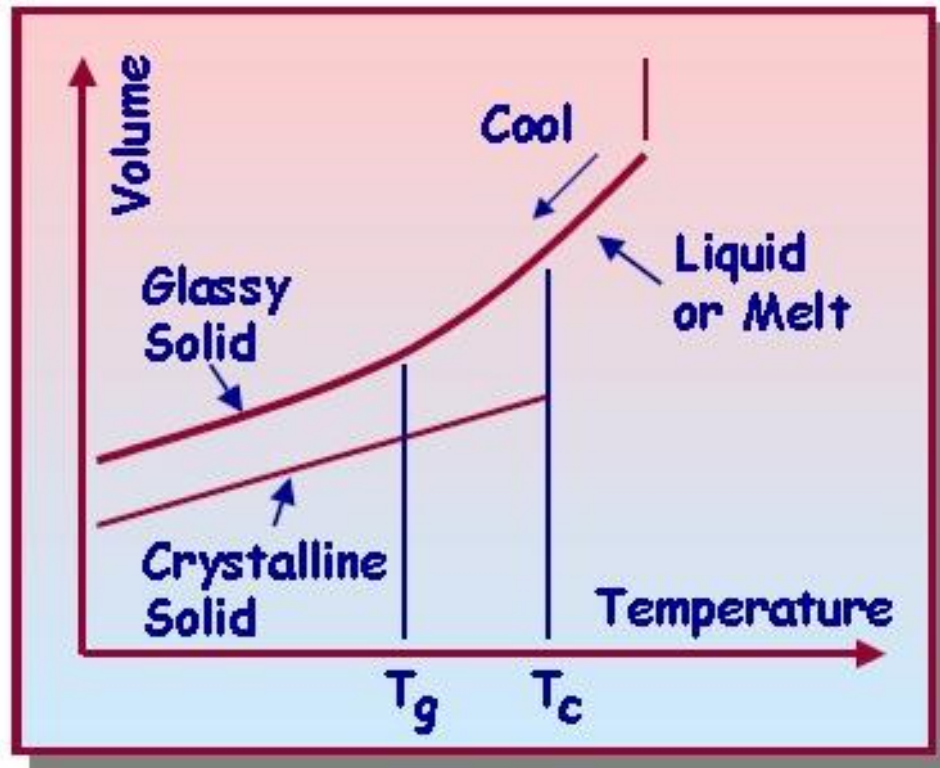


Κρυστάλλωση πολυμερών
I. Δομή



Factors affecting crystallinity :

- 1) length of chain
- 2) branching
- 3) tacticity
- 4) plasticizers

Crystallinity in Polymers

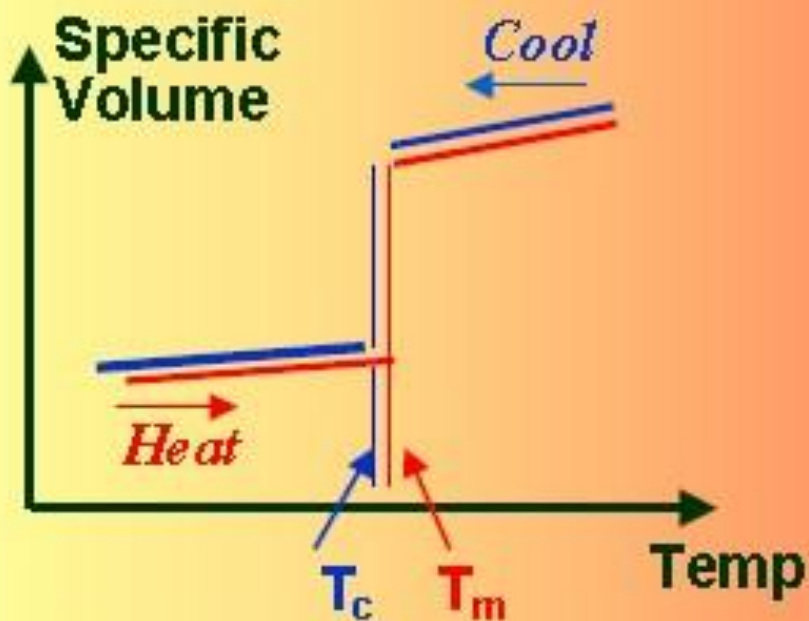
• CRYSTALLINE MATERIALS

- *Either crystalline (~100 %, neglecting defects) or amorphous at a particular temperature*
- *Melt at a sharp, well-defined temperature*

• CRYSTALLIZABLE POLYMERS

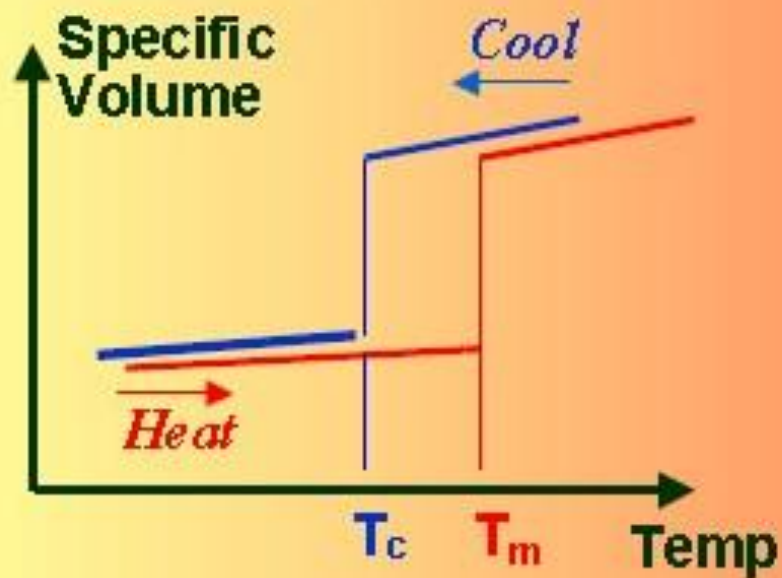
- *Never 100% Crystalline*
- *Melt over a Range of Temperatures*

SMALL MOLECULES

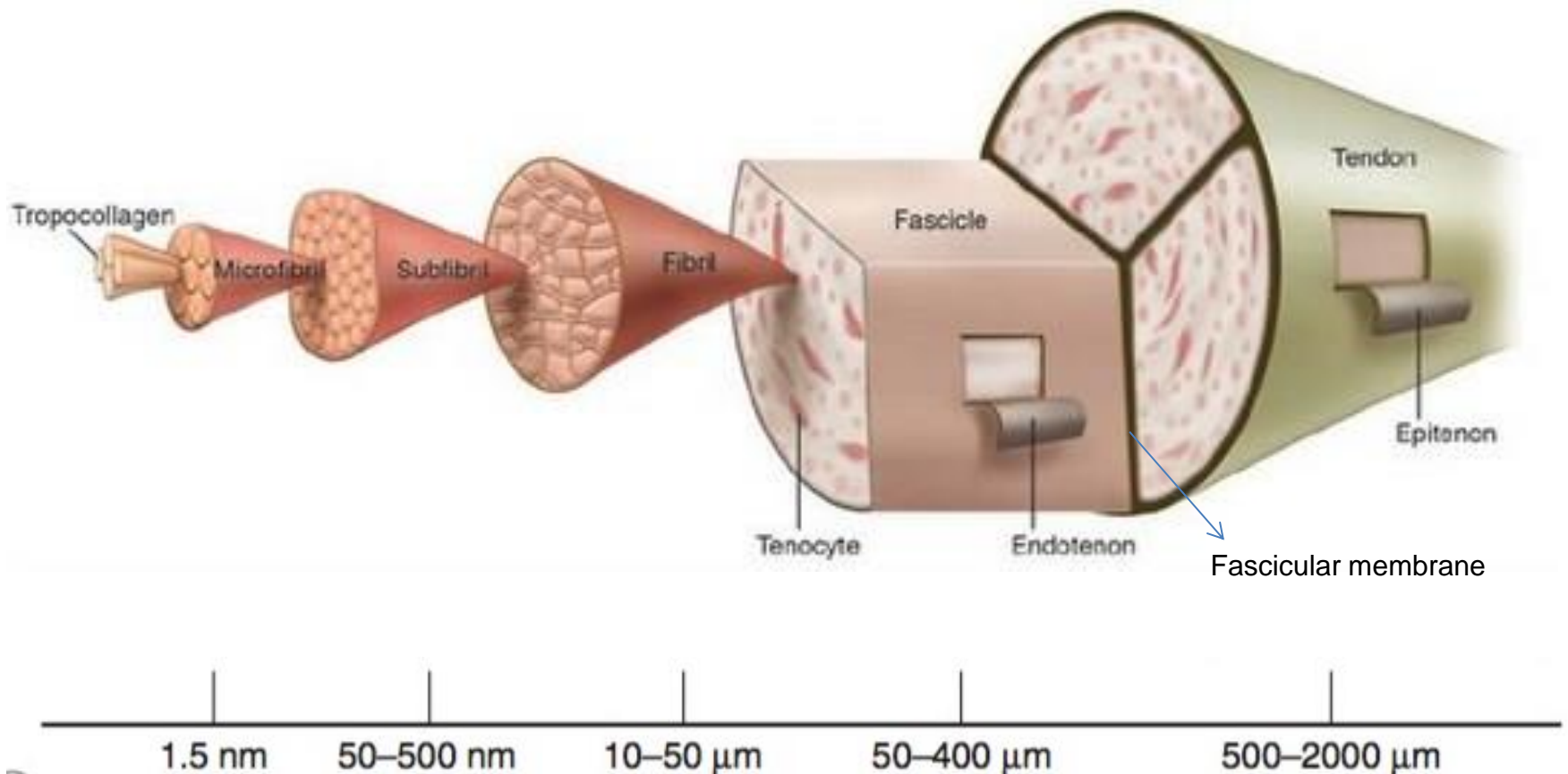


What is undercooling ?

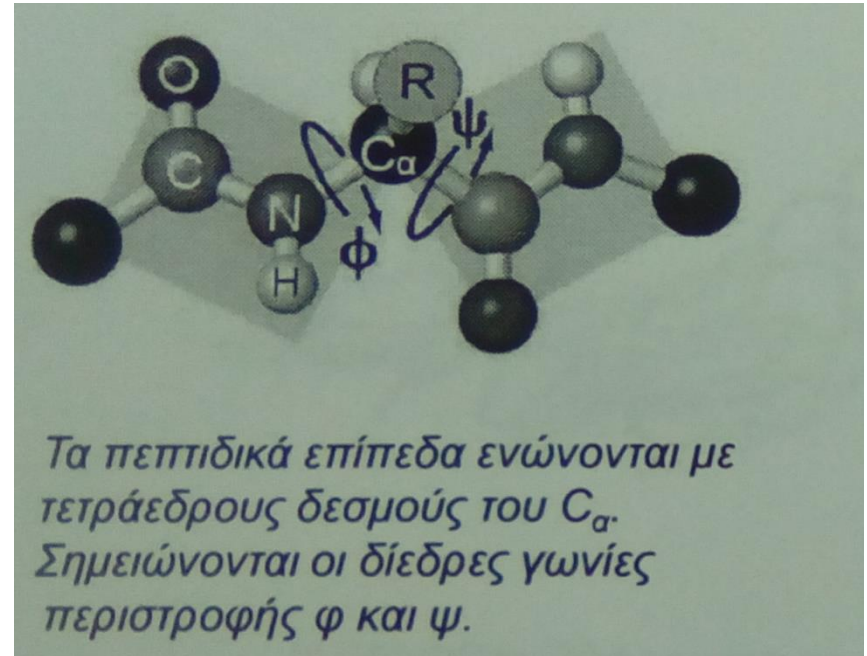
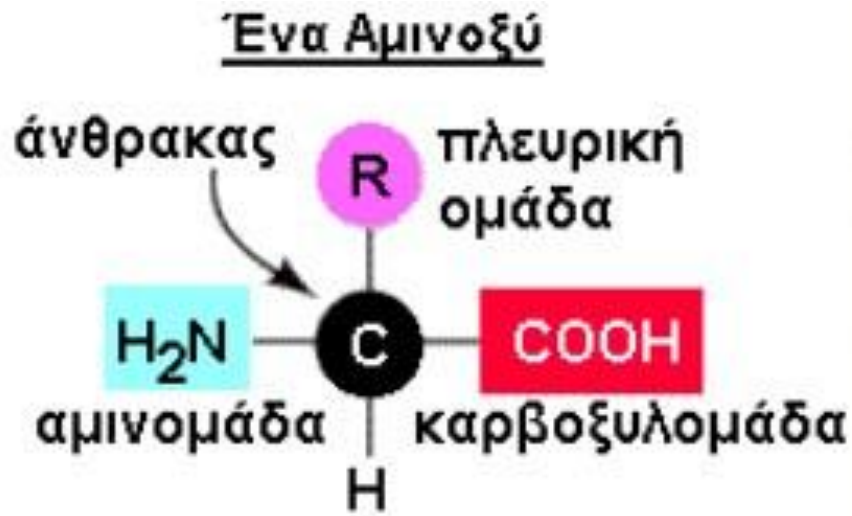
POLYMERS



Τα 6 επίπεδα οργάνωσης του τένοντα



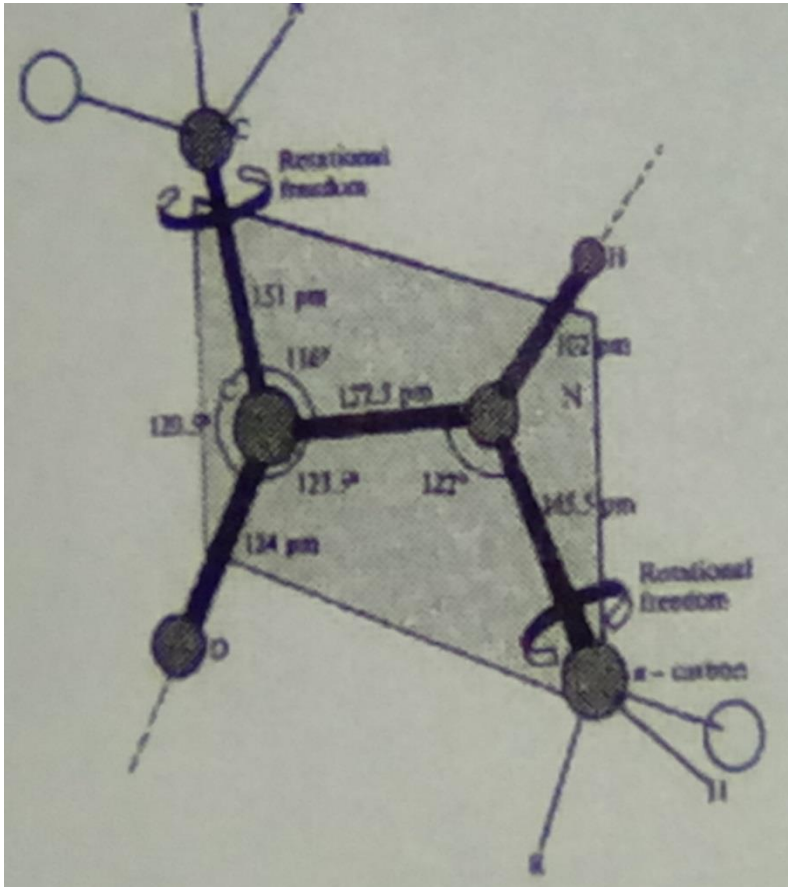
Ο ΠΕΠΤΙΔΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ



Ομοιοπολικός δεσμός που οδηγεί στην δημιουργία διπεπτιδίου

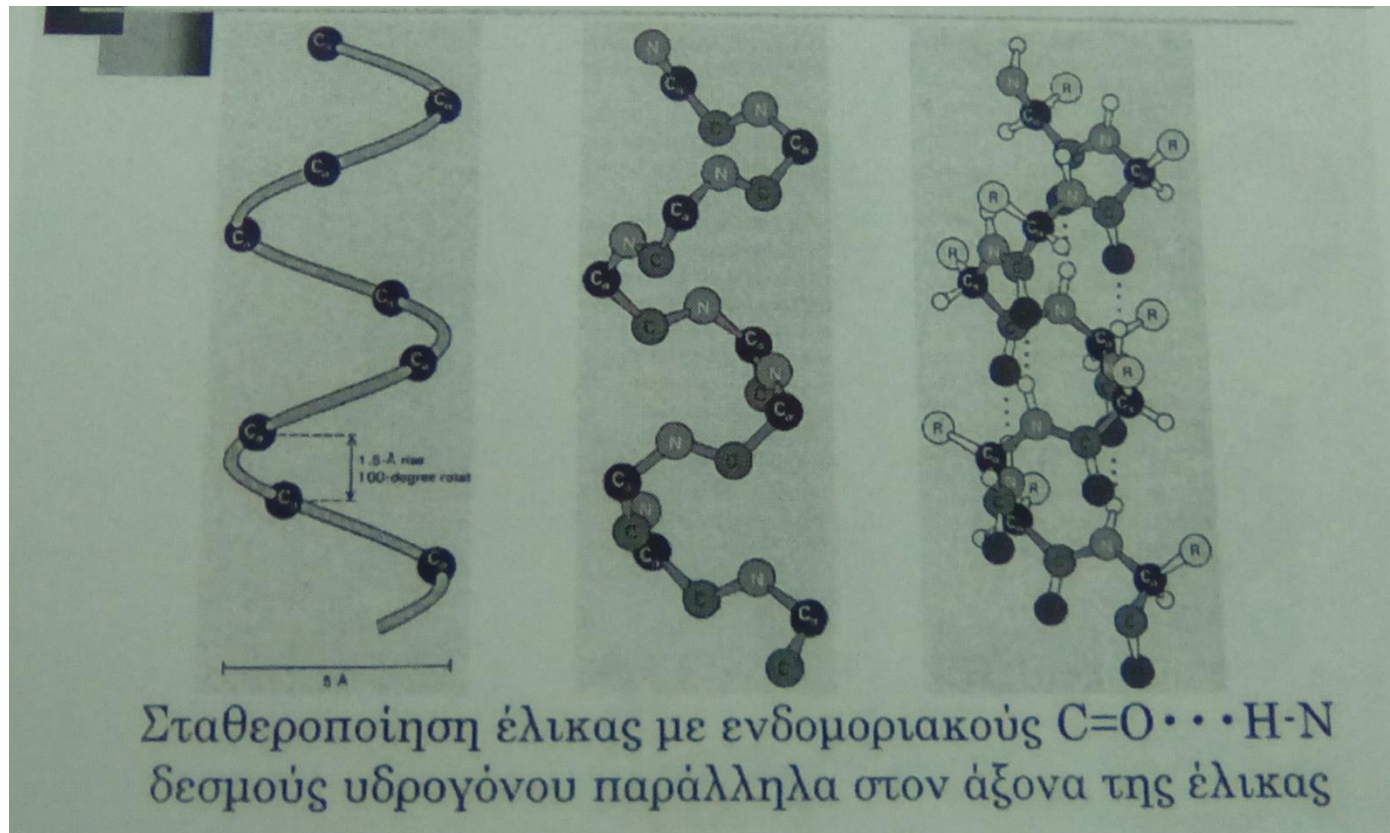
Δομή πρωτεϊνών-επίπεδα οργάνωσης

Πρωτοταγής δομή (αμινοξέα)



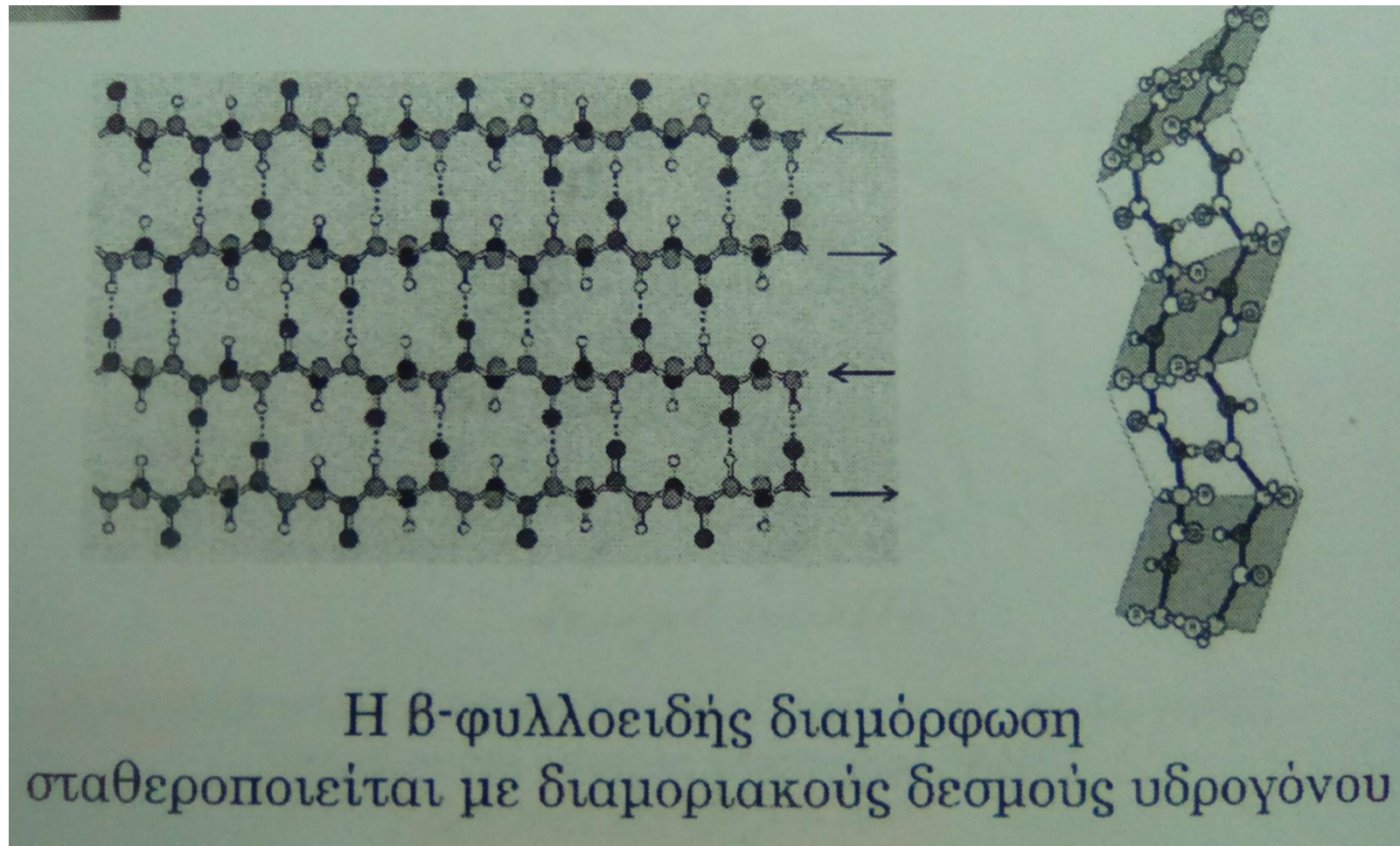
Πρόκειται για την αλληλουχία των αμινοξέων στην πολυπεπτιδική αλυσίδα.

