.
isomorphism	2.10.5.	kryształów lamelarnych	3.4.
isomorphous anticlinal chains	2.10.2.	aksjalit	3.5.
isopolymorphism	2.10.5.	amorficzna faza	1.3.
isothermal crystallization	5.4.	amorficzny polimer	1.3.
lamellar crystal	3.1.	Avramiego równanie	5.3.
lath crystal	3.2.	Burgersa wektor	3.3.
lattice distortion	2.10.1.	cząsteczka wiążąca	4.1.
line repetition groups	2.9.	dendryt	3.6.
local conformation	1.8.	długość powtarzalna (łańcucha)	2.2.
long spacing	3.4.	domena fałd	4.7.
loop	4.3.	doskonałość kryształu	5.6.
macroconformation	1.7.	dyfrakcja rentgenowska	1.3. (i), 3.4.
macromolecular isomorphism	2.10.5.	dyslokacja śrubowa	3.3.
mesophase structure	1.2.	elementy symetrii	2.9.
microconformation	1.8.	fałda	4.4.
molecular conformation	1.7.4.	faza amorficzna (bezpostaciowa)	1.3.
molecular nucleation	5.2.	faza krystaliczna	1.3.
morphology	3.	gęstość, pomiary	1.3. (iii)
multilayer aggregate	3.3.	grupy symetrii, liniowe	2.9.
nucleation	5.1.	helikalna struktura, klasa	2.8.
parallel-chain crystal	4.12.	helisa	2.6.
polymer crystal	1.4.	helisy reszta	2.7.
primary crystallization	5.4.	izodimorfizm	2.10.5.
primary nucleation	5.1.	izomorfizm	2.10.5.
primitive unit cell	1.6.	homopolimerowy	2.10.5.
pyramidal shape	3.1.	kopolimerowy	2.10.5.
recrystallization	5.7.	wielkocząsteczkowy	2.10.5.
reorganization	5.6.	izopolimorfizm	2.10.5.
repeating distance	2.2.	jednostka konformacyjna powtarzalna	2.3.
screw dislocation	3.3.	jednostka konstytucyjna	1.8.
secondary crystallization	5.5.	kalorymetria	1.3. (ii)
secondary nucleation	5.1.	kinetyka krystalizacji	5.
segregation	5.8.	klasa helisy	2.8.
self-nucleation	5.1.	komórka elementarna	1.6.
shish-kebab structure	3.8.	efektywna	1.6.
single crystal	1.4.	prosta	1.6.
skeletal growth	3.6.	konformacja cząsteczkowa	1.7., 4.
spacing, long	3.4.	konformacja lokalna	1.8.

konformacyjna jednostka powtarzalna	2.3.	okres identyczności (łańcucha)	2.2.
krystaliczna faza	1.3.	wielki	3.4.
krystaliczności stopień	1.3.	oś łańcucha	2.1., 1.6.
krystaliczność	1.1.	pętla	4.3.
krystaliczny polimer	1.2.	piramidy kształt	3.1.
krystalit	1.5.	płaszczyna sfaldowania	4.5.
krystalizacja	5.4.	polimer amorficzny	1.3.
izotermiczna	5.4.	polimer krystaliczny	1.2.
pierwotna	5.4.	postać podwójna	3.8.
wtórna	5.5.	postulat równoważności	2.5.
krystalizacji kinetyka	5.	powierzchnia sfaldowania	4.6.
kryształ	1.4.	przebudowa struktury	5.6.
globularny	4.14.	rekrytalizacja	5.7.
lamelarny	3.1.	rentgenowska dyfrakcja	1.3. (i)
listwowy	3.2.	reorganizacja struktury	5.6.
polimerowy	1.4.	reszta helisy	2.7.
włóknisty	3.7.	równanie Avramiego	5.3.
zbliżniaczony	1.4.	równoważności postulat	2.5.
ze sfaldowanymi łańcuchami	4.11.	równoważność geometryczna	2.4.
z równoległymi łańcuchami	4.12.	samozarodkowanie	5.1.
z wyprostowanymi łańcuchami	4.13.	segment	1.7., 4.2.
liniowe grupy symetrii	2.9.	segregacja	5.8.
łańcuch izomorficzny o orientacji "góra—dół"	2.10.2.	sfaldowana płaszczyna	4.5.
łańcuch sfaldowany	4.3.	sfaldowana powierzchnia	4.6.
makrocząsteczka wiążąca	4.1.	sfaldowanie łańcuchów	4.3.
makrokonformacja	1.7.	sferolit	3.9.
mikrokonformacja	1.8.	shish-kebab	3.8.
model centrali telefonicznej	4.9.	sieć krystaliczna, zniekształcenie	2.10.1.
model dwufazowy	1.3.	spektroskopia w podczerwieni	1.3. (iv)
model micelarno—frędzlowy	4.10.	stopień krystaliczności	1.3.
model nieregularnego powrotu	4.9.	stos	3.3.
model regularnego powrotu	4.8.	struktura helikalna	2.8.
monokryształ	1.4.	struktura mezofazowa	1.2.
morfologia	3.	struktura typu shish-kebab	3.8.
nieuporządkowanie struktury	2.10.	symetrii elementy	2.9.
konfiguracyjne	2.10.3.	szereg	2.9.
konformacyjne	2.10.4.	wachlarz kryształów	5.3.
orientacyjne	2.10.2.	wektor Burgersa	3.3.
nukleacja	5.1.	wiąząca cząsteczka	4.1.
heterogeniczna	5.1.	wielowarstwowy agregat	3.3.
homogeniczna	5.1.	zarodkowanie, <i>patrz</i> nukleacja	5.1.
jednorodna	5.1.	zbliżniaczenie kryształów	1.4.
molekularna	5.2.	zniekształcenie sieci	2.10.1.
niejednorodna	5.1.		
pierwotna	5.1.		
powierzchniowa	5.1.		
wtórna	5.1.		
obszar sfaldowania	4.7.		

Przetłumaczył i opracował:

Andrzej Ziabicki

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Warszawa

Od Redakcji

Uprzejmie informujemy, że następny podwójny zeszyt „Polimerów” nr 4–5/93 będzie w całości poświęcony tematyce tworzyw epoksydowych.