Δευτεροταγής δομή-α ελικοειδής

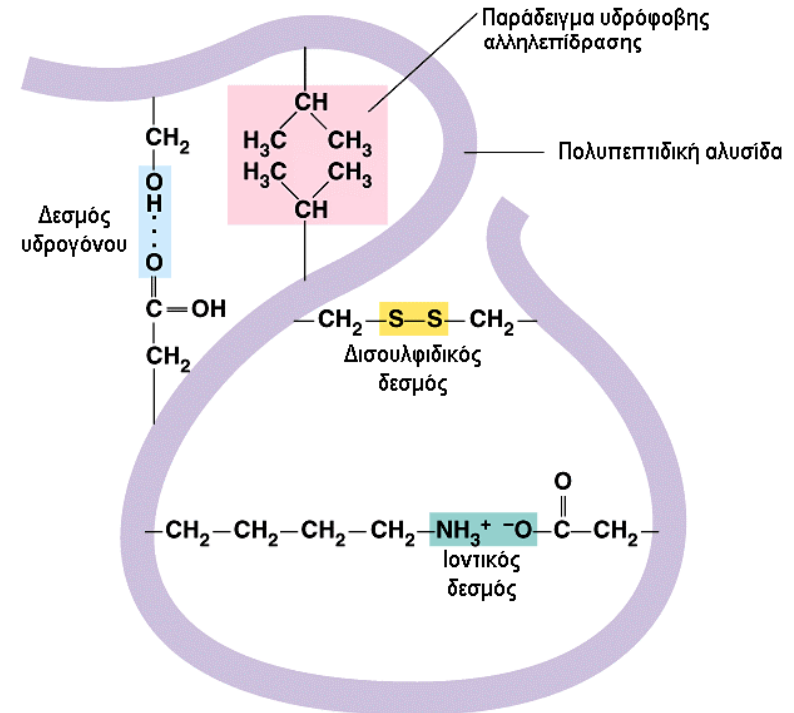
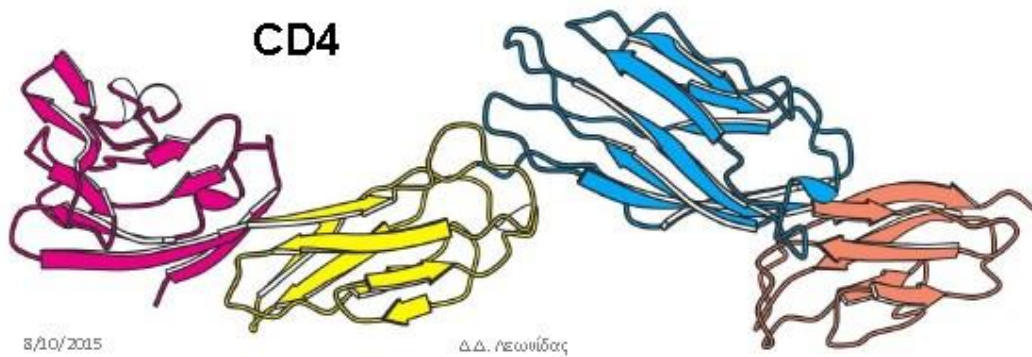


Οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες δεν είναι ευθείες αλλά συσπειρώνονται κατά συγκεκριμένο τρόπο και αποκτούν μια ειδική τρισδιάστατη δομή. Συνήθως, η συσπείρωση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας δημιουργεί μια **ελικοειδή μορφή** ή **πτυχωτή μορφή**.

Δευτεροταγής Δομή-β φυλλοειδής



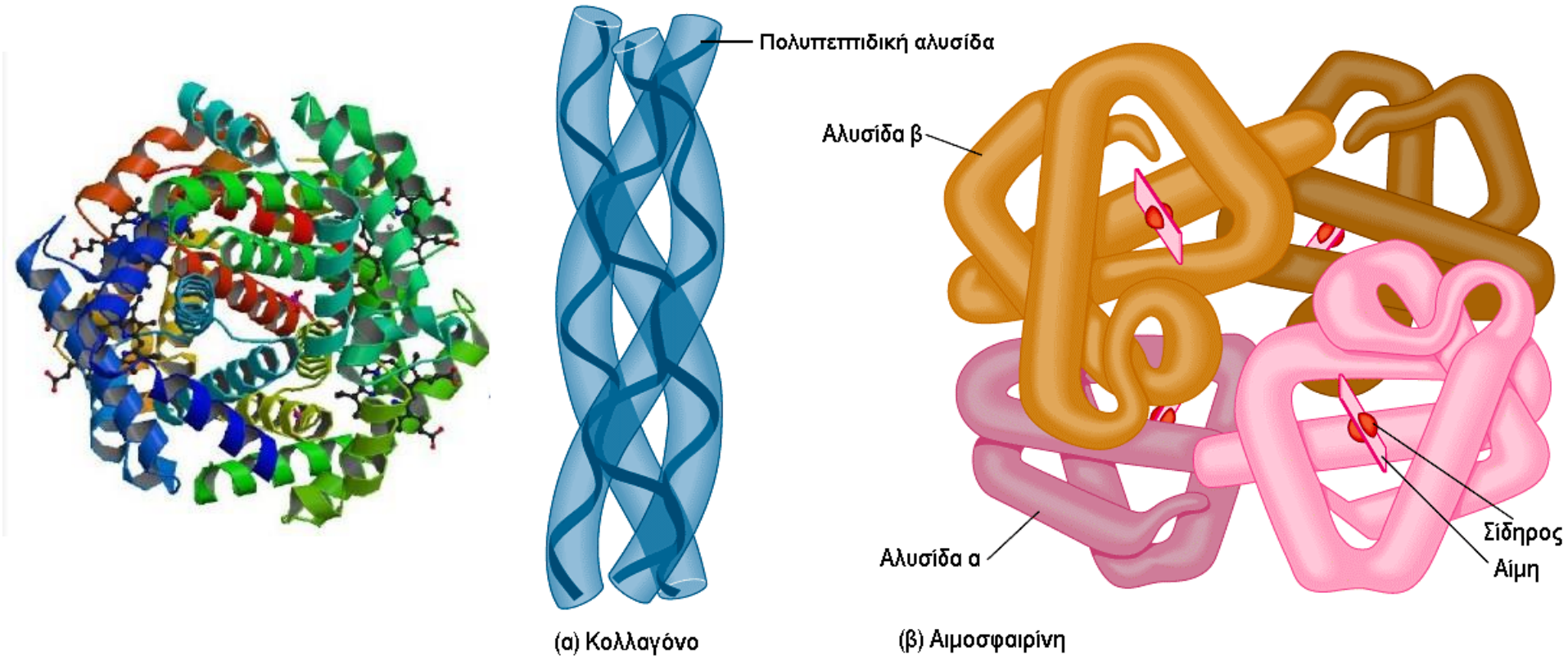
Τριτοταγής δομή



Η τριτοταγής δομή είναι αποτέλεσμα της τελικής αναδίπλωσης της πολυπεπτιδικής αλυσίδας στο χώρο.

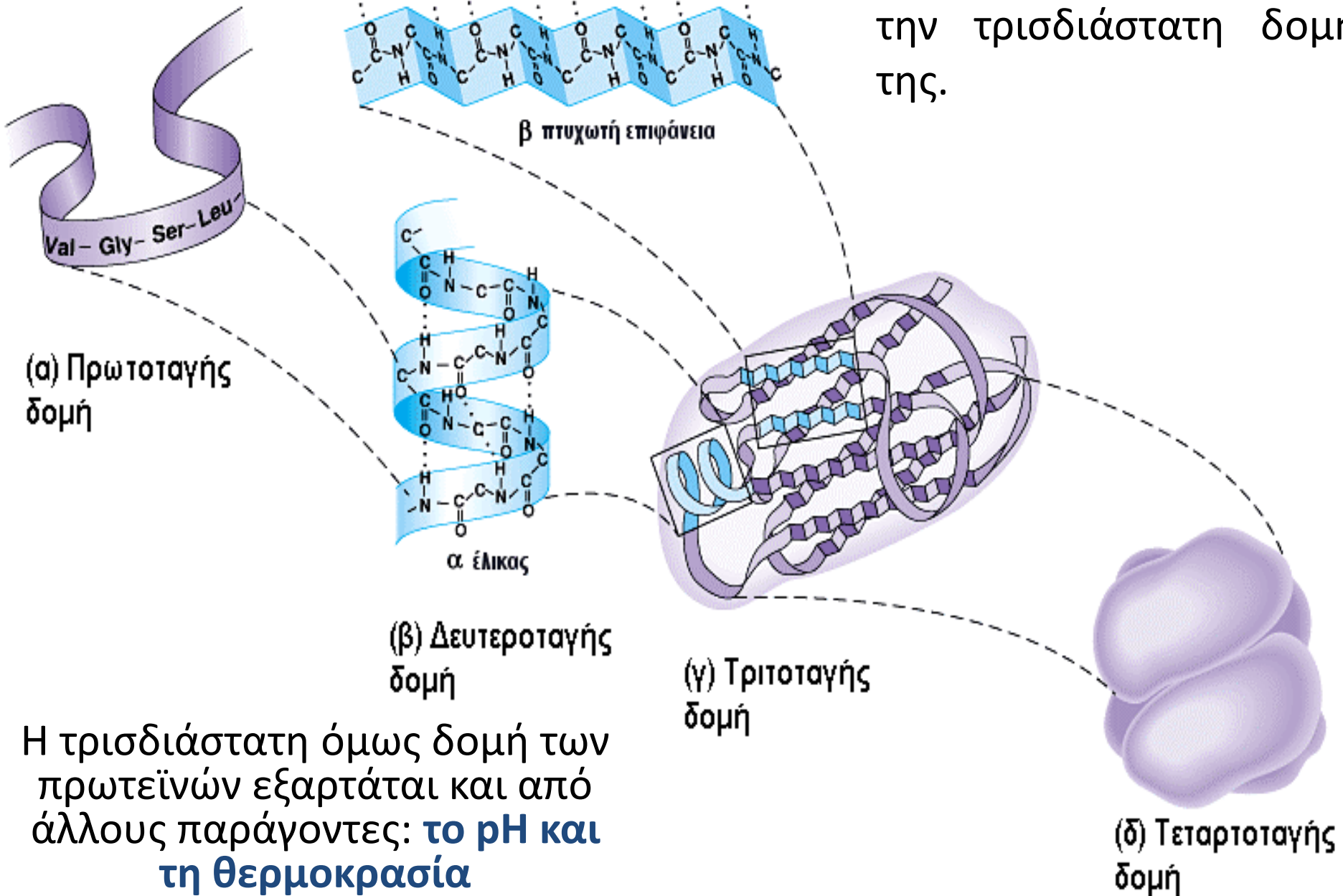
Δεσμοί που υπάρχουν στην τριτοταγή δομή μιας πρωτεΐνης

Τεταρτοταγής δομή



Οι πρωτεΐνες που αποτελούνται από δυο ή περισσότερες πολυπεπτιδικές αλυσίδες έχουν και τεταρτοταγή δομή. Η δομή αυτή περιγράφει τη συναρμολόγηση στο χώρο των αλυσίδων.

Η πρωτοταγής δομή μιας πρωτεΐνης καθορίζει και την τρισδιάστατη δομή της.

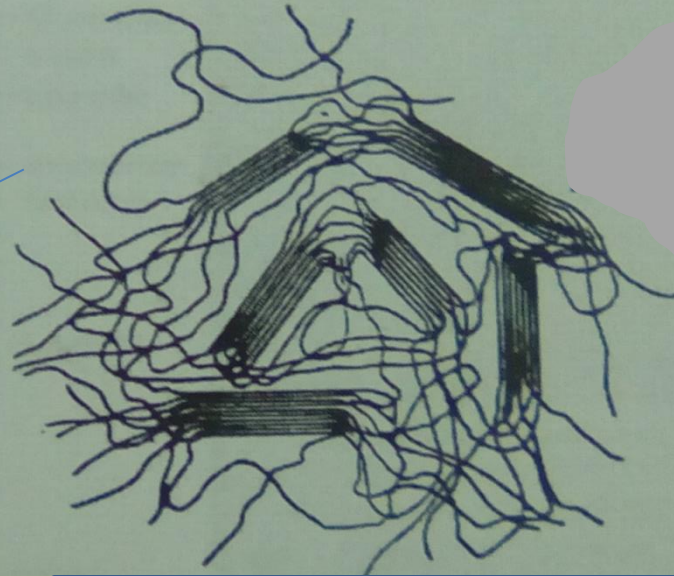


Η τρισδιάστατη όμως δομή των πρωτεϊνών εξαρτάται και από άλλους παράγοντες: **το pH και τη θερμοκρασία**

Ποια η δομή των αλυσίδων στα ημικρυσταλλικά πολυμερή;

- Παλιά άποψη

Αν ισχυε το μοντελο αυτο
θα ειχα γκαουσιανες
αλυσιδες με $\langle R_g \rangle \sim N^{1/2}$



Fringed micelle model

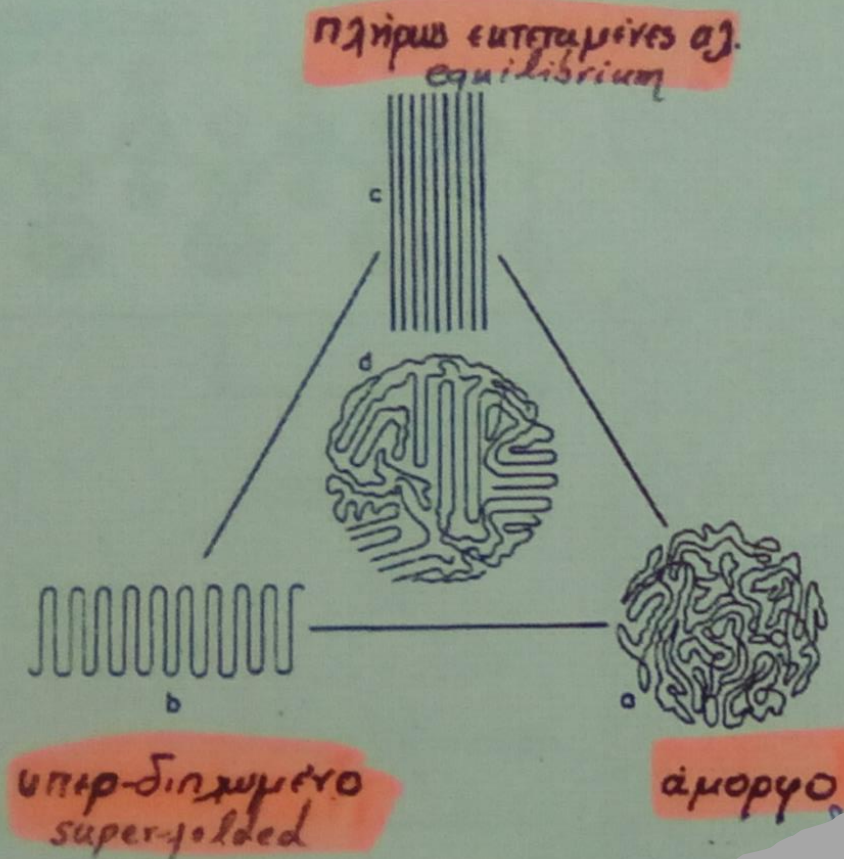
Όμως από πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες
(small-angle neutron scattering, SANS)

βρέθηκε ότι $\langle R_g \rangle \sim N^{0.1}$

→ αλυσίδες «υπερ-κουβάρια»

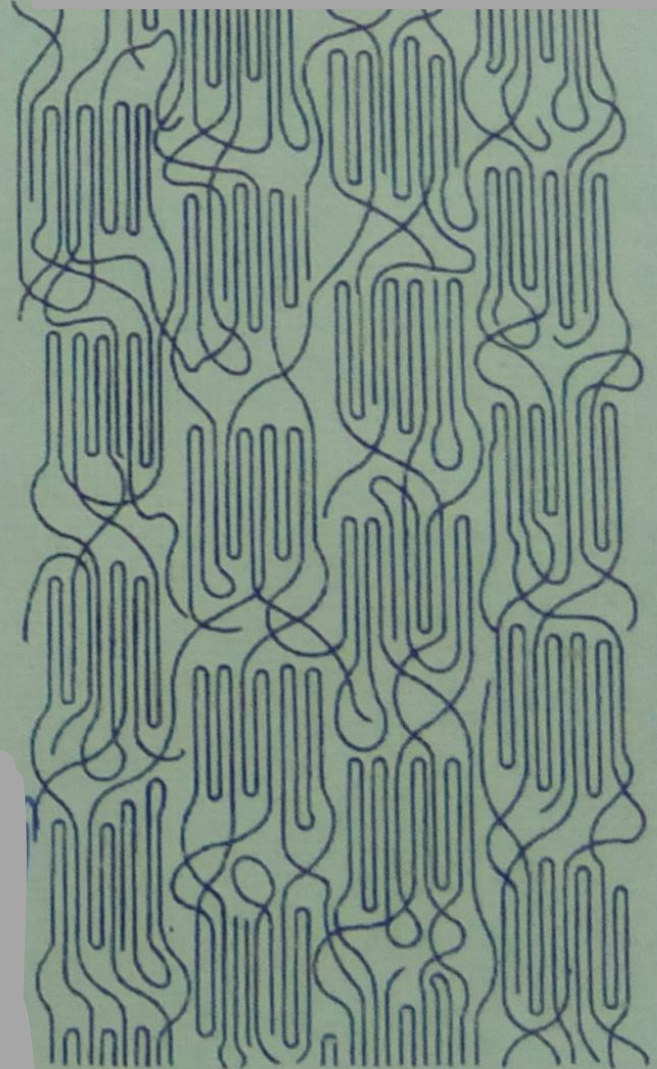
• Νέα άποψη – αναδιπλούμενες αλυσίδες

Flory Switchboard Model



Άμορφα πολυμερη : $\langle R_g \rangle \sim N$

Κρυσταλλικά πολυμερη : $\langle R_g \rangle \sim N^{0,1}$
(πολυ μικροτερη αυξηση)



Η διαμόρφωση των αλυσίδων-το επιχείρημα της πυκνότητας

1. Μόνο «τυχαίες» διαμορφώσεις μεταξύ δυο L_c

αμορφη περιοχή $\frac{\rho_a}{\rho_c} = \frac{N_a}{N_c} = \frac{L_a - L_c}{L_c}$

κρυσταλλικη περιοχή

Για PE: $\frac{\rho_a}{\rho_c} \approx 5!$

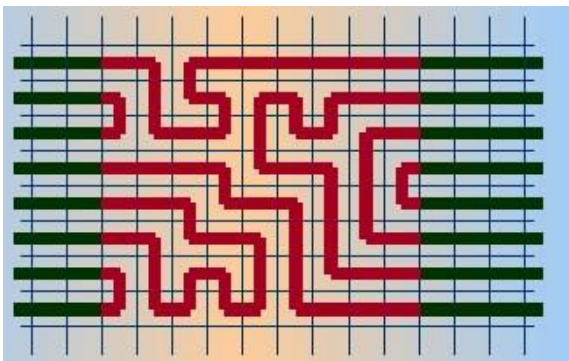
ΑΤΟΠΟ
αρα δεν μπορω να εχω τοσες αναδιπλωσεις

2. «Τυχαίες» διαμορφώσεις μεταξύ δυο L_c αλλά και «σφιχτές» αναδιπλώσεις

$\frac{\rho_a}{\rho_c} = \frac{N_a}{N_c} = \frac{L}{c \cdot l} (1 - f_{s.av.})$

$\frac{\rho_a}{\rho_c} = 0.85 \rightarrow f_{s.av.} = 80\%$

Το 80% γυριζει προς τα ΠΙΣΩ



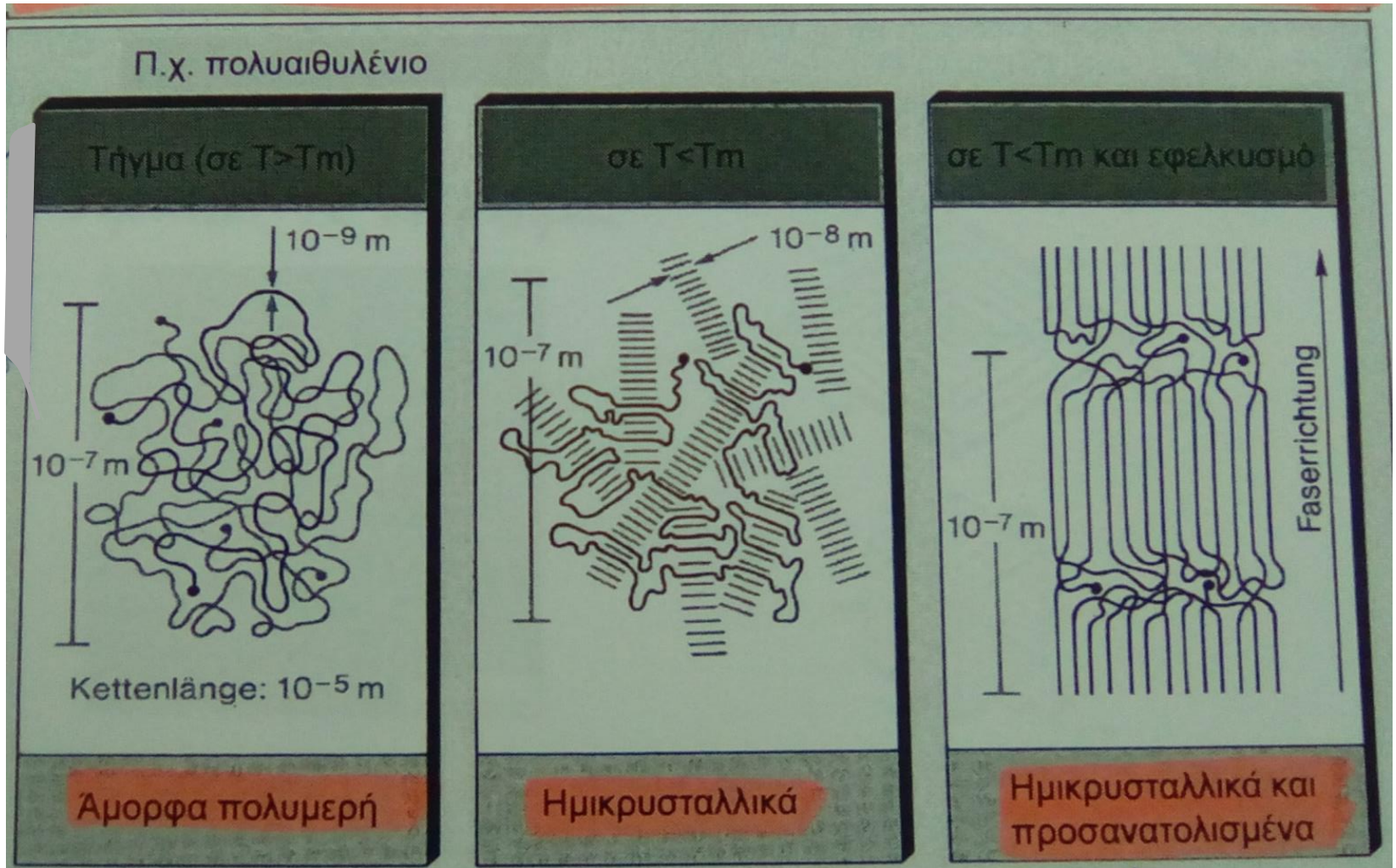
Regular Folding Chain
(Adjacent Re-entry)

+

Irregular Chain Folding
(Random Re-entry)

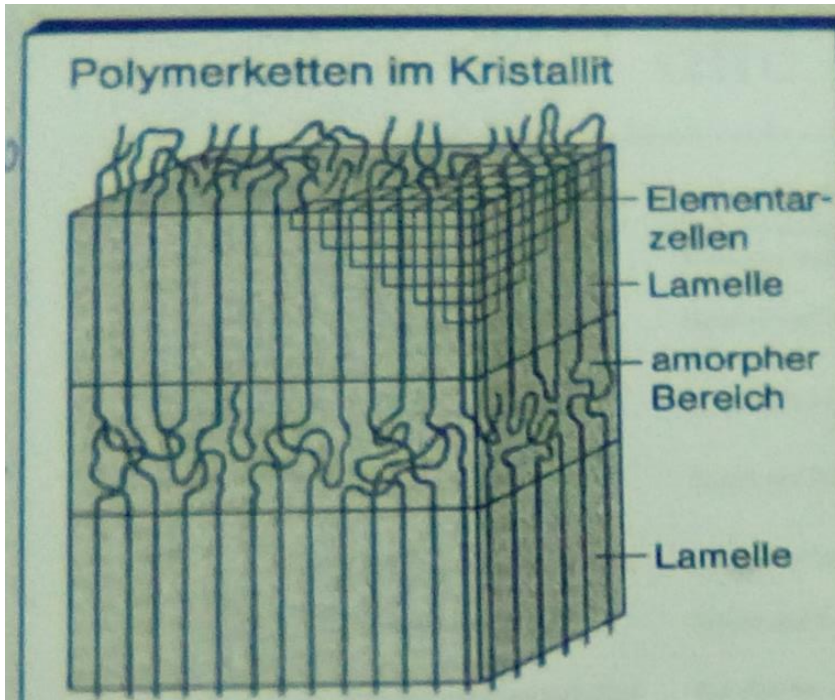
Η αντοχη και η ολκιμοτητα των των ημικρυσταλλικων πολυμερων προερχεται απο την παρουσια interlammellar tie chains που ενωνουν γειτονικες lammellae

Διαμόρφωση των αλυσίδων: άμορφα και ημικρυσταλλικά

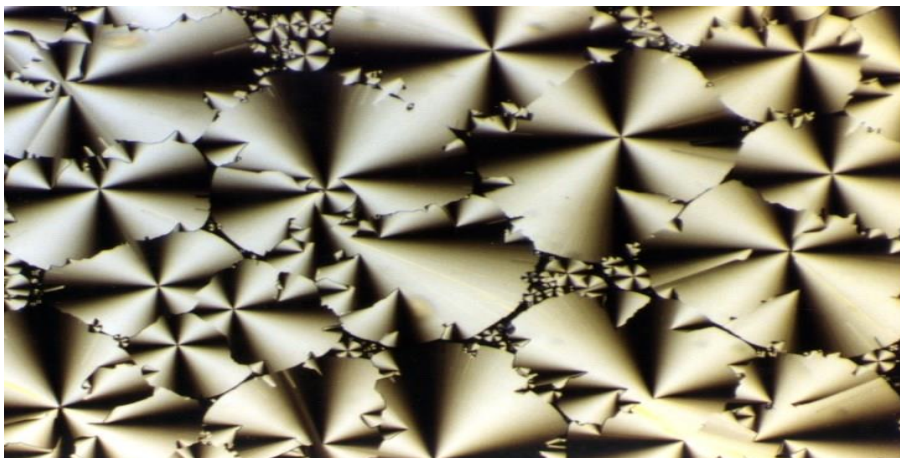
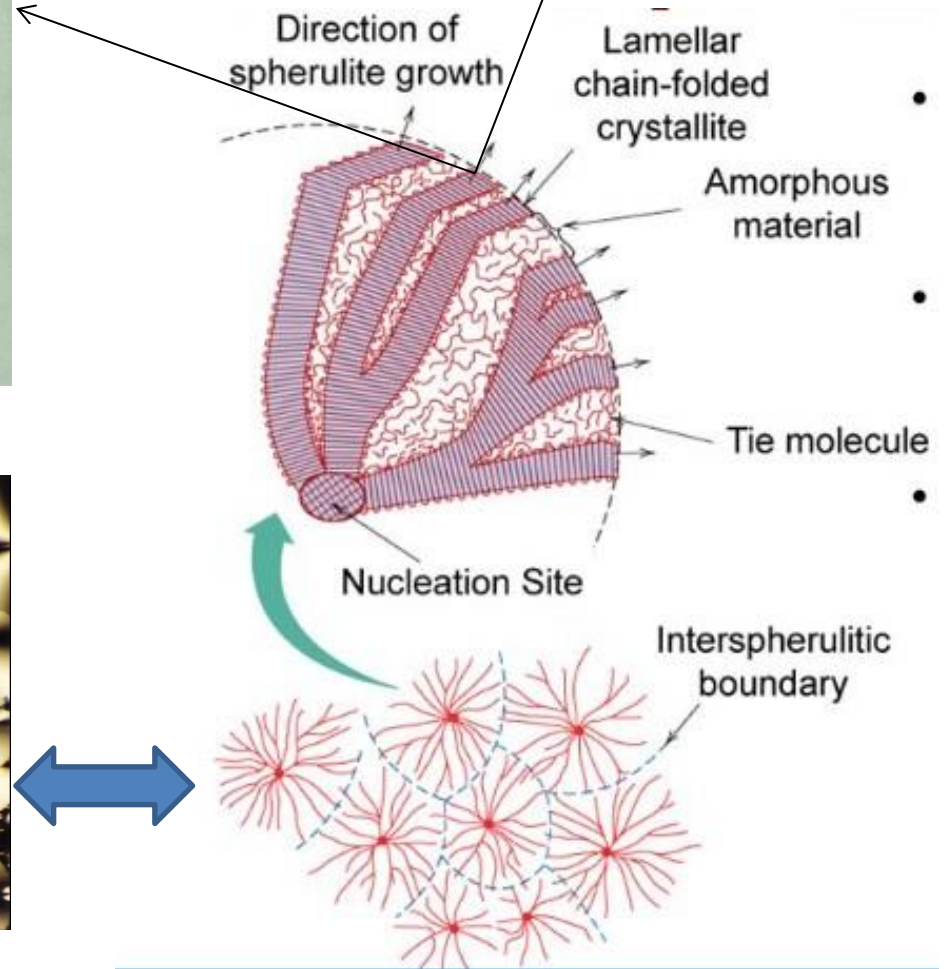
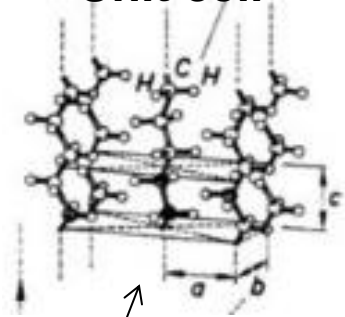


Αύξηση τάσης

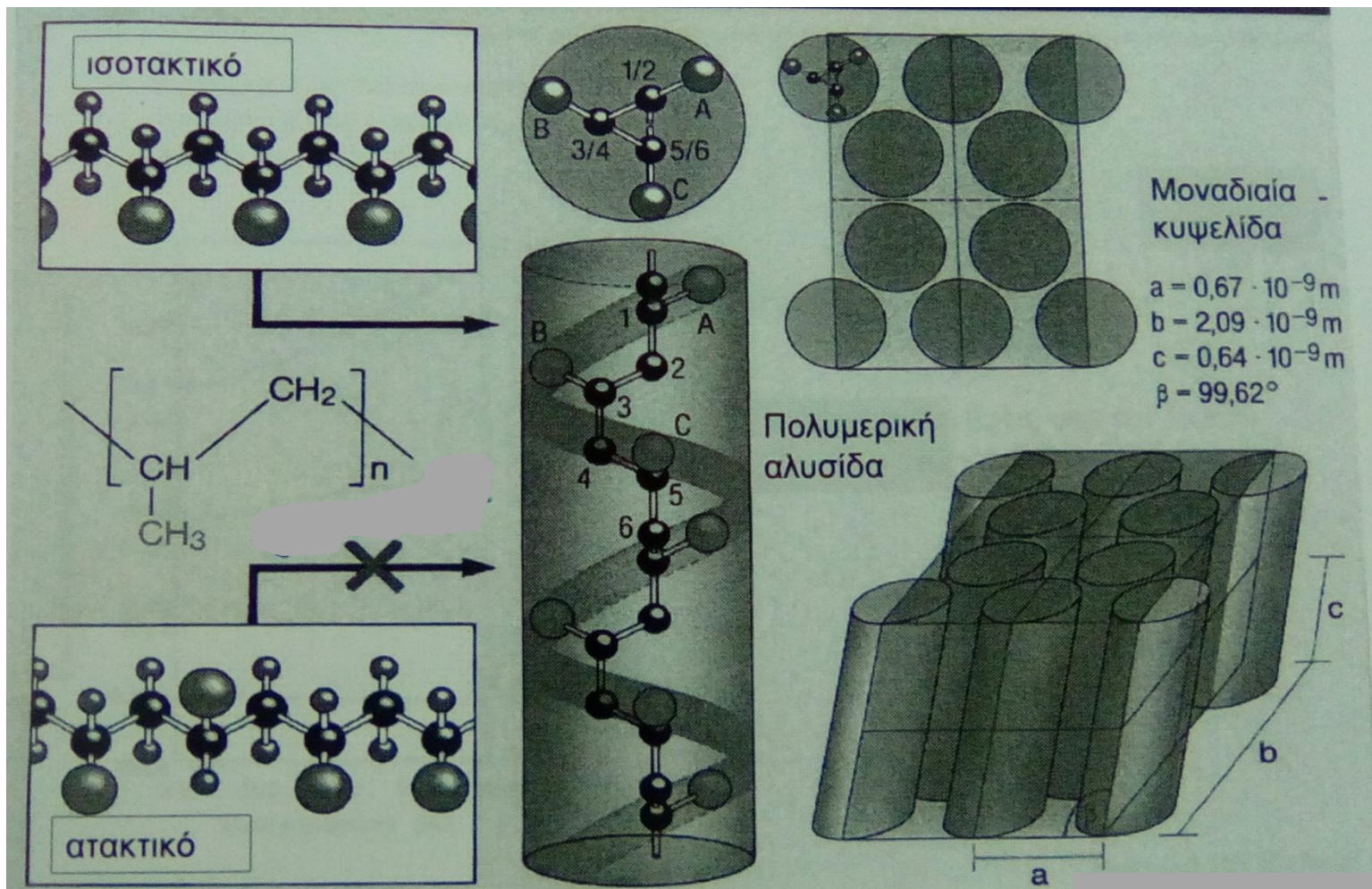
Επιπεδα οργανωσης



Unit cell

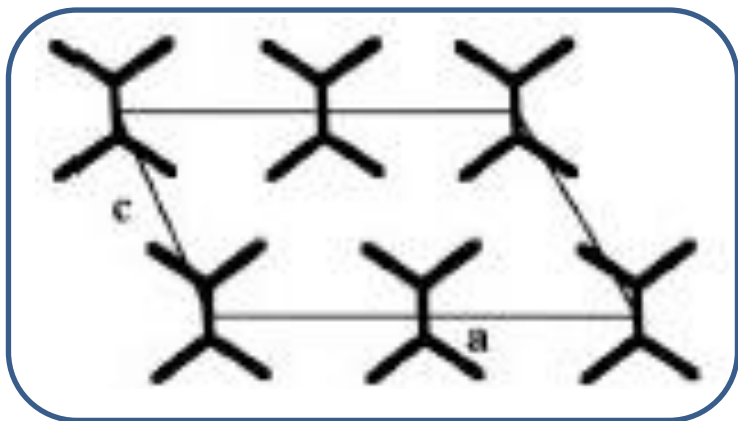
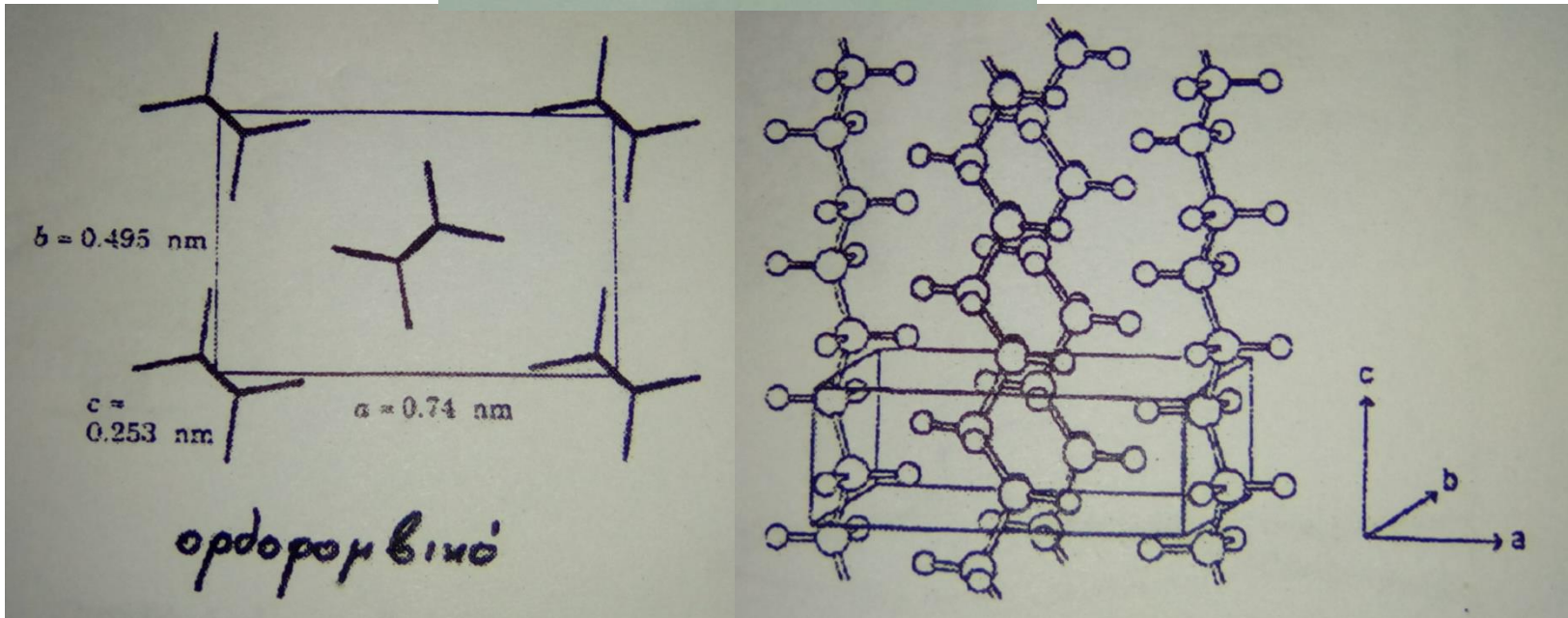


Περίπτωση πολυπροπυλενίου

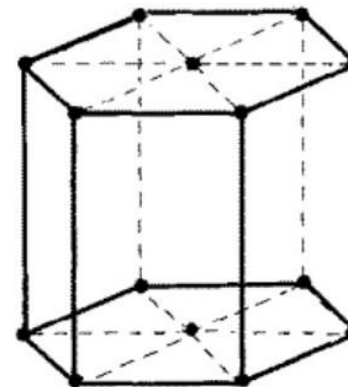


Περίπτωση πολυαιθυλενίου

Μοναδιαία κυψελίδα



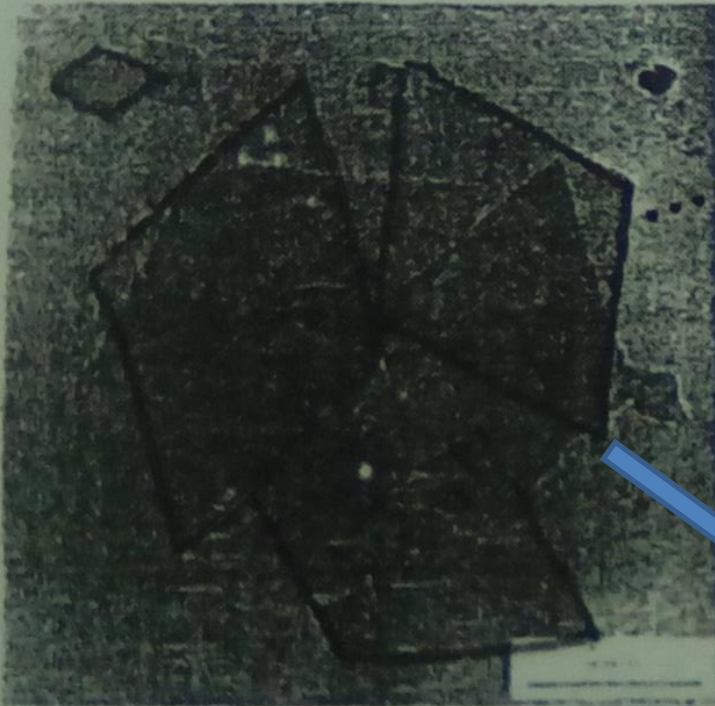
Μονοκλινικό
Λιγότερο σταθερή
Σε δείγματα που
υποκείνται σε
μηχανική
παραμόρφωση



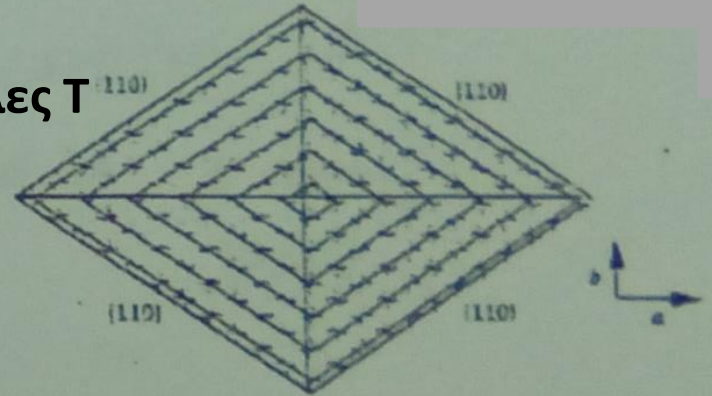
Εξαγωνικό
Υψηλές πιέσεις

Κρυστάλλωση ΡΕ από διάλυμα

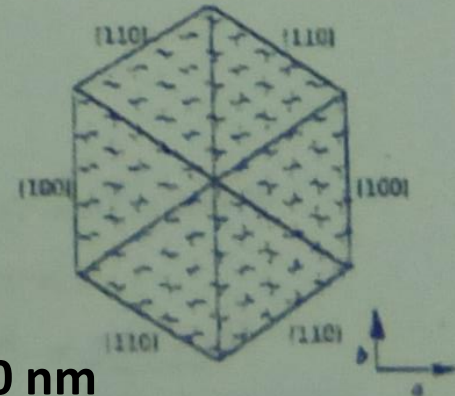
• Κρυστάλλοι ΡΕ από διάλυμα



Χαμηλες Τ

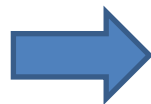


Υψηλες Τ



Φυλλα παχους 10 nm

But :

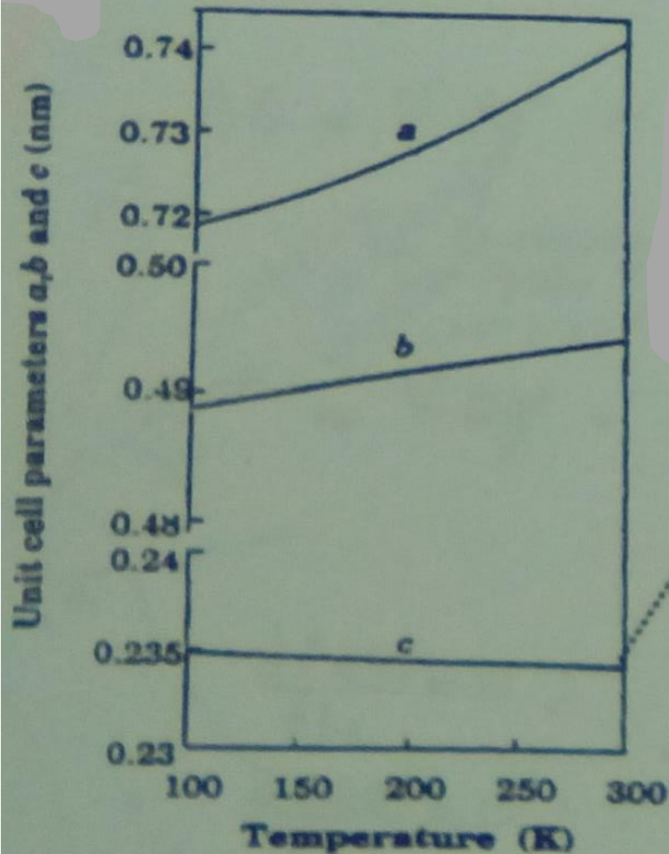


???

Answer is : folding

Ανισοτροπία κρυστάλλων ΡΕ

Εξάρτηση των παραμέτρων της μοναδιαίας κυψελίδας από τη θερμοκρασία

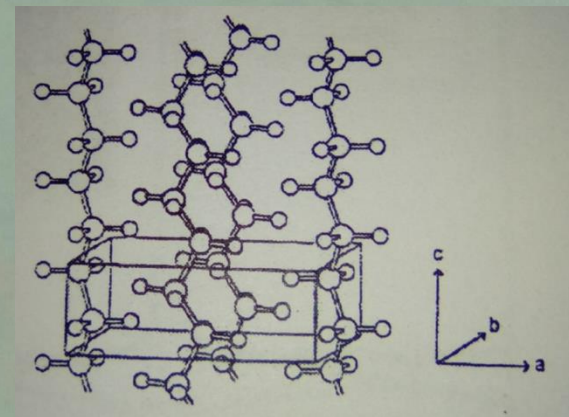


c άξονας: ομοιοπολικοί δεσμοί
($G \sim 300$ GPa)

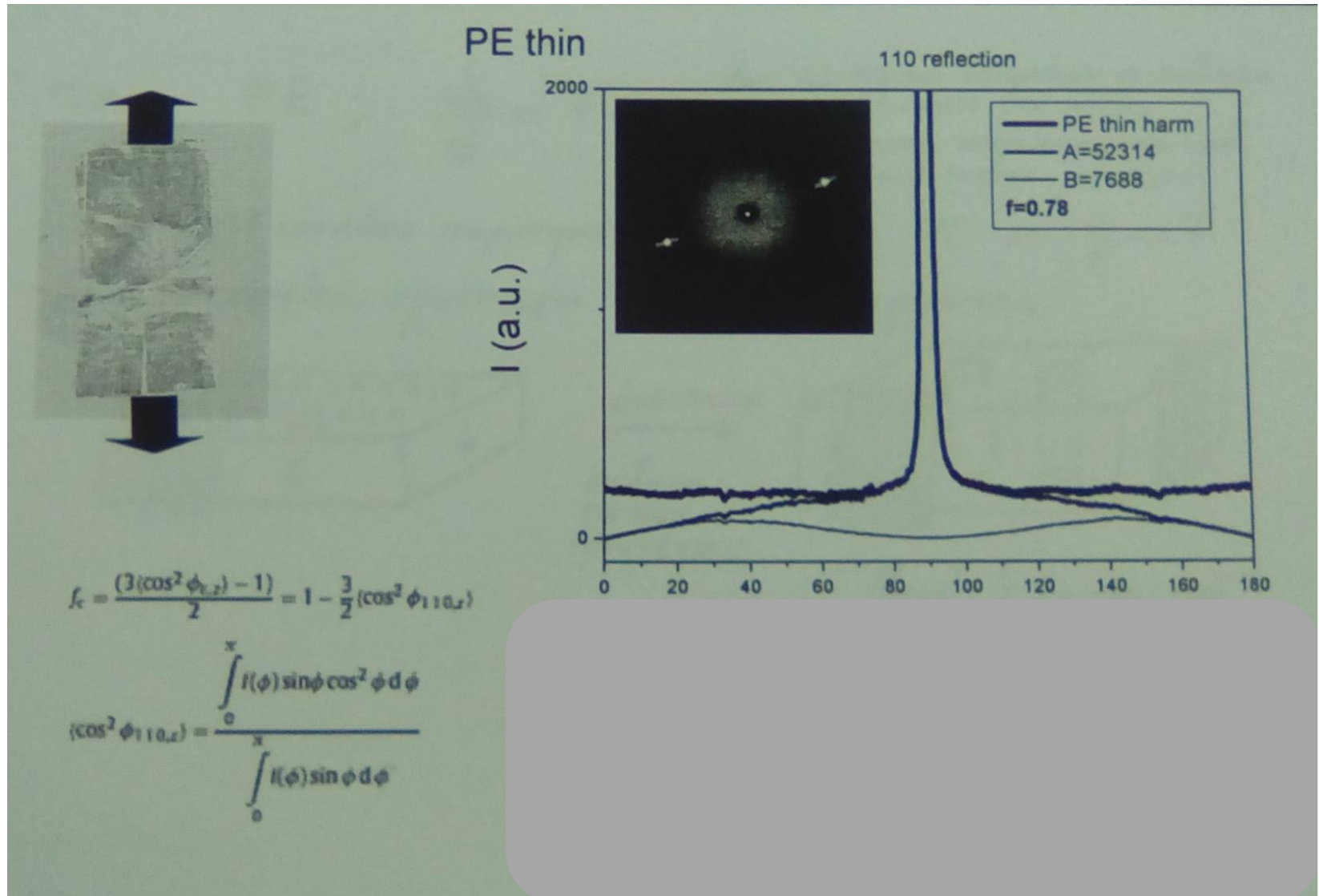
Κατα μήκος της αλυσίδας

a, b άξονες: δυνάμεις van der Waals
($G \sim 1$ GPa)

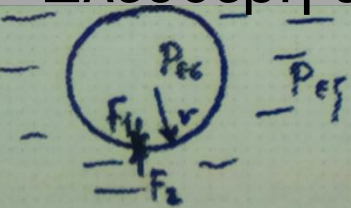
Μεταξύ των αλυσίδων



Εύρεση προσανατολιστικής τάξης κρυστάλλων εφελκυσμένου PE



Ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας-επιφανειακή τάση



$$P_{\epsilon\epsilon} > P_{\epsilon\xi} \quad (P_{\text{κοίλο}} > P_{\text{κυρτό}})$$

$$P_{\epsilon\epsilon} = P_{\epsilon\xi} + \frac{2\sigma}{r} \quad \text{εξίσωση Laplace}$$

έργο που χρειάζεται για μεταβολή του εμβαδού μιας επιφάνειας A κατά dA

$$dW = \sigma \cdot dA \quad \sigma \text{ (ενέργεια/εμβαδόν)}$$

Απόδειξη

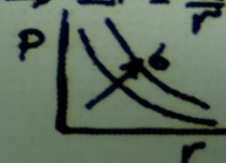
$$F_1 = 4\pi r^2 \cdot P_{\epsilon\epsilon}$$

$$F_2 = 4\pi r^2 \cdot P_{\epsilon\xi} + f(\sigma)$$

→ μεταβολή στον επιγώνια για $r \rightarrow r+dr$: $dA = 4\pi(r+dr)^2 - 4\pi r^2 \approx 8\pi r dr$

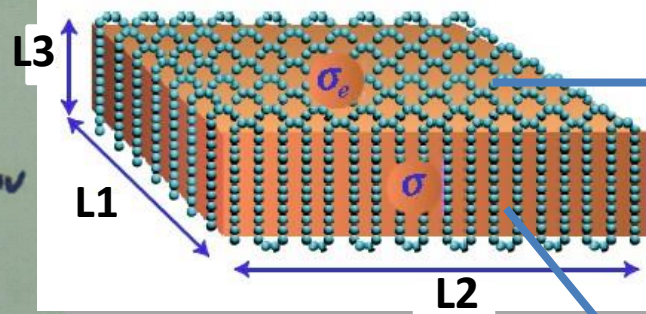
→ έργο που χρειάζεται για το dA: $dW = \sigma dA \approx \underbrace{8\pi r \cdot \sigma}_{\text{δύναμη που ασκείται στην μεταβολή } dr} \cdot dr$

$$\Rightarrow F_1 \equiv F_2 ; 4\pi r^2 \cdot P_{\epsilon\epsilon} = 4\pi r^2 \cdot P_{\epsilon\xi} + 8\pi r \cdot \sigma \Rightarrow \Delta P = \frac{2\sigma}{r}$$



Διαστάσεις ιδανικού κρυστάλλου (σε ισορροπία)

ΔG : ελαχιστοποίηση της
επιφανειακής ενέργειας του κρυστάλλου
σε σχέση με το σχήμα



Η επιφάνεια με τις gauche διαμορφώσεις στοιχίζει περισσότερο
Η επιφάνεια με τις trans διαμορφώσεις στοιχίζει λιγότερο

$$\Delta G = V \cdot \Delta g^\circ + 2L_1L_2 \cdot \sigma_3 + 2L_1L_3 \cdot \sigma_2 + 2L_2L_3 \cdot \sigma_1$$

Δg° : ενέργεια τήξης
όγκου V

σ_i : ελ. ενέργεια επιφανειών

$$= V \cdot \Delta g^\circ + 2 \frac{V}{L_3} \cdot \sigma_3 + 2L_1L_3 \cdot \sigma_2 + 2 \frac{V}{L_1} \sigma_1$$

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial L_1} = 0 ;$$

$$\frac{\partial (\Delta G)}{\partial L_2} = 0 ;$$

\Rightarrow

$$\frac{L_1}{\sigma_1} = \frac{L_2}{\sigma_2} = \frac{L_3}{\sigma_3}$$

Οι διαστάσεις του
ιδανικού κρυστάλλου
καθορίζονται
από τις ελ. ενέργειες
των επιφανειών.

Παράδειγμα πολυαιθυλενίου

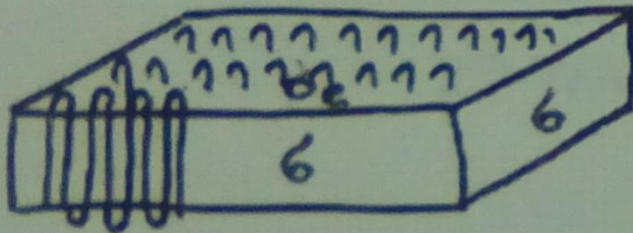
(Lammelar thickening)

π.χ. PE ; $\frac{\delta_e}{\delta} \approx 7$

δ_e : ελ. ενέργεια επιφανειών με αποδόχαινα
fold-surface free energy
 δ : ελ. ενέργεια επιφανειών χωρίς αποδ.
lateral-surface free energy

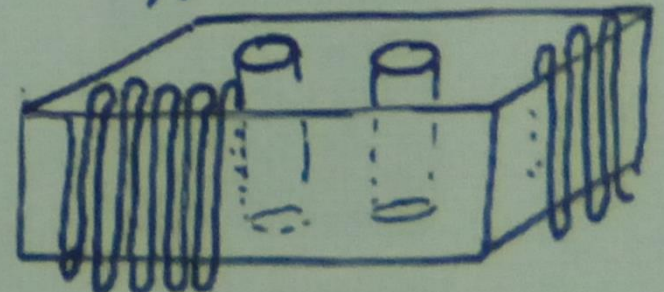
αλλά συνήθως παρατηρούνται κρύσταλλοι PE με $\frac{d}{e} \ll 7$

→ οι συνήθεις κρύσταλλοι είναι εντός ισορροπίας



ανόπτηση

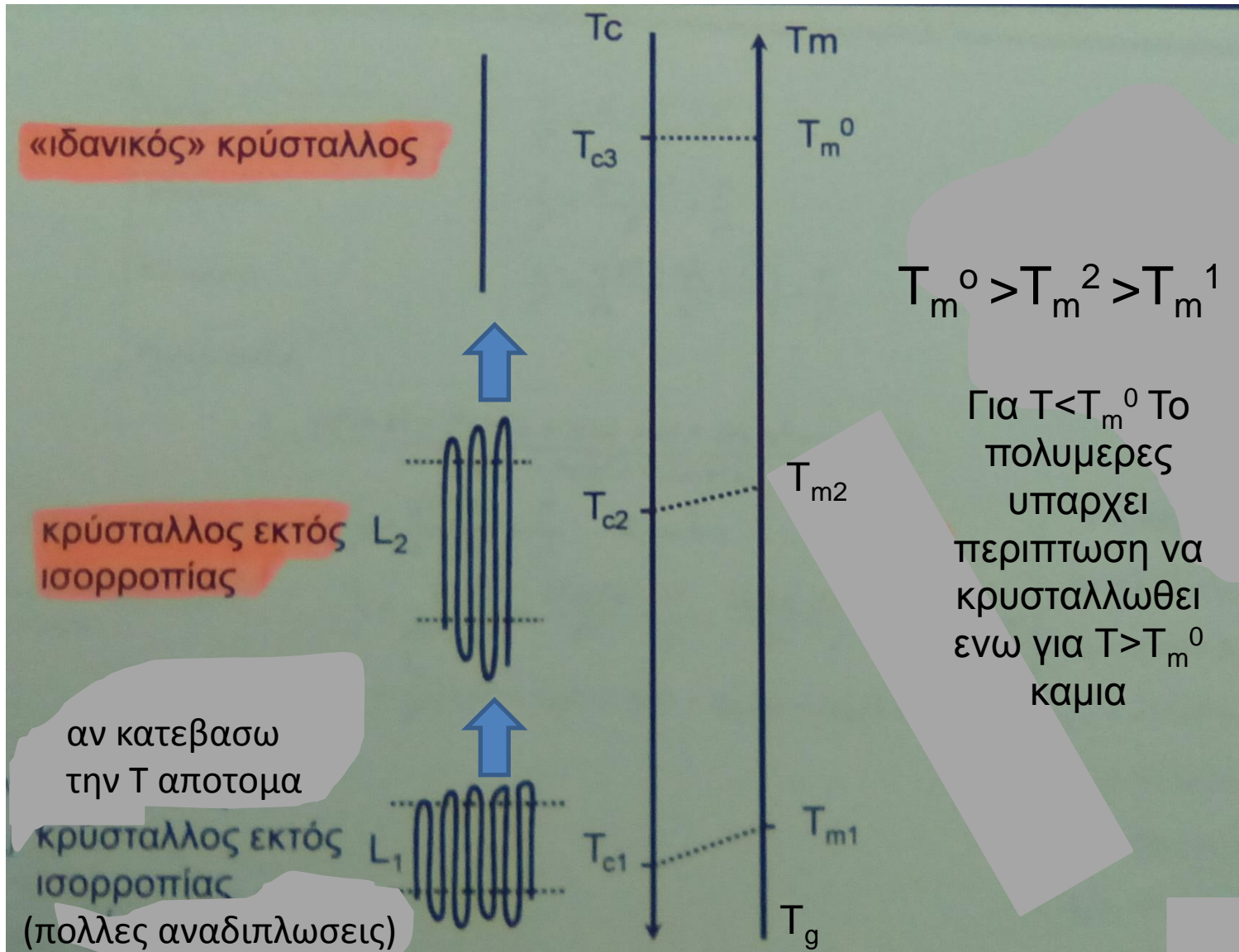
αύξηση
πάχους
κρυστάλλου



"δομή": "ελβετικό τυρί"

Αναμένεται να αναδιοργανωθούν με το καταλληλο θερμικο ερεθισμα

Θερμοκρασία τήξης ιδανικού κρυστάλλου T_m^0



Εξάρτηση T_m από το πάχος της κρυσταλλικής δομής

Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά την τήξη

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s$$



$$\Delta G_v = \Delta g^* \cdot A \cdot L_c \cdot \rho_c \quad (1)$$

$$\Delta G_s = \sum_{i=1}^3 A_i \delta_i = \delta_e A + \delta_1 A_c + \delta_2 A_c \approx \delta_e A \quad (2)$$

στατί $\delta_e \gg \delta_1, \delta_2$

Στην κατάσταση ισορροπίας: $\Delta G = 0 \quad (3)$

$$\Delta g^* = \Delta H^\circ - T_m' \Delta S^\circ = \Delta H^\circ \left(1 - \frac{T_m'}{T_m^\circ}\right) \quad (4)$$

$$T_m^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ}$$

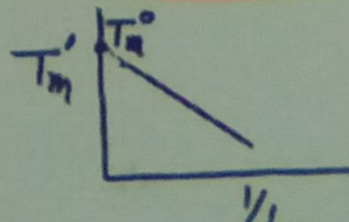
$$\rightarrow \Delta H^\circ \left(\frac{T_m^\circ - T_m'}{T_m^\circ}\right) \cdot A \cdot L_c \cdot \rho_c \approx 2 \delta_e A \quad (\delta_e \gg \delta)$$

Πολυμερη μεγαλου MW φτιαχνουν κρυσταλλους σχεδον απειρου παχους αφου $T_m' \approx T_m^\circ$

$$\Rightarrow T_m' = T_m^\circ \left(1 - \frac{2 \delta_e}{\Delta H^\circ \rho_c} \cdot \frac{1}{L_c}\right)$$

Εξίσωση Gibbs-Thompson

Υπολογισμός T_m° : 1)



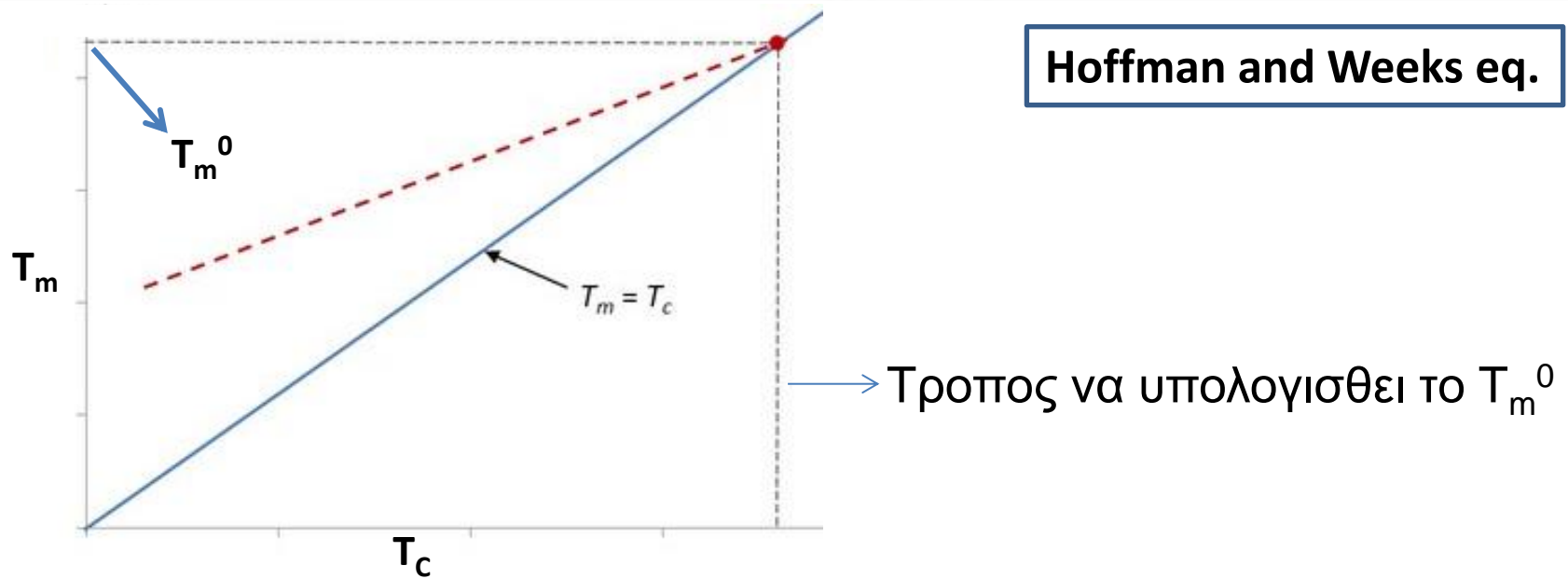
2) πάχος αρχικού κρυστάλλου L_c
 βL_c

Θερμοκρασία τήξης τελικού κρυστάλλου : $T_m' = T_m^0 \left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H^0 \rho_c} \cdot \frac{1}{\beta L_c} \right]$

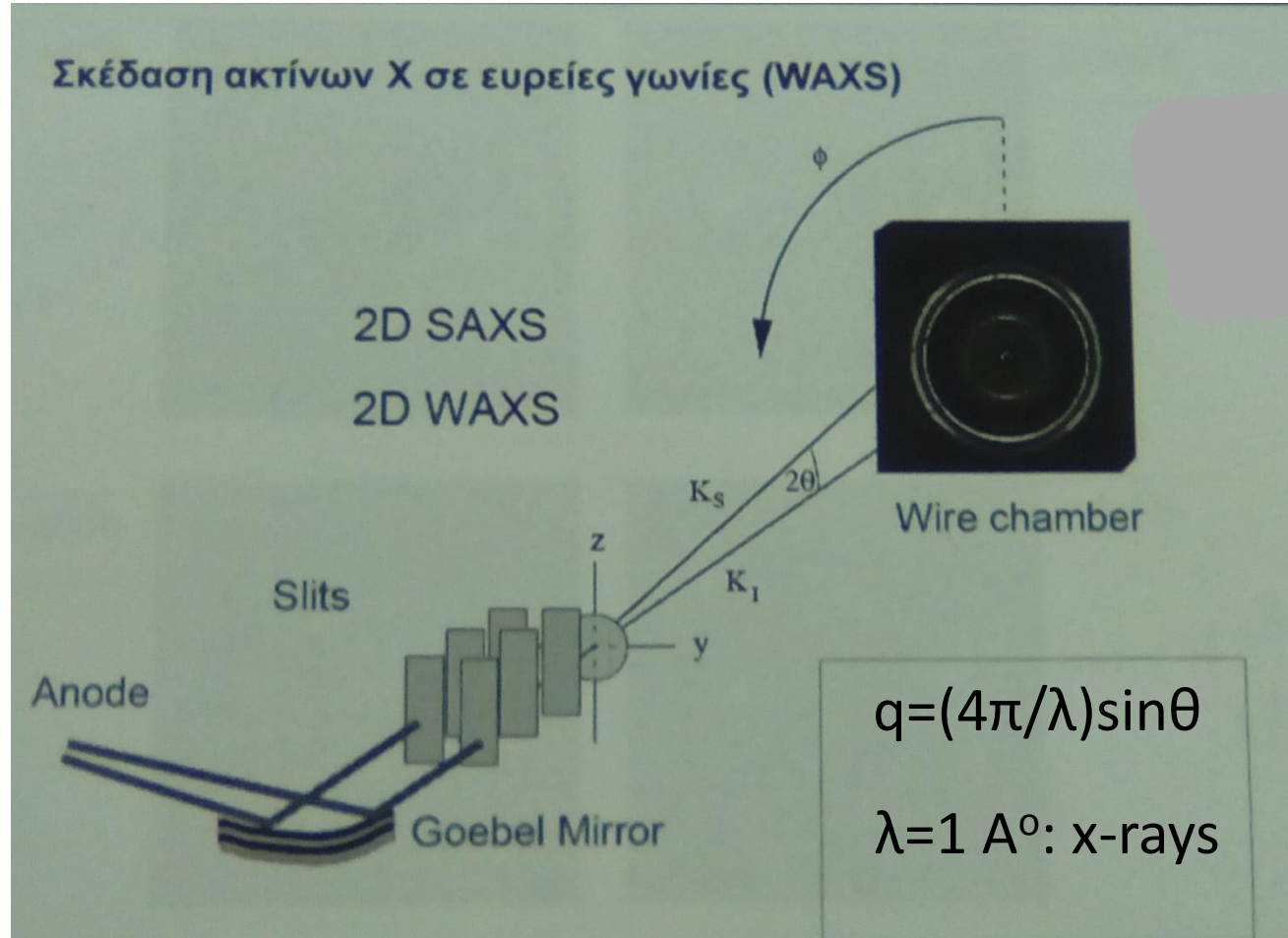
Θερμοκρασία τήξης αρχικού " : $T_c = T_m^0 \left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H^0 \rho_c} \cdot \frac{1}{L_c} \right]$

$$\sim T_m' = T_m^0 \cdot \left[1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H^0 \rho_c \beta \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H^0 A (T_m^0 - T_c)}} \right] = \frac{T_c}{\beta} + T_m^0 \left[1 - \frac{1}{\beta} \right]$$

Hoffman and Weeks eq.

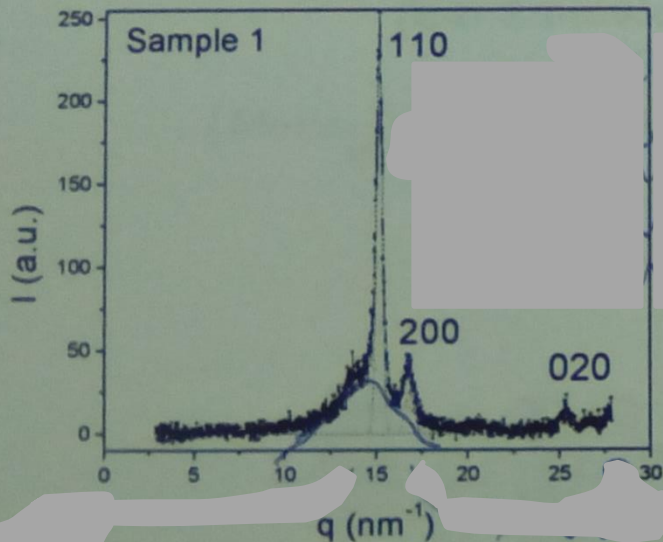


(I) Μελέτη μικροσκοπικής δομής- εύρεση μοναδιαίας κυψελίδας



Εύρεση μοναδιαίας κυψελίδας

1^ο Παράδειγμα: HDPE



Περίθλαση ακτίνων X σε ευρείες γωνίες

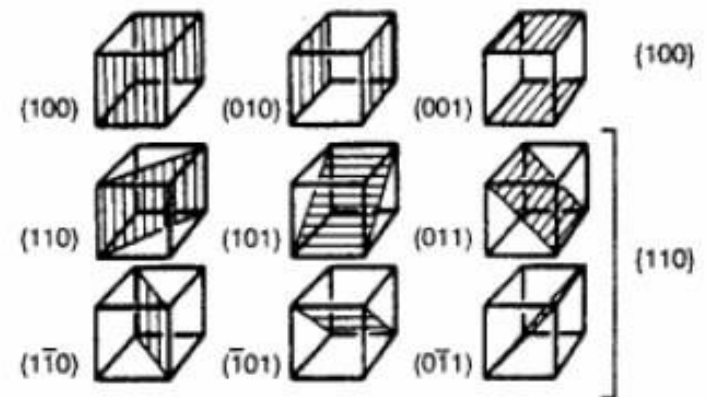
Στο Σχήμα φαίνονται μερικά μέγιστα περίθλασης που αντιστοιχούν στα (110), (200) και (020) επίπεδα περίθλασης της ορθορομβικής μοναδιαίας κυψελίδας του PE.

Από τις θέσεις των μεγίστων υπολογίζονται οι a και b διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας με χρήση της

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

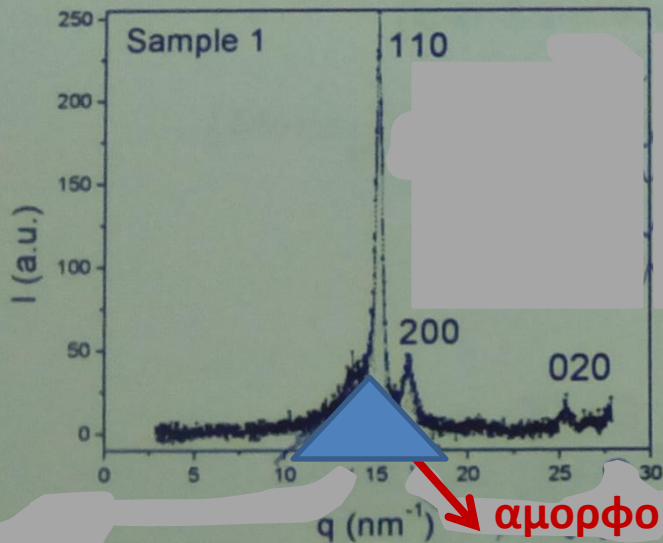
όπου d_{hkl} είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων με δείκτες h , k , και l , και a , b και c είναι οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας

Παραδείγματα υπολογισμού δεικτών Miller κρυσταλλικών επιπέδων



Εύρεση μοναδιαίας κυψελίδας

1ο Παράδειγμα: HDPE



Περίθλαση ακτίνων X σε ευρείες γωνίες

Στο Σχήμα φαίνονται μερικά μέγιστα περίθλασης που αντιστοιχούν στα (110), (200) και (020) επίπεδα περίθλασης της ορθορομβικής μοναδιαίας κυψελίδας του PE.

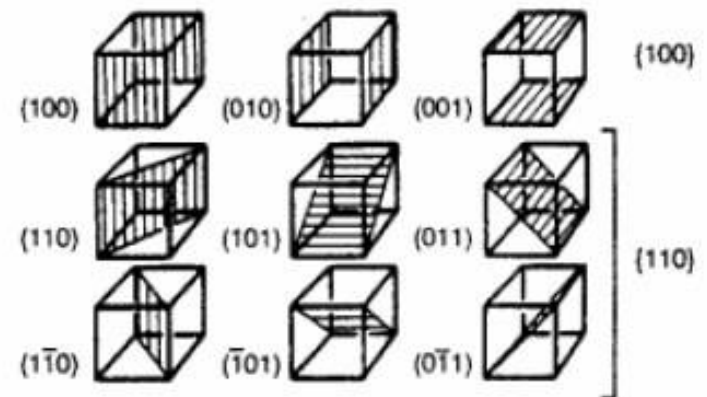
αμορφο κομματι

Από τις θέσεις των μεγίστων υπολογίζονται οι a και b διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας με χρήση της

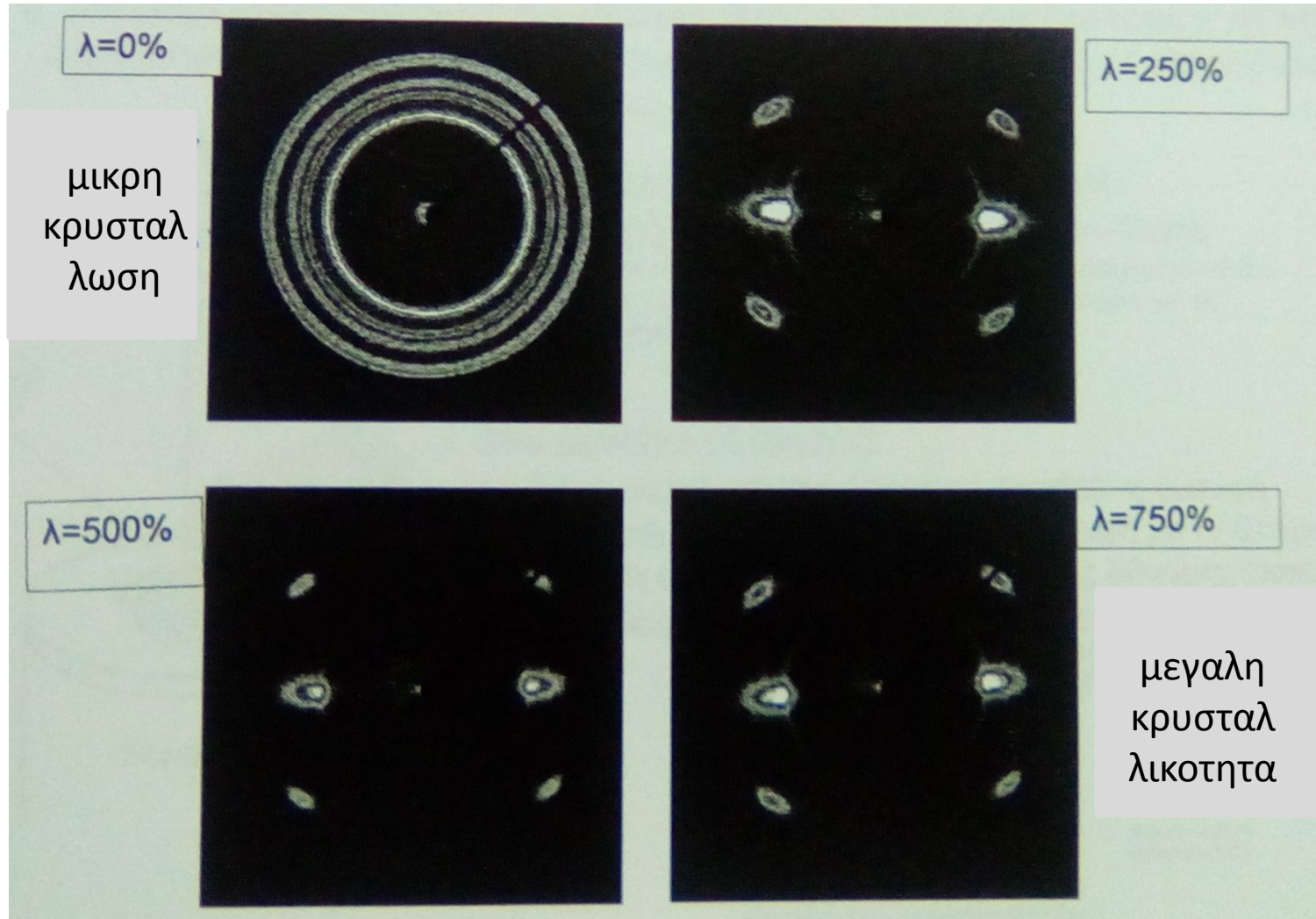
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

όπου d_{hkl} είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων με δείκτες h , k , και l , και a , b και c είναι οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας

Παραδείγματα υπολογισμού δεικτών Miller κρυσταλλικών επιπέδων

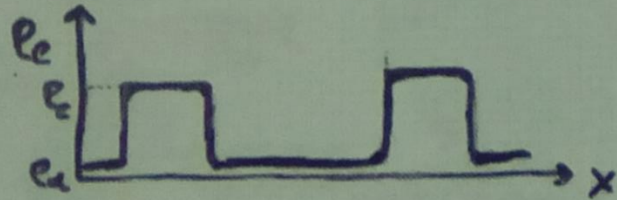
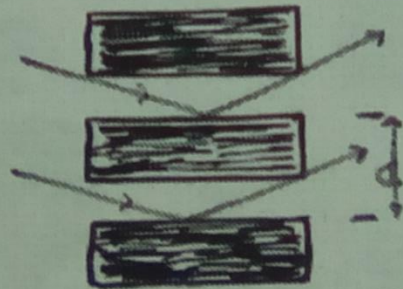
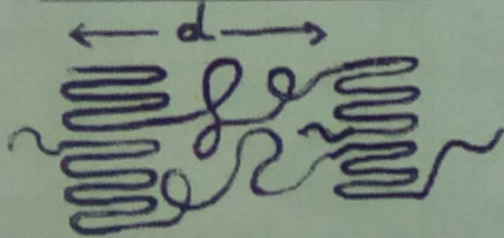
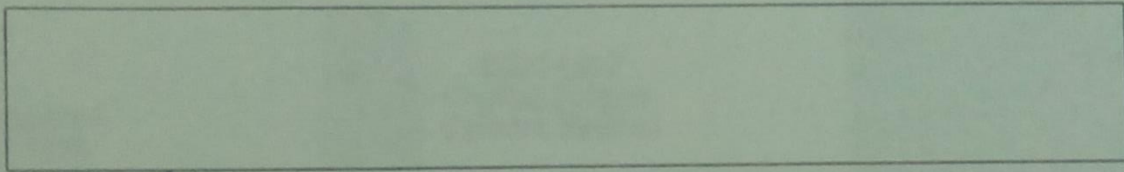


Επίδραση εφελκυσμού στον προσανατολισμό των κρυστάλλων iPP



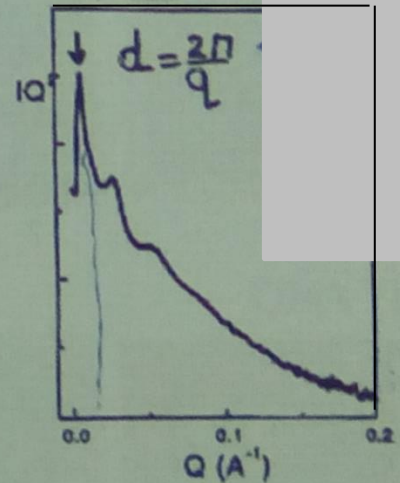
(II) Μελέτη φυλλοειδούς μορφολογίας (lamellar)

β. Σκέδαση ακτίνων Χ σε μικρές γωνίες (small-angle X-ray scattering, SAXS)



$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

$$d \approx \frac{1}{s} ; s = q/2\pi = \frac{\lambda}{2s \sin \theta}$$



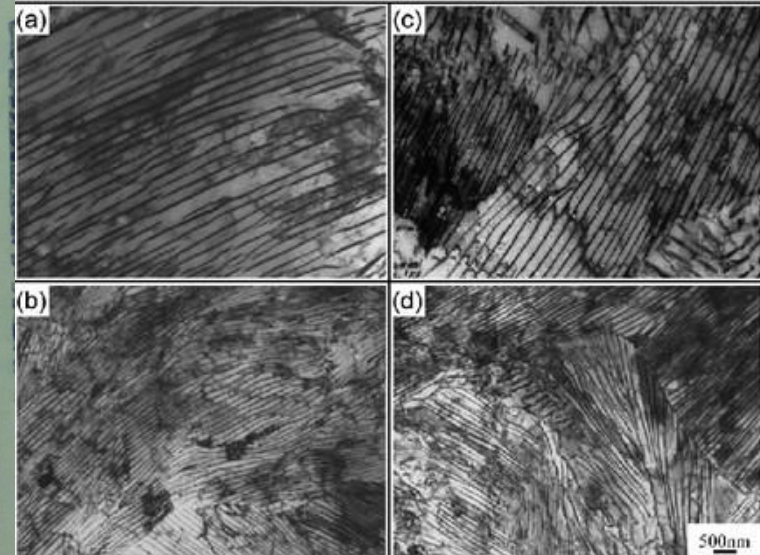
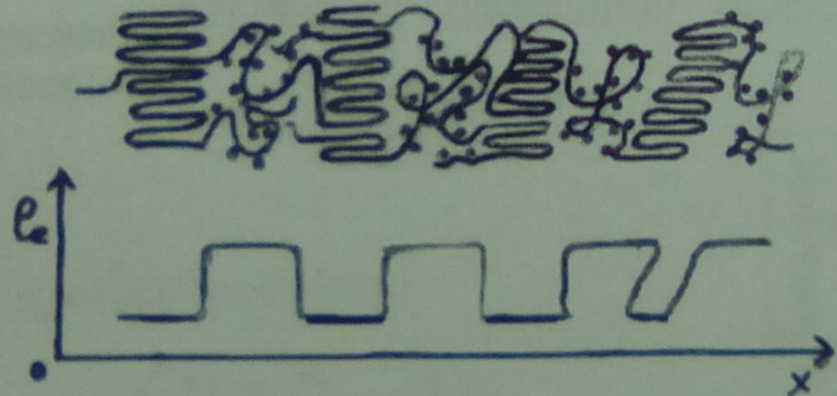
$$L_c = \chi_c \cdot d$$

(II) Μελέτη φυλλοειδούς μορφολογίας (lamellar)

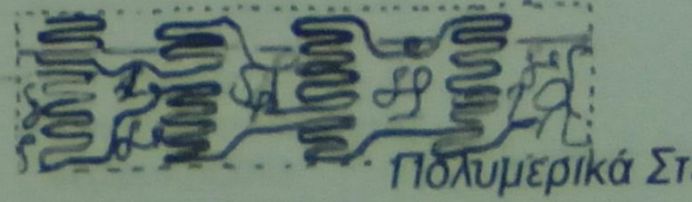
α. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy, TEM)

(Staining) $PE + VA$
 $PB, PI + OsO_4$
 $PS + RuO_4$

αύξηση ηλεκτρονικής πυκνότητας της αμορφής φάσης (αύξηση συντ. αντίθεσης)



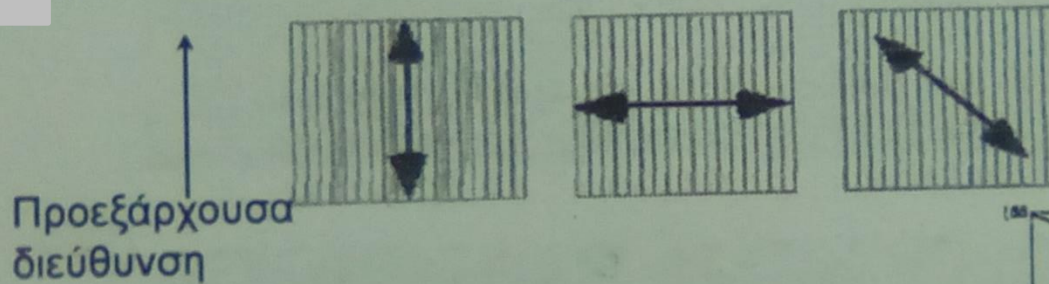
(etching)



Διπλοθλαστικότητα

Ανισότροπα μόρια παρουσιάζουν διπλή διάθλαση

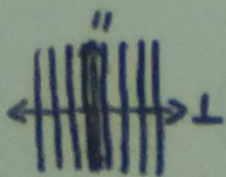
Φως με πόλωση παράλληλη στο \vec{n} έχει διαφορετικό δείκτη διάθλασης (δηλ. ταξιδεύει με διαφορετική ταχύτητα) από ότι φως πολωμένο κάθετα στο \vec{n}



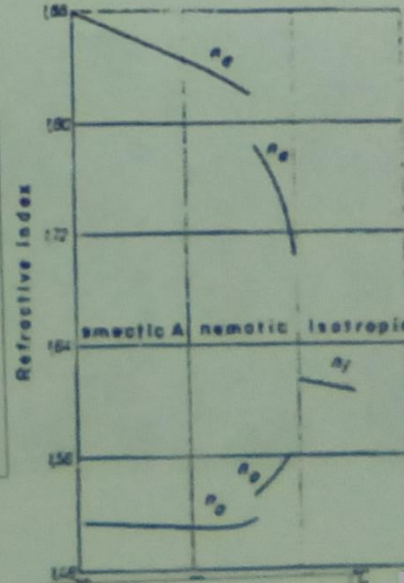
διπλοθλαστικότητα

$$\Delta n = n_e - n_o$$

$$n_e = \frac{c}{v_{\parallel}}, \quad n_o = \frac{c}{v_{\perp}}$$

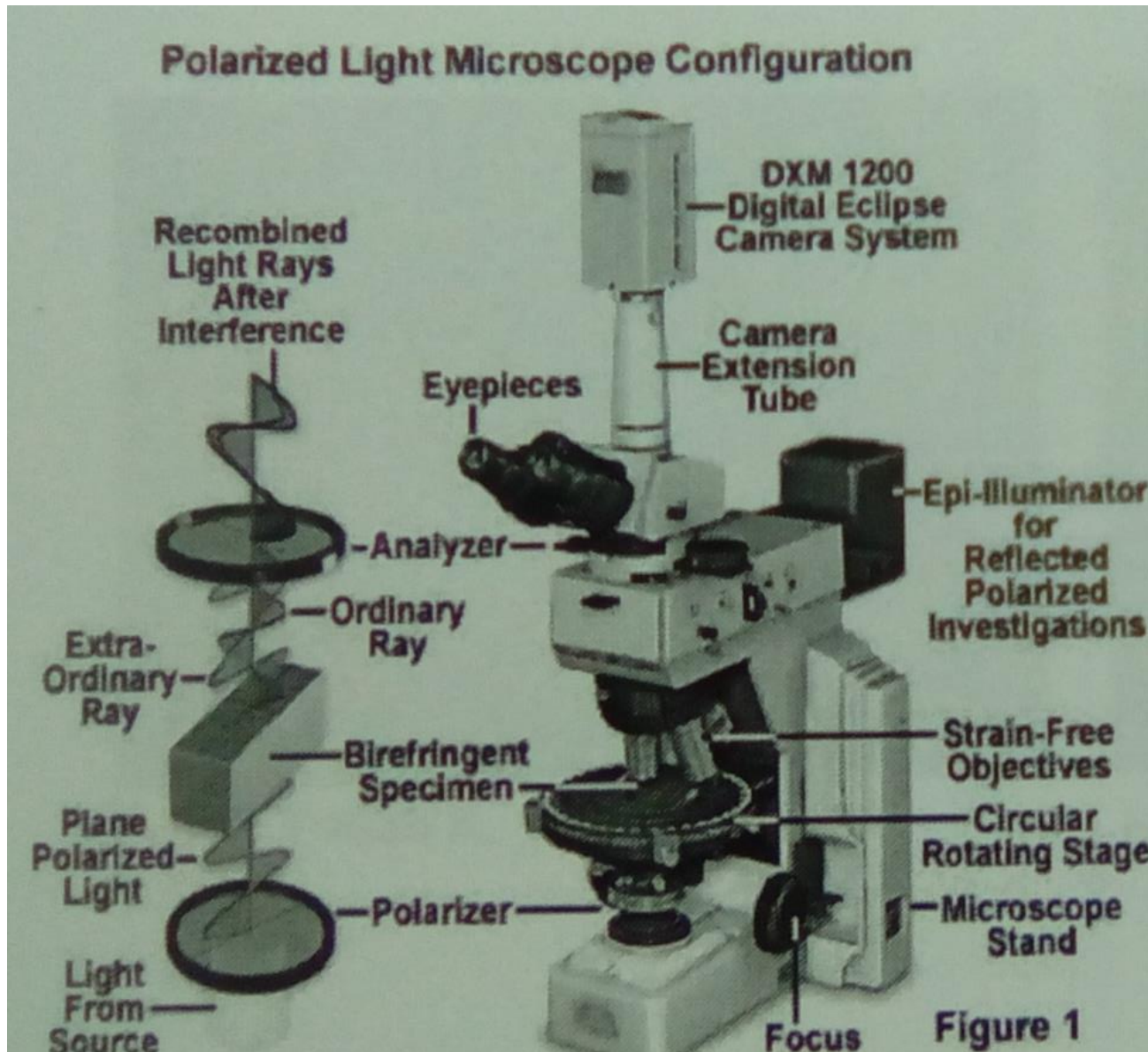


Δείκτης διάθλασης

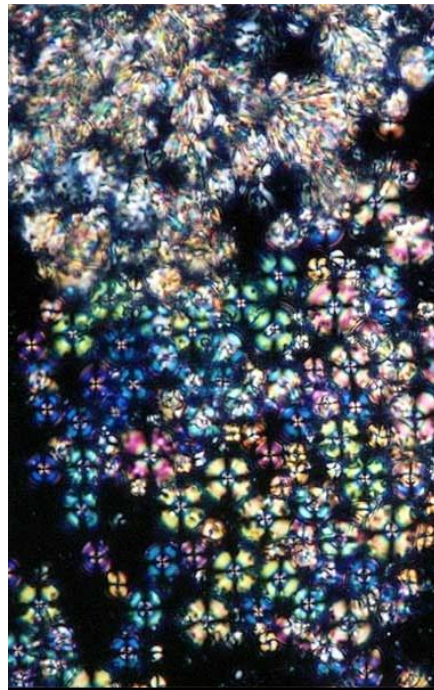
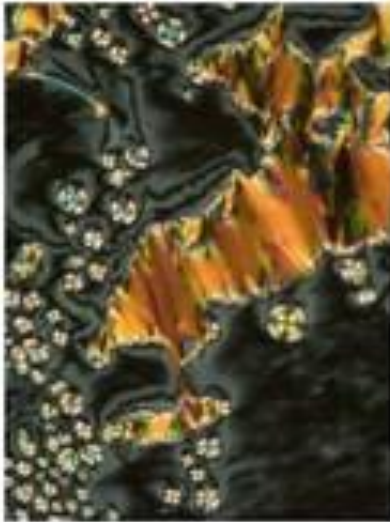
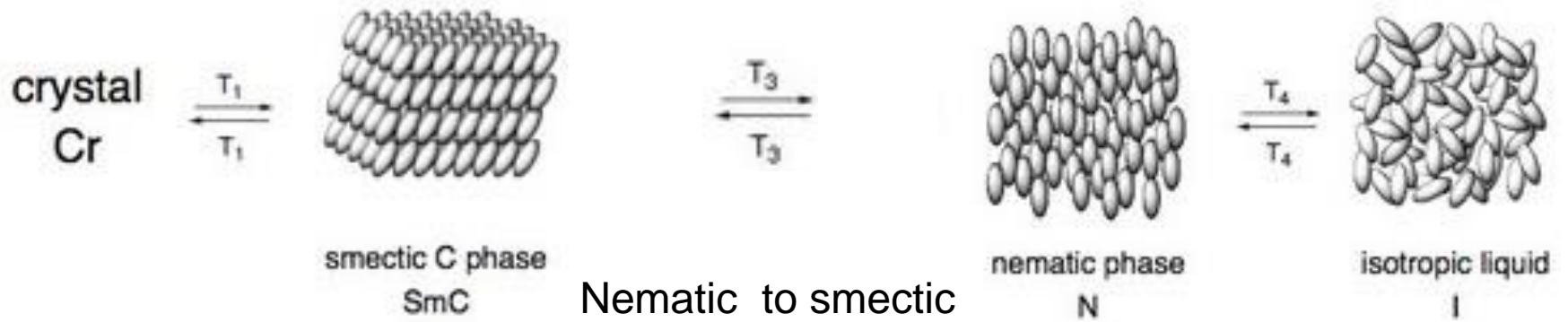


θερμοκρασία

Πολωτική οπτική μικροσκοπία

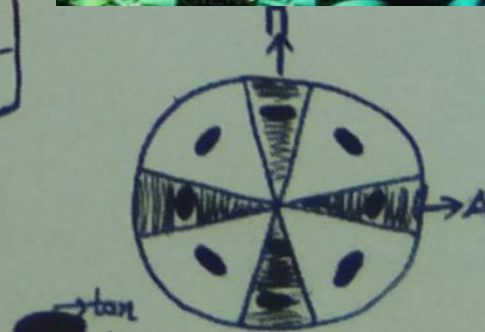
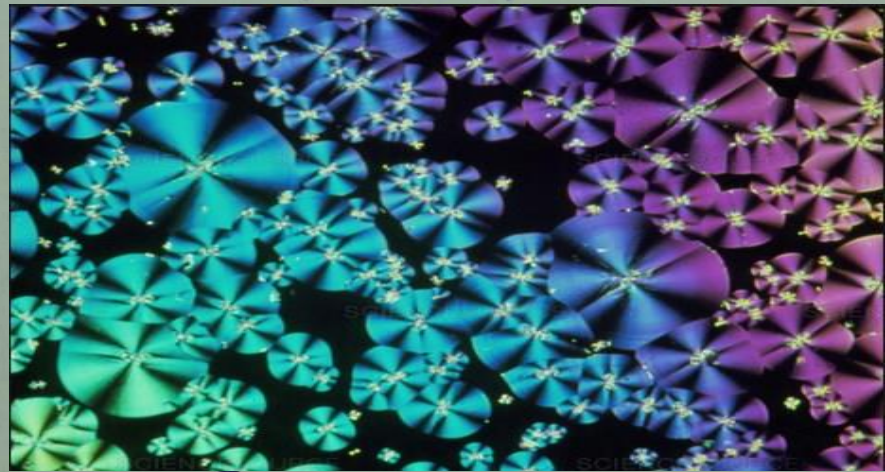
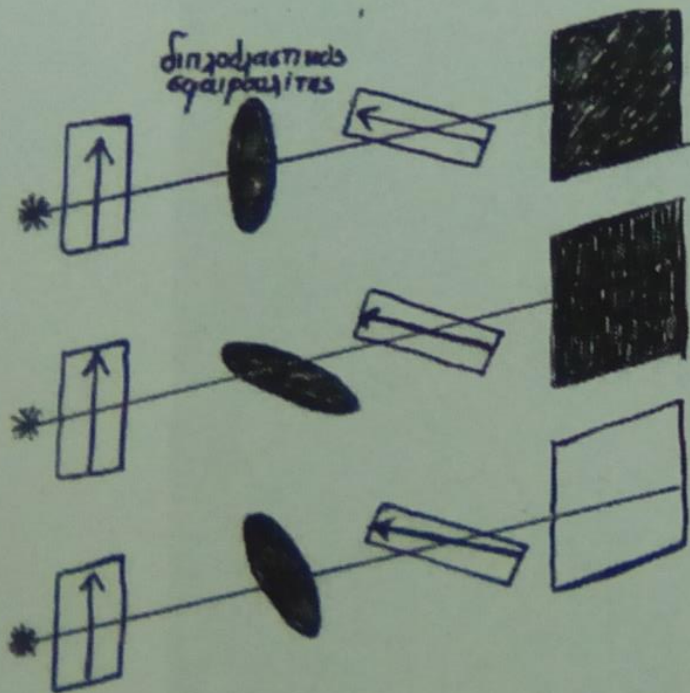


Υγροί κρυσταλλοί

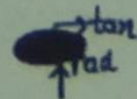


(III) Μελέτη κρυσταλλικών υπερδομών-σφαιρόλιθοι

α. Πολωτική οπτική μικροσκοπία (polarizing optical microscopy, POM) από 0.5 μm – 200 μm



Maltese cross



$n_{\text{rad}} < n_{\text{tan}}$ αρνητικός σφαιρούλιθος

Εύρεση βαθμού κρυστάλλωσης

α. Πυκνομετρία

β. Περίθλαση ακτίνων Χ

γ. Θερμιδομετρία

δ. Ρεολογία

ε. Διηλεκτρική φασματοσκοπία

A. πυκνομετρία

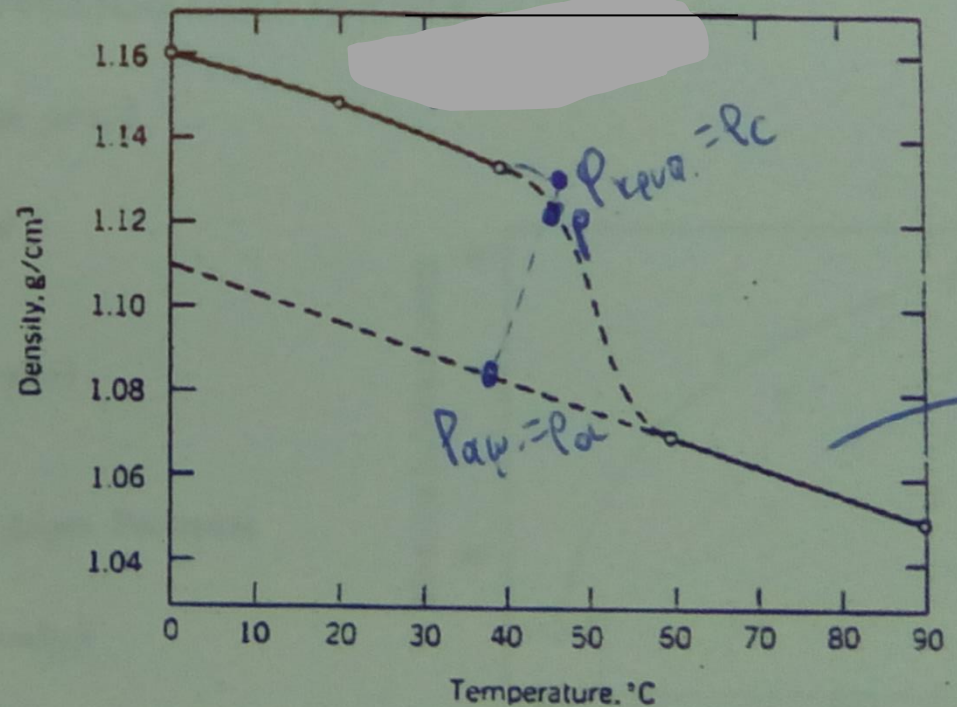
- κρυσταλλικότητα κατά βάρος: $w_c = \frac{W_c}{W}$

$$V = \frac{W}{\rho} = \frac{W_a}{\rho_a} + \frac{W_c}{\rho_c} \quad \xrightarrow{W} \quad \frac{1}{\rho} = \frac{1-w_c}{\rho_a} + \frac{w_c}{\rho_c} \quad \Rightarrow \quad w_c = \frac{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_a}}{\frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_a}}$$

- κρυσταλλικότητα κατά όγκο: $\phi_c = \frac{V_c}{V}$

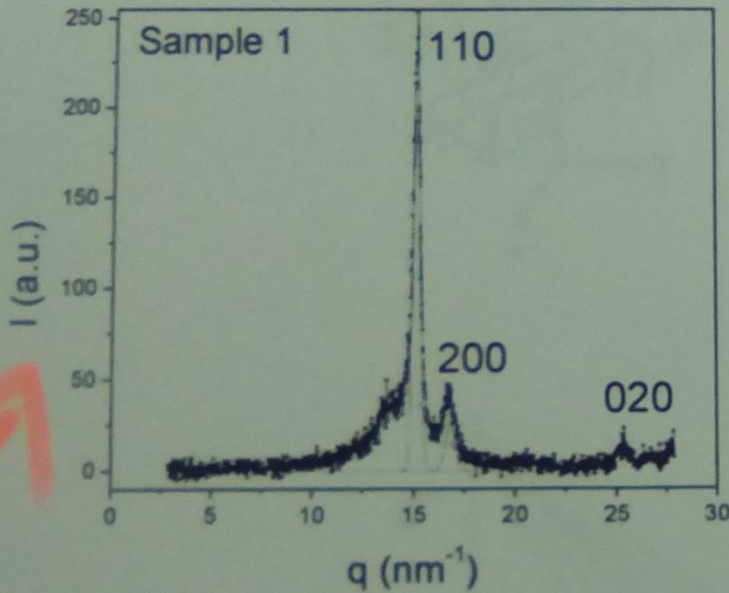
$$W = V \cdot \rho = V_a \rho_a + V_c \rho_c$$

$$\rightarrow \phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$



B. Περίθλαση ακτίνων X

(i) Προσεγγιστική μέθοδος



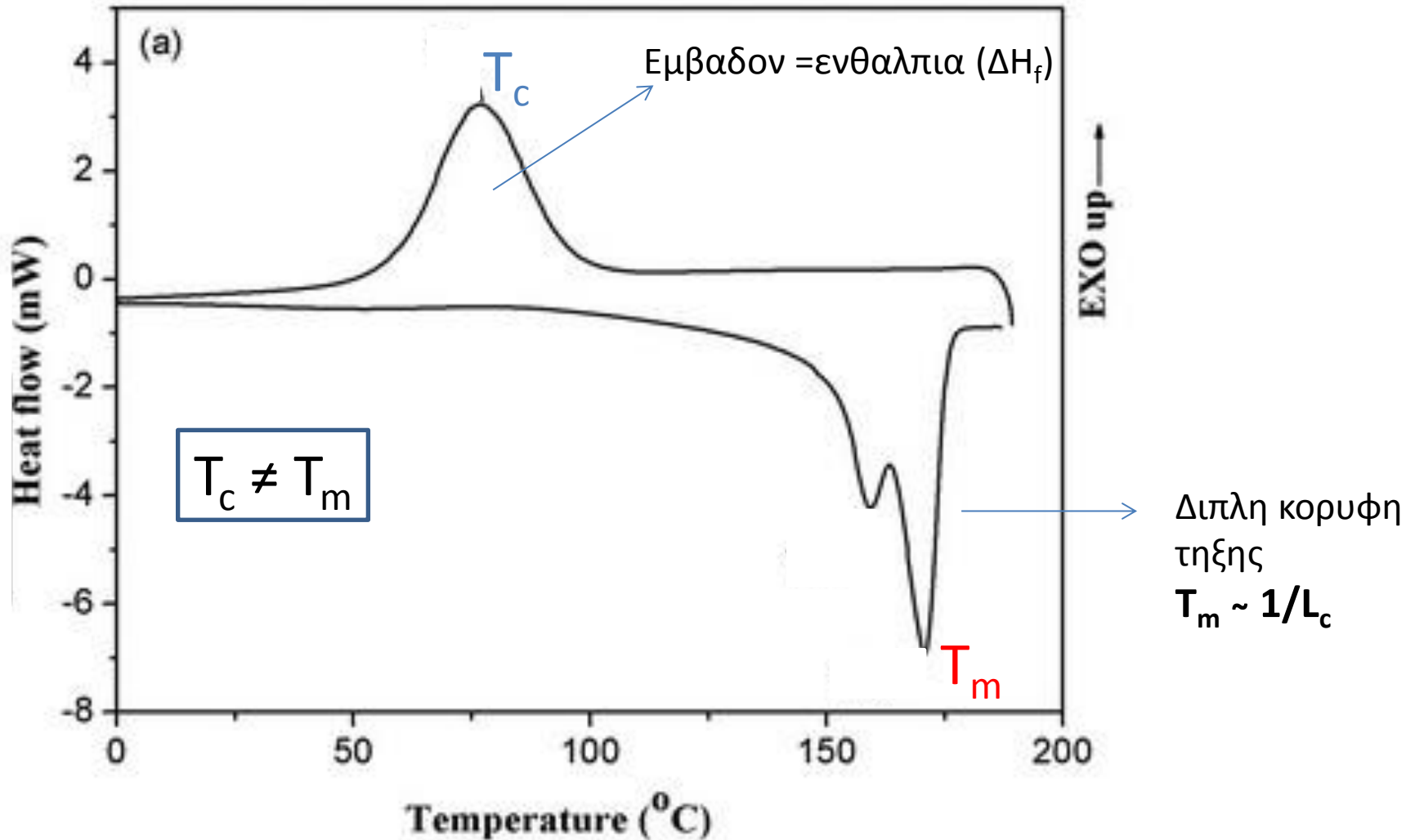
Ο βαθμός κρυστάλλωσης υπολογίζεται με χρήση των εντάσεων των κορυφών A_{110} , A_{200} και A_{020} και του άμορφου μέρους (*amorphous*):

$$X_c = \frac{A_{110} + A_{200} + A_{020}}{A_{110} + A_{200} + A_{020} + A_{amorphous}}$$

(ii) Πιο ακριβής μέθοδος: Μέθοδος Ruland:

$$w_c = \frac{\int_0^{\infty} q^2 I_c(q) dq}{\int_0^{\infty} q^2 I(q) dq}$$

Γ. Θερμιδομετρικά

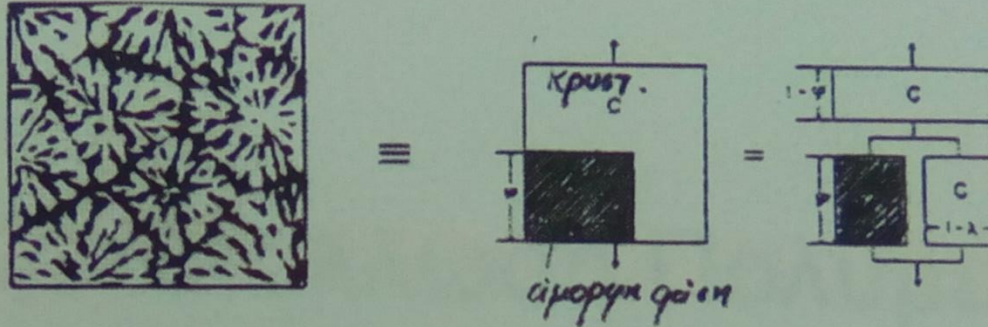


degree of crystallinity

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{i0}, \Delta H_{i0} = \text{ενθαλπια τηξης ενός 100\% κρυσταλλικού πολυμερους}$$

Δ. Ρεολογία

Ιξωδοελαστικές ιδιότητες σύνθετων συστημάτων



Απλά μοντέλα σύνθετου συστήματος

$$1) \quad G^* = (1-\varphi_s) G_a^* + \varphi_s G_s^* \quad (\text{παράλληλο μον.})$$

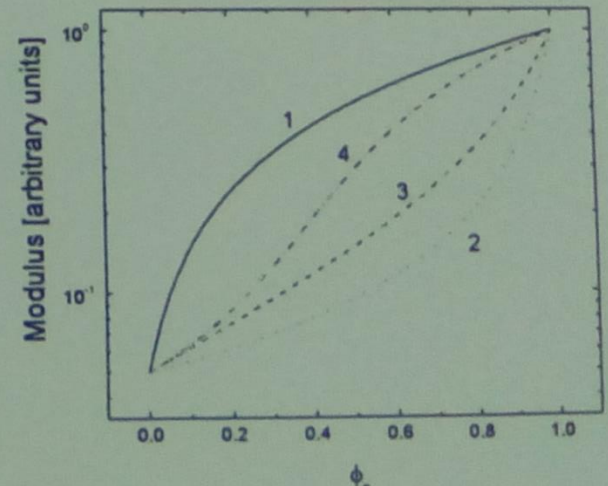
$$2) \quad \frac{1}{G^*} = \frac{1-\varphi_s}{G_a^*} + \frac{\varphi_s}{G_s^*} \quad (\text{σε σειρά})$$

$$3) \quad G^* = \frac{G_a^* \varphi_a G_s^* + (\nu + \varphi_s) G_a^* G_s^*}{(1 + \nu \varphi_s) G_a^* + \nu \varphi_a G_s^*} \quad (\text{Κεττσερ})$$

$$\nu = \frac{2(4-5\nu)}{7-5\nu}, \quad \nu: \text{ λόγος Poisson}$$

$$4) \quad \frac{\varphi_a}{1 + \epsilon \left(\frac{G_a^*}{G^*} - 1 \right)} + \frac{\varphi_s}{1 + \epsilon \left(\frac{G_s^*}{G^*} - 1 \right)} = 1 \quad (\text{Budiansky})$$

$$\epsilon = \frac{2(4-5\nu)}{15(1-\nu)}$$

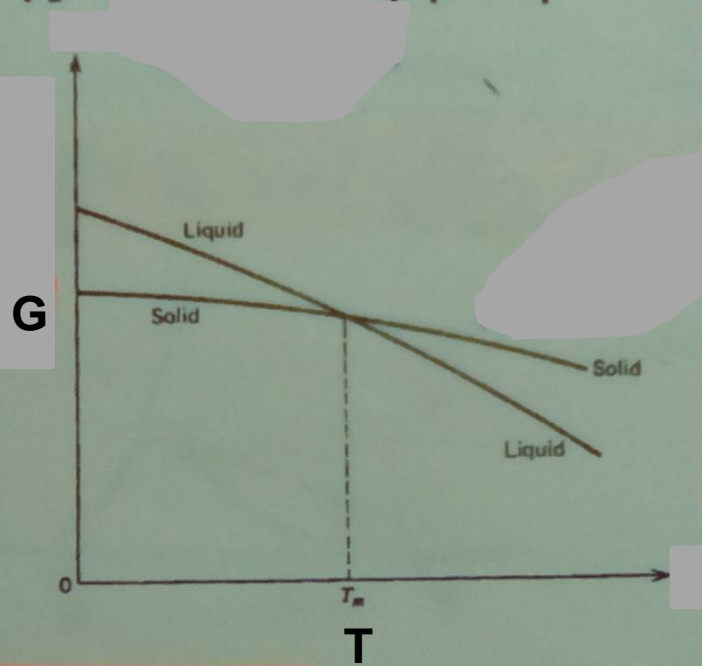




Κρυστάλλωση πολυμερών
II. Κινητική της κρυστάλλωσης

Κινητική μετασχηματισμού φάσεων

σημαντική ποσότητα: η ενέργεια Gibbs και η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία



Τρία στάδια:

- Σχηματισμός σταθερού πυρήνα
- Διάχυση ατόμων
- Ανάπτυξη

Σχηματισμός σταθερού πυρήνα

Μεταβολή της συνάρτησης Gibbs στην τήξη:

$$G_f = G(T, liquid) - G(T, solid) \quad (1)$$

Μεταβολή συνάρτησης Gibbs για τη δημιουργία στερεού σφαιρικού πυρήνα μέσα σε υγρή φάση:

$$G_{nucl} = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 G_f \quad (2)$$

Σχηματισμός σταθερού πυρήνα ακτίνας r^* :

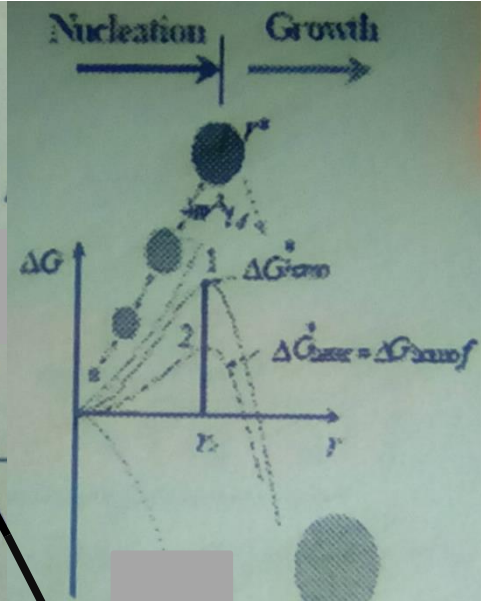
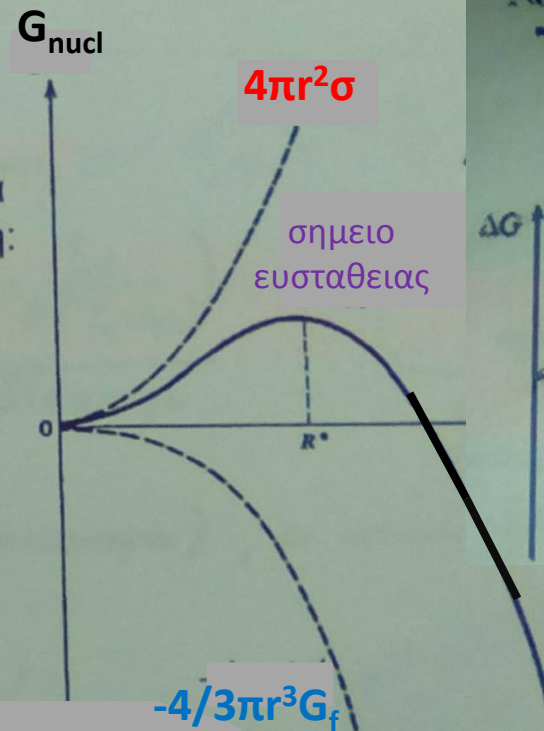
$$\frac{dG_{nucl}(r^*)}{dr} = 0 = 8\pi r^* \sigma - 4\pi r^{*2} G_f \quad (3)$$

$$\Rightarrow r^* = \frac{2\sigma}{G_f} \quad (4)$$

$$\Rightarrow G_{nucl}(r^*) = \frac{16\pi\sigma^3}{3G_f^2} \quad (5)$$

$$r^*(T_m, G_f = 0) = \infty$$

$$r^*(T > T_m, G_f < 0) < 0$$



"The *critical radius* is the minimum size of the crystal that must be formed by the atoms clustering together in a liquid before the solid particle is stable and begins to grow."

- Το μέγεθος των πυρήνων είναι συνάρτηση της T
- Η δημιουργία σταθερού πυρήνα είναι δυνατή μόνο για $T < T_m$

Αριθμός πυρήνων και ρυθμός πυρήνωσης

Αριθμός σταθερών πυρήνων σε όγκο V: $n^* = n' \exp(-G_{nucl}(r^*)/kT)$

Ρυθμός διάχυσης ατόμων/μορίων υγρού προς τον στερεό πυρήνα:

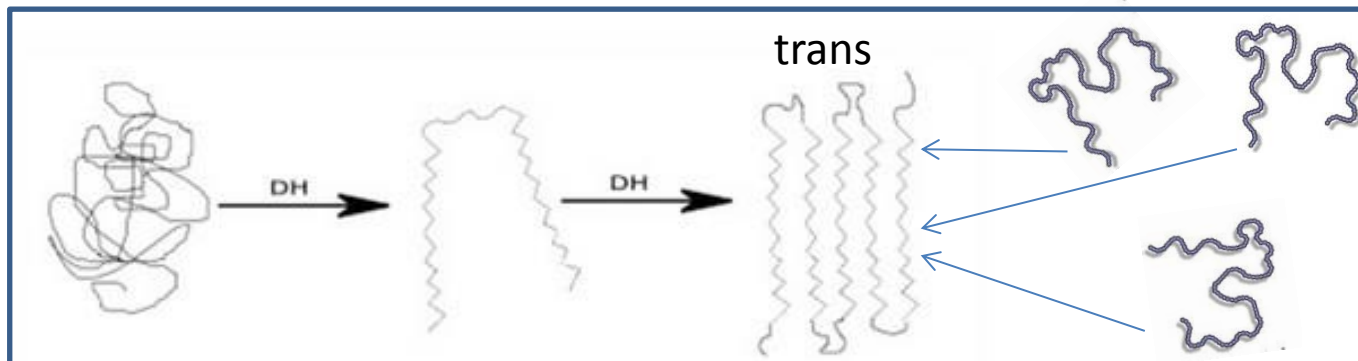
$$\exp(-G_{dif}/kT)$$

χρειάζεται
ευκινησια

Ρυθμός πυρήνωσης, δηλ. ο αριθμός των πυρήνων ανά sec και ανά cm^3 :

$$N^* = N' \exp[-(G_{nucl}(r^*) + G_{dif})/kT]$$

Ρυθμος
εμφανισης
πυρηνων



Ρυθμός πυρηνογέννησης

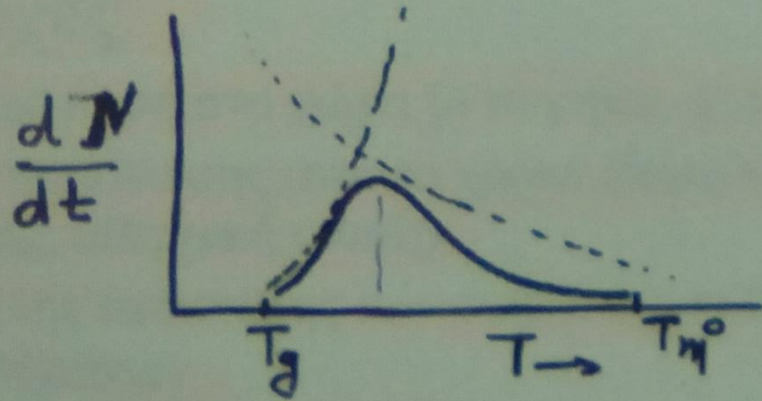
περιγραφει το
τοπικο ιξωδες

αν κανω κρυσταλλο στο T_m^0 θα
παρω ιδανικο κρυσταλλο αλλα με
μηδενικο ρυθμο

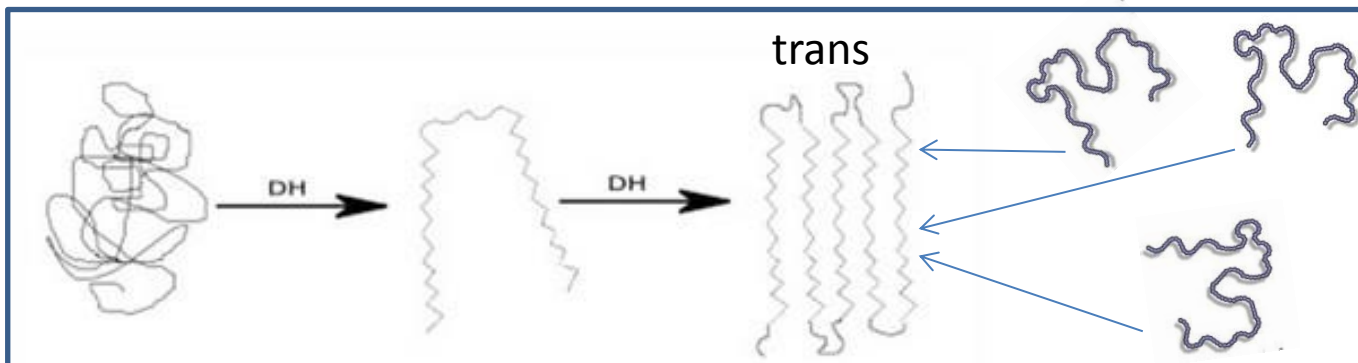
Όρος διάχυσης

Όρος πυρηνογέννησης

$$\frac{dN}{dt} \cong J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_c - T_\infty)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\zeta^3 T_m^0 \Delta H^*}{(\Delta H^*)^2 T_c (T_m^0 - T)^2}\right)$$



στο T_g εχω τεραστιο ιξωδες
και δεν θα γινει πυρηνας



Σχηματισμός σταθερού πυρήνα

θεωρούμε
εφαίρειο
κρυστάλλο

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

κρίσιμη αντίνα r^*
για το σχηματισμό
σταθερού πυρήνα

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r^2 \Delta g + 8\pi r \sigma = 0$$

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta g} \quad \left(\Delta g = \Delta H^0 \frac{T_m^0 - T_m}{T_m^0} \right)$$

Virgin nucleus :

$$r^* = -\frac{2\sigma T_m^0}{\Delta H^0 \Delta T} \quad (2)$$

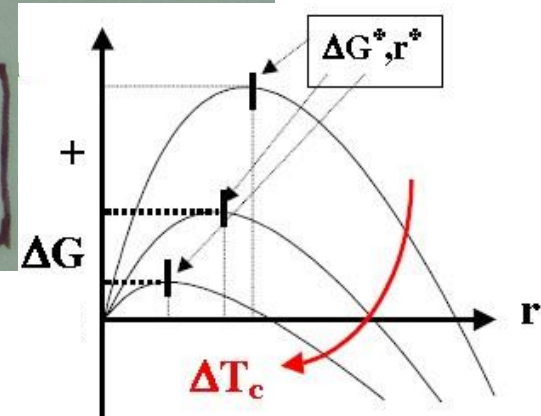
$$r^* \sim \frac{1}{\Delta T}$$

$$(\Delta T = T_m^0 - T_c)$$

κρίσιμη ε. ενέργεια: (1) & (2)

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \sigma^3 (T_m^0)^2}{3 \cdot (\Delta H^0)^2 (\Delta T)^2}$$

Το παχος του
κρυσταλλου
εξαρταται απο τον
βαθμο υποψυξης



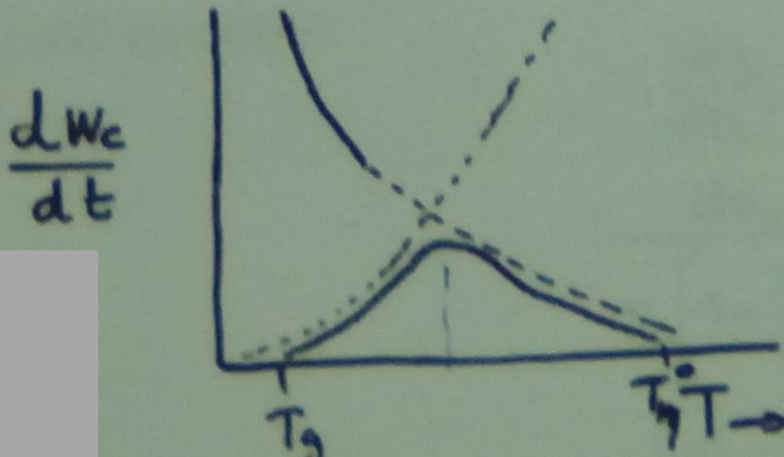
2+3) Διάχυση και ανάπτυξη κρυστάλλων

ρυθμός ανάπτυξης κρυστάλλων:

$$G = \frac{dW_c}{dt} = C \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{E_d}{R(T_c - T_{\infty})}\right)}_{\text{όρος διάχυσης}} \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{K_g}{T_c(T_m^0 - T_c)}\right)}_{\text{όρος ανάπτυξης}}$$

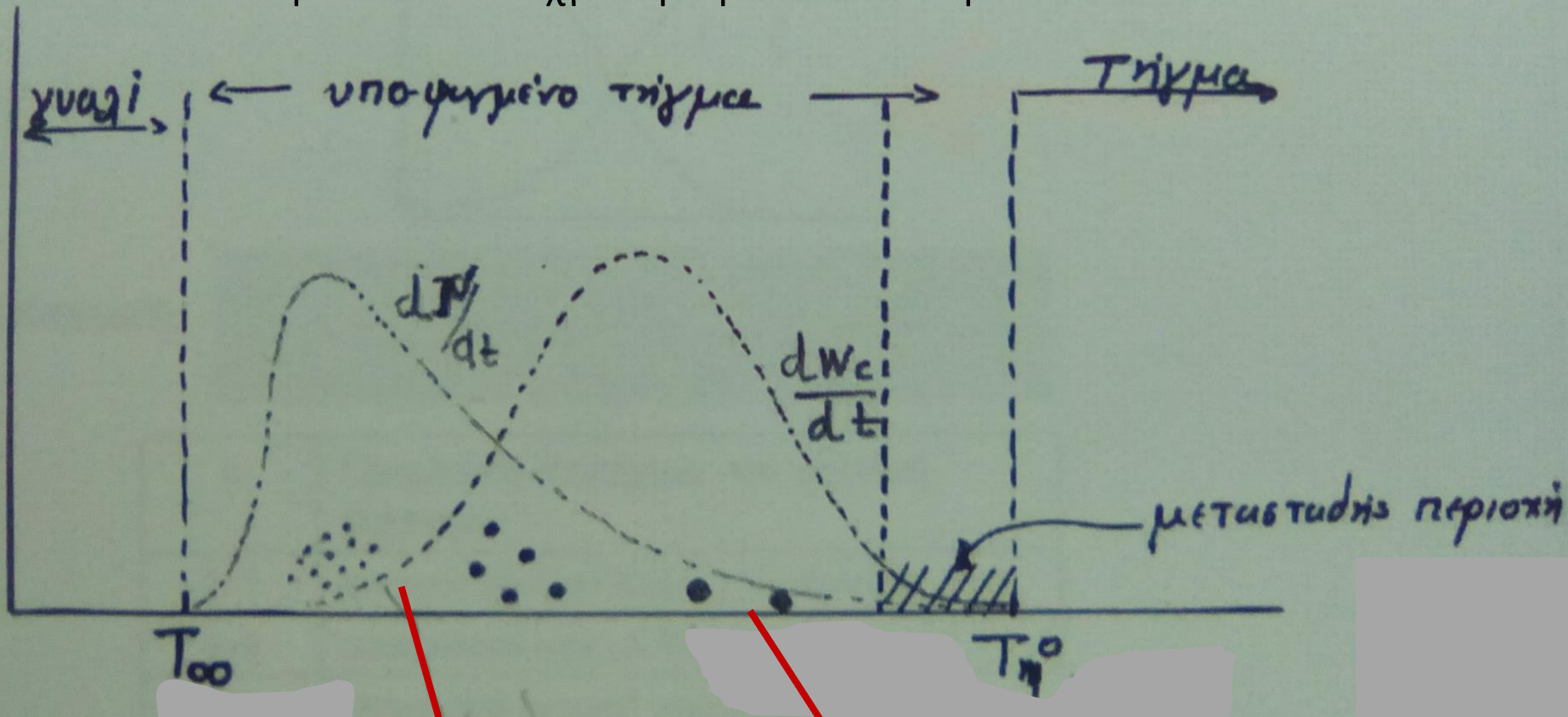
C (ευκινησία, τυμπικότητα);

(ατακτικά πολυμερη : $C=0$)



Πυρηνογέννηση και ανάπτυξη

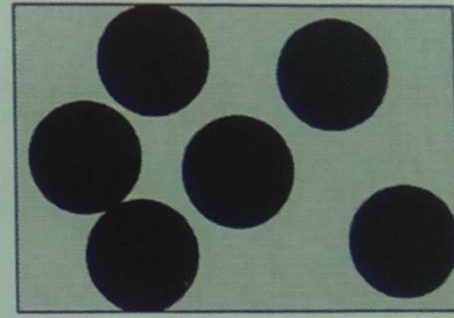
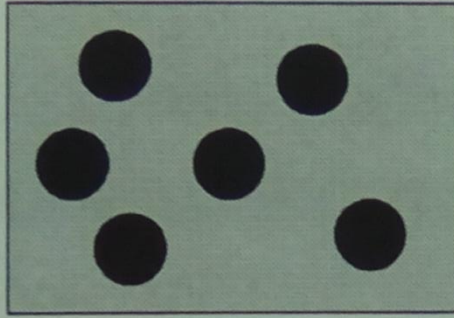
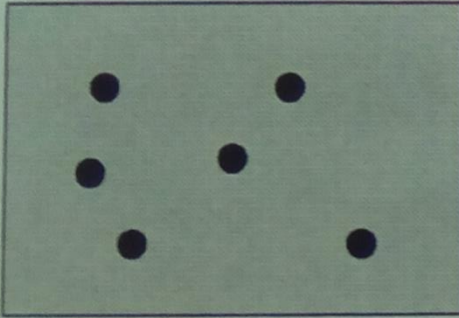
Διαλεγοντας την θερμοκρασια που φτιαχνω τον κρυσταλλο ελεγχω την κρυσταλλικοτητα του υλικου



Μικρη
κρυσταλλικοτητα και
πολλες αναδιπλωσεις

Μεγαλη
κρυσταλλικοτητα

Κινητική πυρήνωσης και ανάπτυξης τύπου Avrami/Kolmogorov



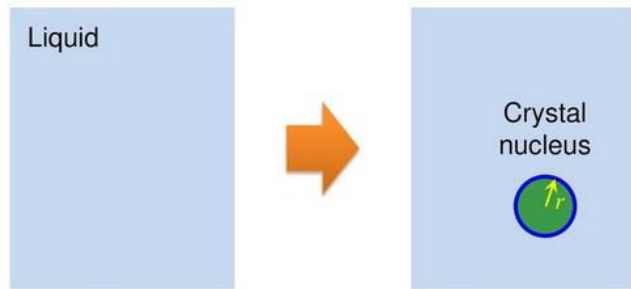
Παραδοχές

- τυχαία πυρήνωση στο χώρο (n πυρήνες ανά μονάδα όγκου)
 - εξάρτηση πυρήνωσης από το χρόνο (θερμική $n=Nt$, N : σταθερά πυρήνωσης, αθερμική $n \neq n(t)$)
 - Εξάρτηση της ανάπτυξης των πυρήνων από το χρόνο: $r=Gt$, G : σταθερά αύξησης πυρήνων
 - Πυκνότητες υγρής και στερεάς φάσης παραμένουν σταθερές ($\rho_l, \rho_s = \text{σταθ.}$)
-
- Ομοιογενής και ετερογενής πυρήνωση (παρουσία προσμίξεων, ελεύθερων επιφανειών)

- Crystallization starts via nucleation and continues via crystallite growth
- Homogeneous or heterogeneous:
 - **Homogeneous nuclei** are formed from molecules or molecular segments of the crystallizing **material itself**; called **spontaneous or thermal nucleation**
 - **Heterogeneous nucleation** is caused by the surface of **foreign bodies** in the crystallizing material such as dust particles or purposely added nucleating agents

Thermodynamics of homogeneous nucleation

Homogeneous nucleation from a fluid phase

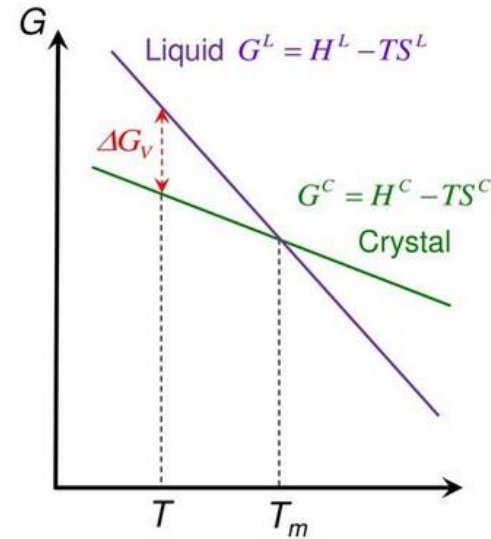


$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S$$

↑ Volumetric ↑ Surface

Negative, and represent the decrease in free energy upon solidification

involves the increase in energy required to form a new surface



- Volumetric Gibbs free energy change

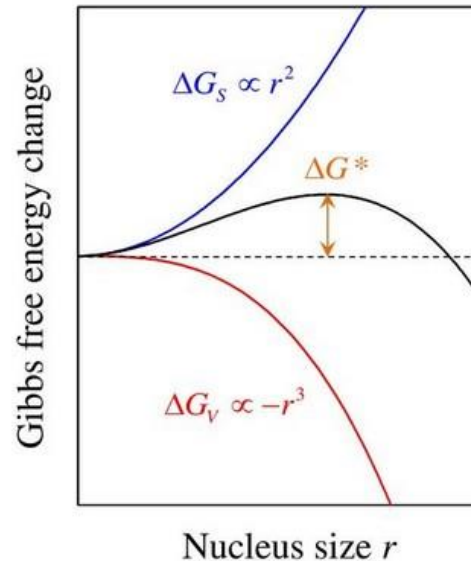
$$\Delta G_V = (T - T_m) \cdot (S^L - S^C)$$

$$= (T - T_m) \cdot \frac{\Delta H_m V}{T_m}$$

$$= -\Delta T \cdot \frac{H_m}{T_m} \cdot \frac{4\pi r^3}{3}$$
- Surface energy change

$$\Delta G_S = \gamma S = 4\pi\gamma r^2$$

Gibbs free energy change in solidification



- Gibbs free energy change of nucleation

$$\Delta G = -\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + 4\pi\gamma r^2$$
- Critical nucleus size

$$r^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_m \Delta T}$$
- Energy barrier towards nucleation

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma^3 T_m^2}{\Delta H_m^2 \Delta T^2}$$

Heterogeneous nucleation

- Gibbs free energy change of cluster formation

- Volumetric term

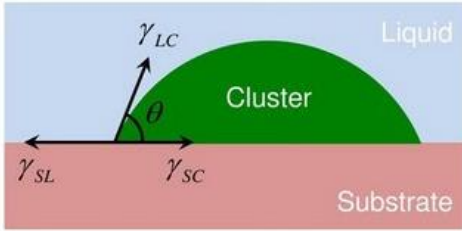
$$\Delta G_V = -\Delta T \cdot \frac{\Delta H_m}{T_m} \cdot V_C$$

- Surface term

$$\Delta G_S = \gamma_{LC} S_{LC} + \gamma_{SC} S_{SC} - \gamma_{SL} S_{SL}$$

$$\Delta G_{het} = \Delta G_V + \Delta G_S = \left(-\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + 4\pi r^2 \gamma_{LC} \right) \cdot S(\theta)$$

$$\Delta G_{het} / \Delta G_{homo} = S(\theta) \quad S(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 < 1$$



Y-L equation: $\gamma_{SL} = \gamma_{SC} + \gamma_{LC} \cos \theta$

Heterogeneous nucleation

- Gibbs free energy change of cluster formation

- Volumetric term

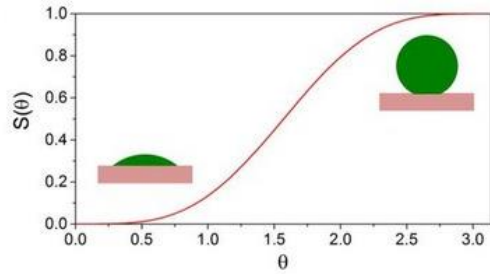
$$\Delta G_V = -\Delta T \cdot \frac{\Delta H_m}{T_m} \cdot V_C$$

- Surface term

$$\Delta G_S = \gamma_{LC} S_{LC} + \gamma_{SC} S_{SC} - \gamma_{SL} S_{SL}$$

$$\Delta G_{het} = \Delta G_V + \Delta G_S = \left(-\frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m} \cdot \frac{4\pi r^3}{3} + 4\pi r^2 \gamma_{LC} \right) \cdot S(\theta)$$

$$\Delta G_{het} / \Delta G_{homo} = S(\theta) \quad S(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 < 1$$



Heterogeneous nucleation

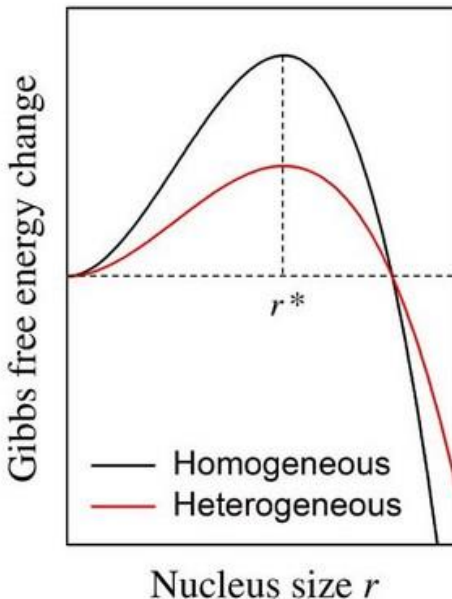
- Critical nucleus size

$$r_{het}^* = \frac{2\gamma T_m}{\Delta H_m \Delta T} = r_{homo}^*$$

- Energy barrier towards nucleation

$$\Delta G_{het}^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{LC} T_m^2}{\Delta H_m^2 \Delta T^2} \cdot S(\theta)$$

Wetting on a substrate reduces energy barrier towards nucleation



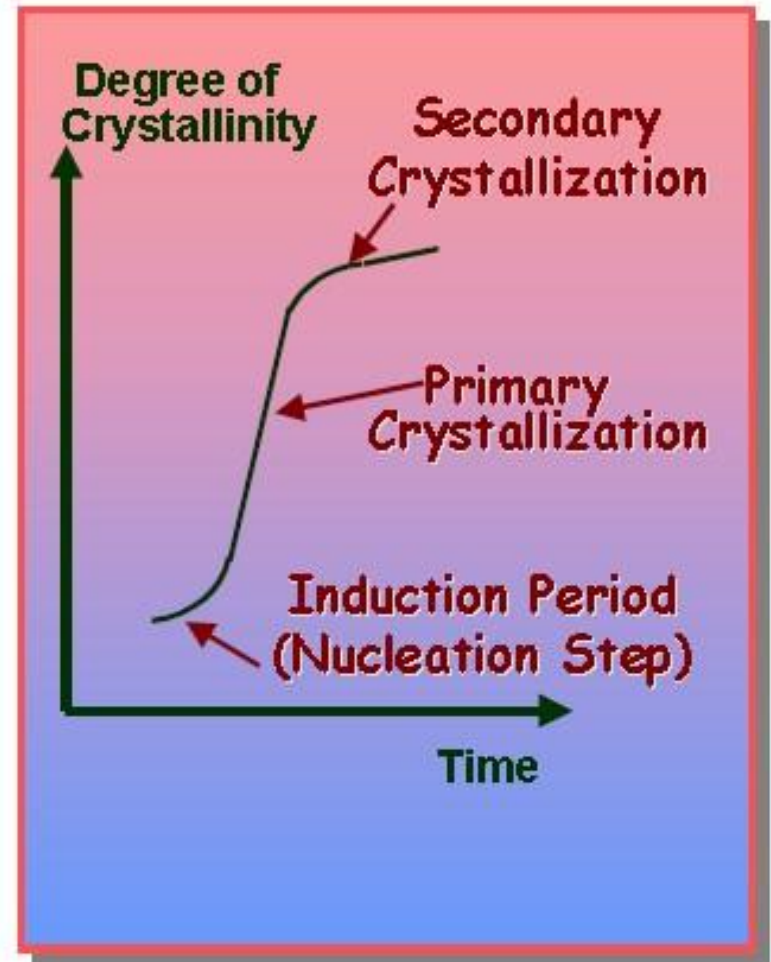
Crystallization kinetics

- The extent of crystallization during melt processing depends on the rate of crystallization and the time during which melt temperatures are maintained
- Some polymers that have low rates of crystallization (i.e. PCL) can be quenched rapidly to achieve an amorphous state
- On the other hand, some polymers crystallize so rapidly that a totally amorphous state cannot be obtained by quenching (PE)

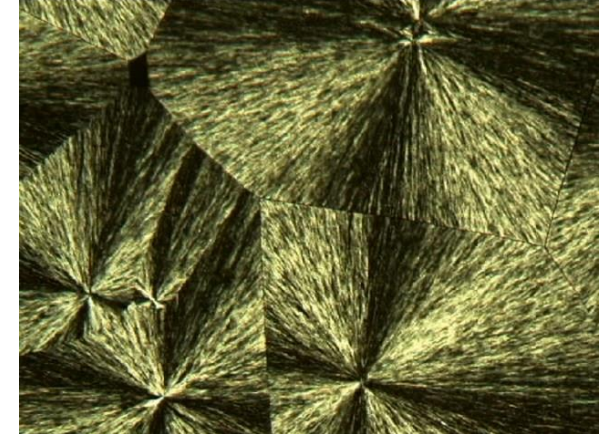
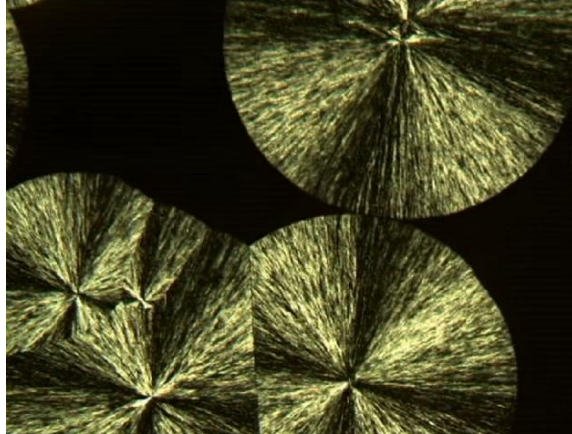
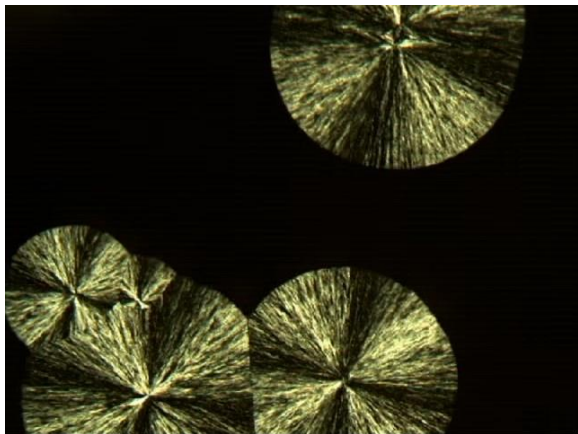
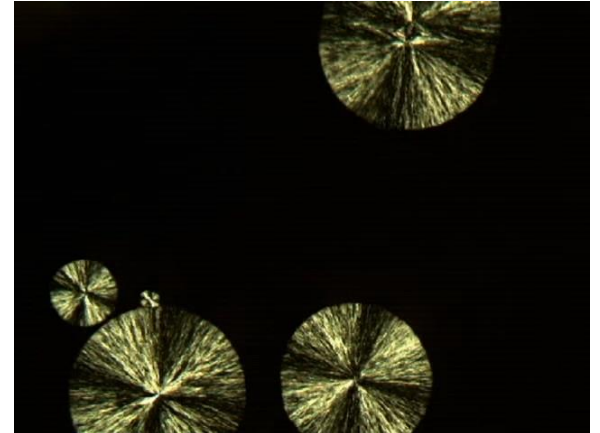
Crystallization Kinetics

General Features

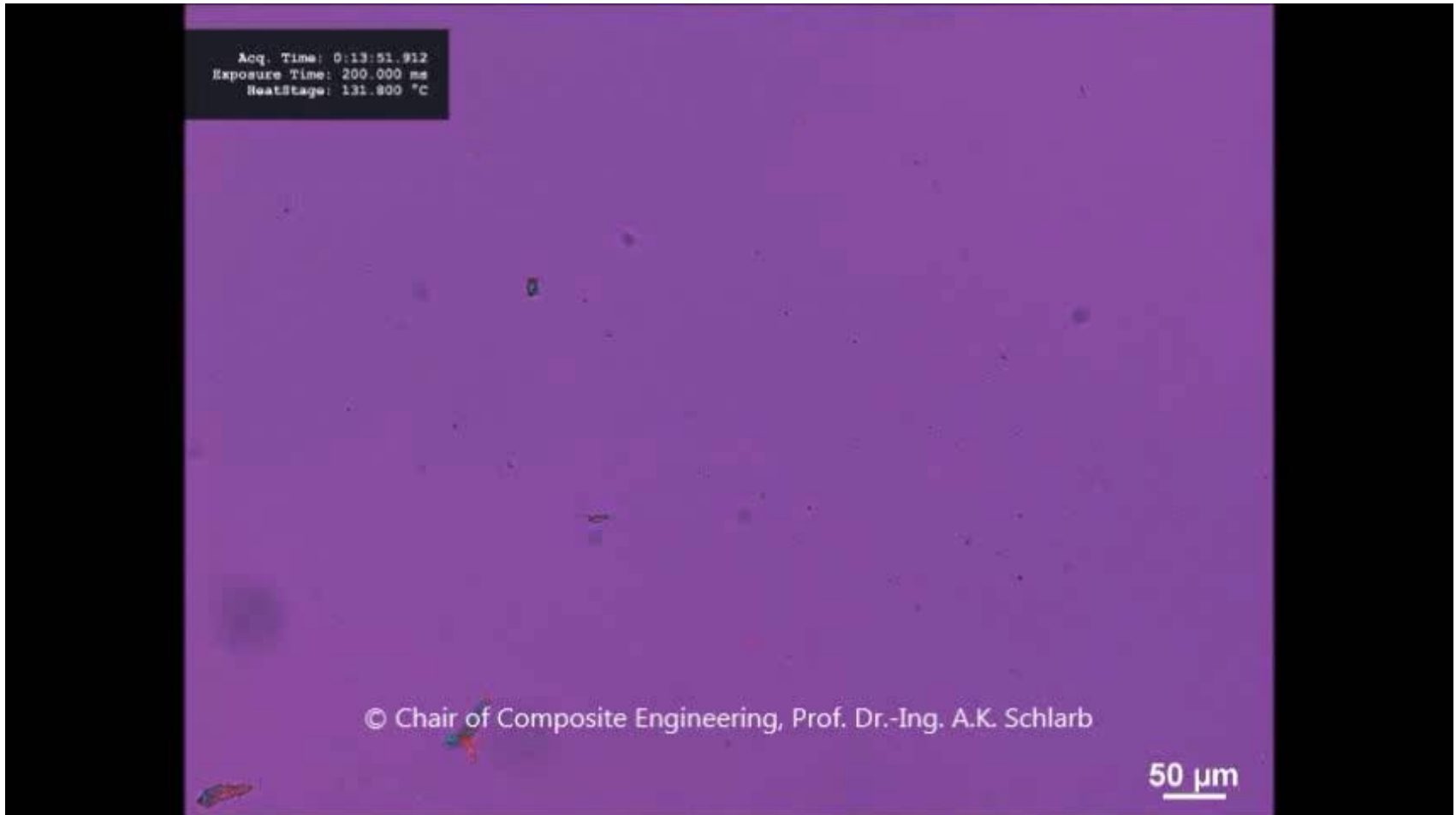
- Induction period - formation of primary nuclei
- Primary crystallization - a period of fast spherulitic growth
- Secondary crystallization - a period of slower crystallization that occurs once the spherulites have impinged on one another



Πυρήνωση και ανάπτυξη σε ημικρυσταλλικά πολυμερή



Πυρήνωση και ανάπτυξη σε ημικρυσταλλικά πολυμερή



Avrami equation

- Ολικός αριθμός πυρήνων ή σφαιρών ή σφαιρόλιθων σε χρόνο dt (m_0 η αρχική μάζα):

$$dn \frac{m_0}{\rho_l} = \frac{Nm_0 dt}{\rho_l}$$

- Μάζα πυρήνων ή σφαιρών ή σφαιρόλιθων σε χρόνο t :

$$dm_s = \frac{Nm_0 dt}{\rho_l} \cdot \frac{4}{3} \pi G^3 t^3 \rho_s$$

$$m_s = \int_0^t \frac{Nm_0 dt}{\rho_l} \cdot \frac{4}{3} \pi G^3 t^3 \rho_s$$

$$\frac{m_s}{m_0} = \frac{\pi N G^3 \rho_s t^4}{3 \rho_l}$$

- Μάζα τήγματος σε χρόνο t :

$$1 - \frac{m_s}{m_0} = \frac{m_l}{m_0} = 1 - \frac{\pi N G^3 \rho_s t^4}{3 \rho_l}$$

- Διόρθωση τελικού σταδίου:

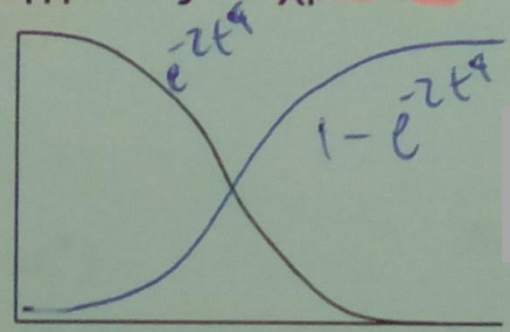
$$\frac{dm_s}{dm_s'} = 1 - \frac{m_s}{m_0}$$

$$\frac{dm_s}{m_0 \left(1 - \frac{m_s}{m_0}\right)} = \frac{N dt}{\rho_l} \cdot \frac{4}{3} \pi G^3 t^3 \rho_s$$

$$\ln \left(\frac{m_0 - m_s}{m_0} \right) = - \frac{\pi N G^3 \rho_s t^4}{3 \rho_l}$$

- Διορθωμένη μάζα σφαιρόλιθων σε χρόνο t : $\frac{m_s}{m_0} = 1 - \exp(-zt^4)$

- Διορθωμένη μάζα τήγματος σε χρόνο t : $\frac{m_l}{m_0} = \exp(-zt^4)$



- Γενίκευση: $\frac{m_s}{m_0} = 1 - \exp(-zt^n) \dots \dots \dots t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{z}\right)^{1/n}$

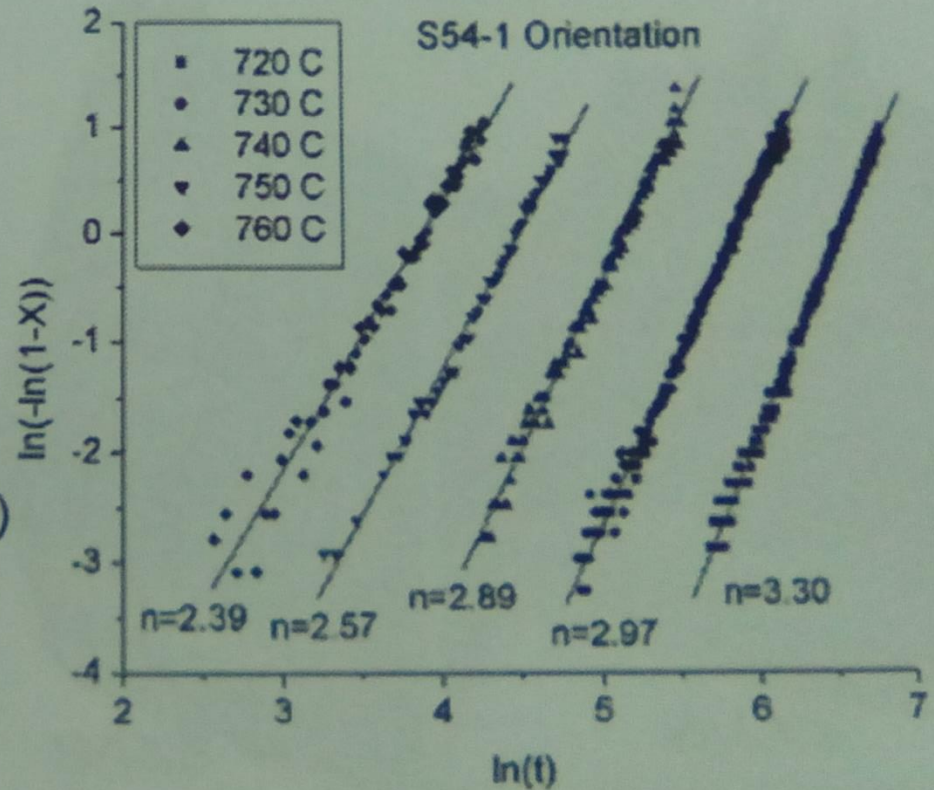
n	Γεωμετρία πυρήνων και χρονική εξάρτηση
3+1	σφαιρόλιθοι από θερμική πυρήνωση
3+0	σφαιρόλιθοι από μη θερμική πυρήνωση
2+1	δίσκοι από θερμική πυρήνωση
2+0	δίσκοι από μη θερμική πυρήνωση
1+1	ράβδοι από θερμική πυρήνωση
1+0	ράβδοι από μη θερμική πυρήνωση

Γραφική απεικόνιση και εύρεση n και $t_{1/2}$

$$\log(-\ln(1-X)) = \log(z) + n \log(t)$$

n : η κλίση των ευθειών

$t_{1/2}$: εξάρτηση από την υπόψυξη (ΔT)

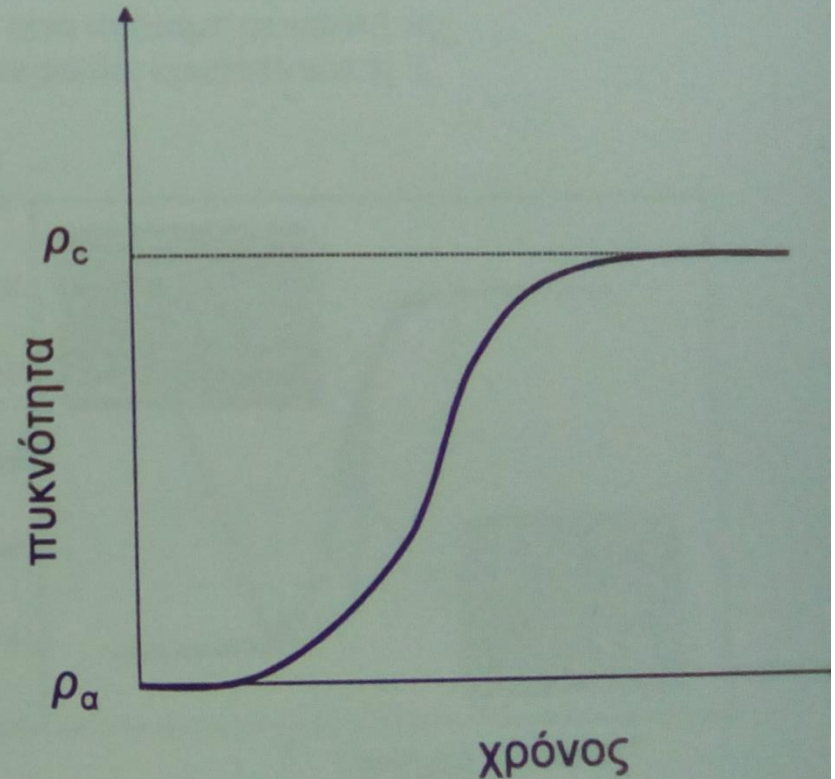


Κινητική της κρυστάλλωσης-Πειράματα

1. πυκνομετρία

$$\frac{\rho(t) - \rho_{\alpha}}{\rho_c - \rho_{\alpha}} = 1 - \exp(-zt^n)$$

ρ_{α} : πυκνότητα άμορφης φάσης (τήγματος)
 ρ_c : πυκνότητα κρυσταλλικής φάσης

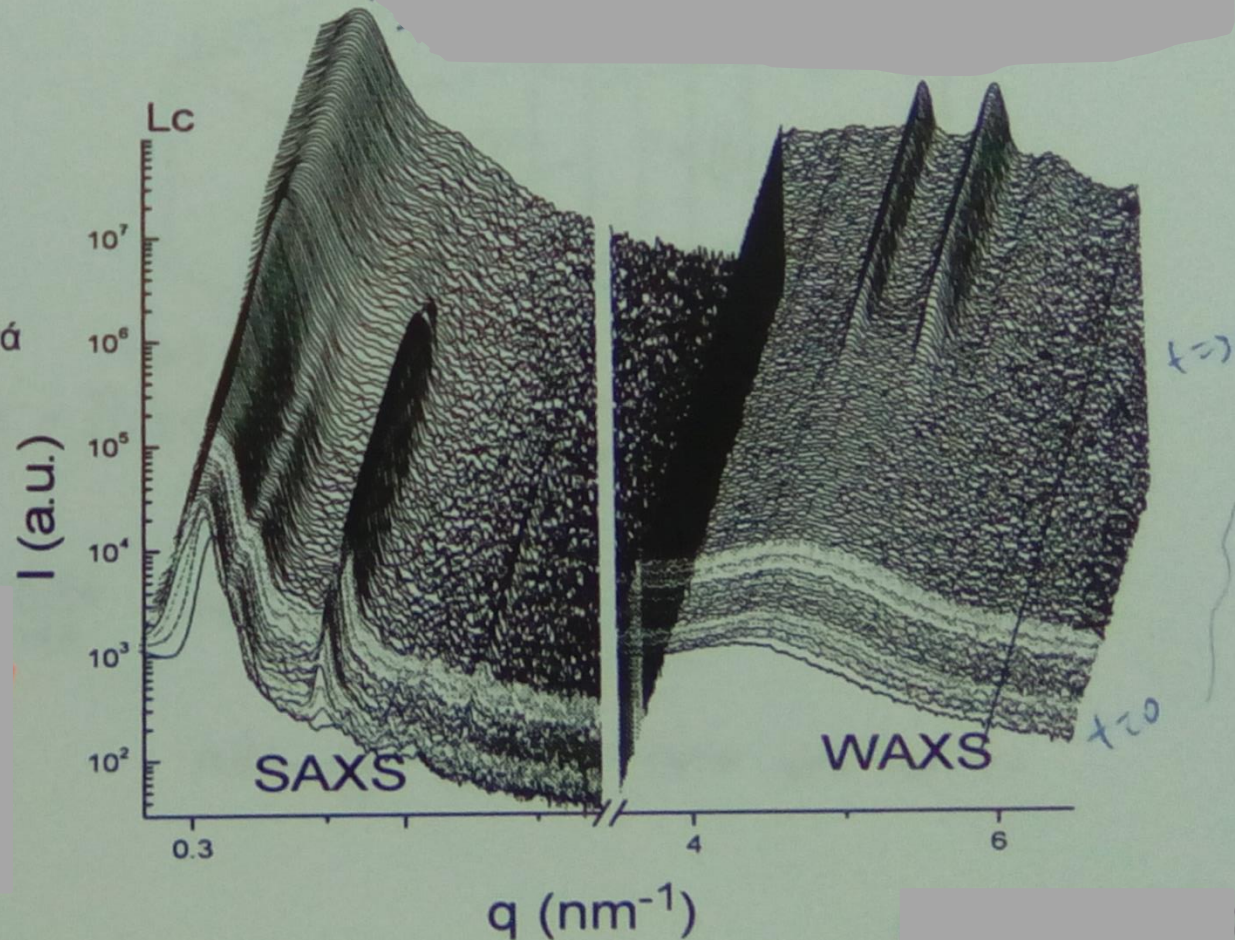


2. Σκέδαση ακτίνων X

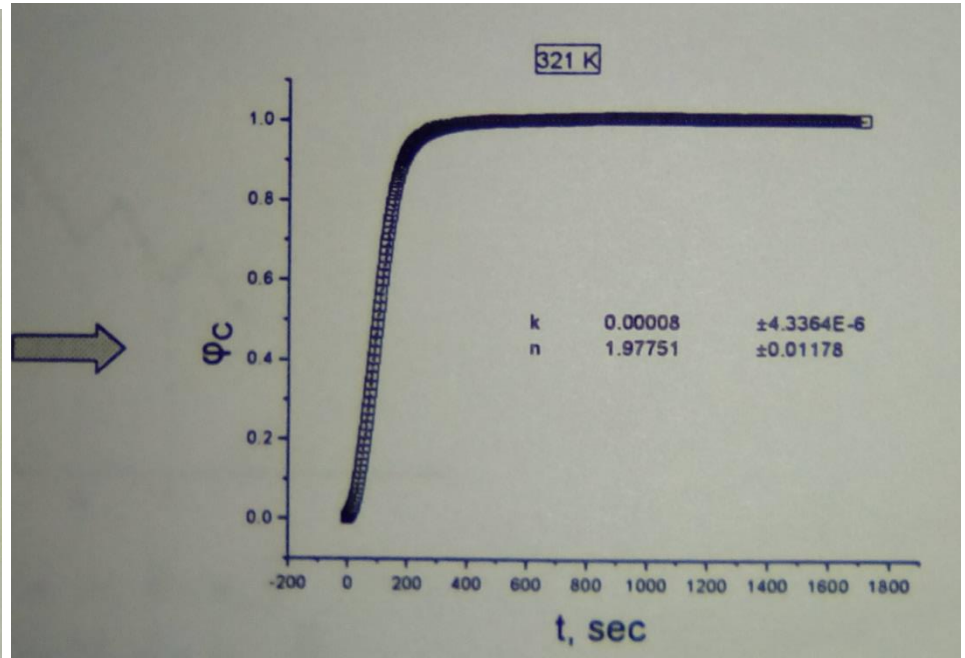
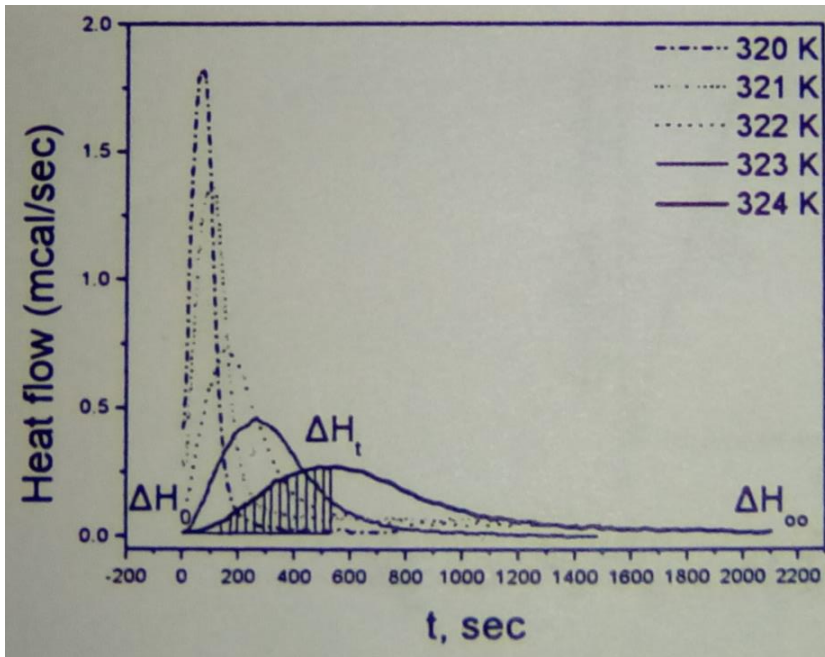
$$\Delta n^2 \phi_c (1 - \phi_c) \propto \int_0^\infty I q^2 dq$$

ϕ_c : κλάσμα όγκου κρυσταλλικής φάσης

Φάσματα σκέδασης ακτίνων X σε μικρές (SAXS) και ευρείες (WAXS) γωνίες μετά από απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας από $T_i > T_m^\circ$ σε $T_f = T_c$



3. Θερμιδομετρία



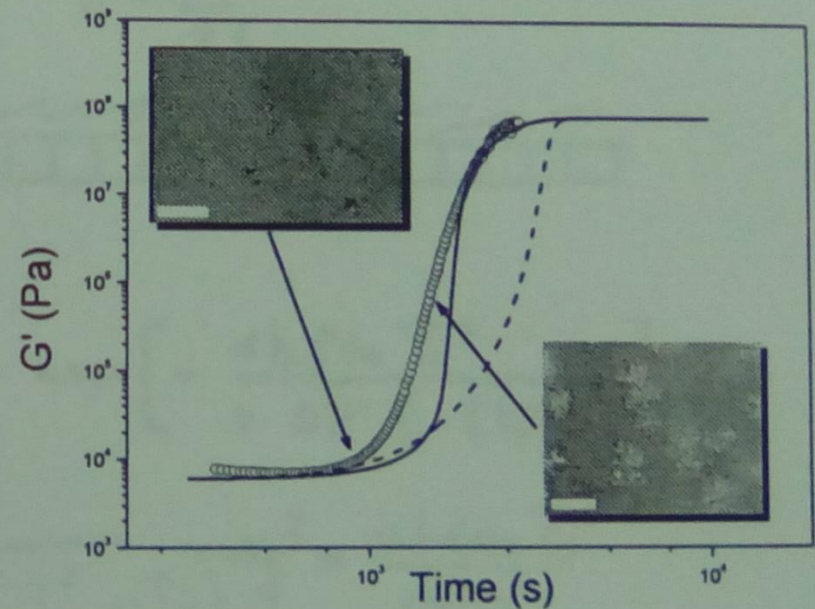
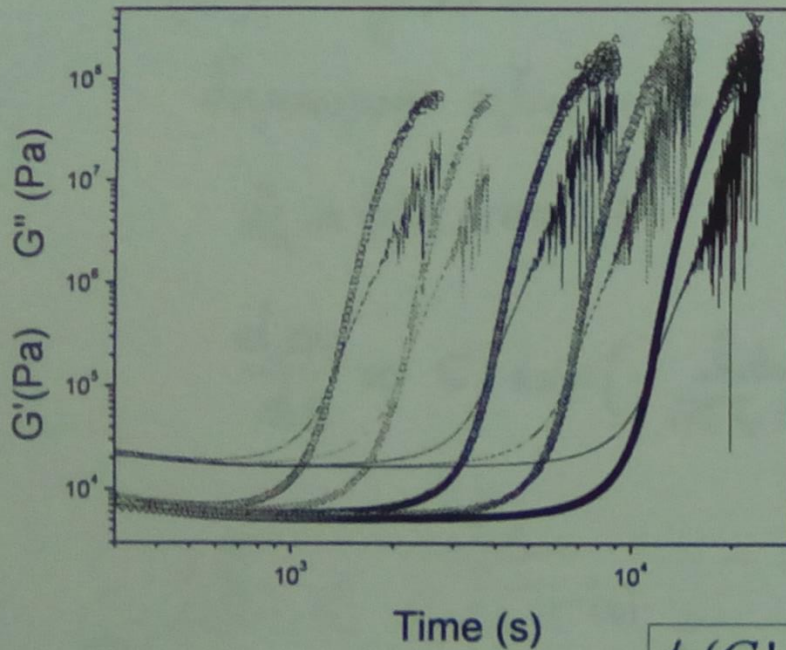
$$1 - X(t) = \frac{\Delta H_\infty - \Delta H_t}{\Delta H_\infty - \Delta H_0} = \exp(-zt^n)$$

$$\log(-\log(1 - X(t))) = \log \frac{z}{2.303} + n \log t$$

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{z} \right)^{1/n}$$

4. ρεολογία

Χρονική εξάρτηση των μέτρων αποθήκευσης (G') και απωλειών (G'') του PEO κατά τη διάρκεια ισόθερμης κρυστάλλωσης μετά από απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας από $T_i > T_m^0$ σε διαφορετικές θερμοκρασίες κρυστάλλωσης T_c

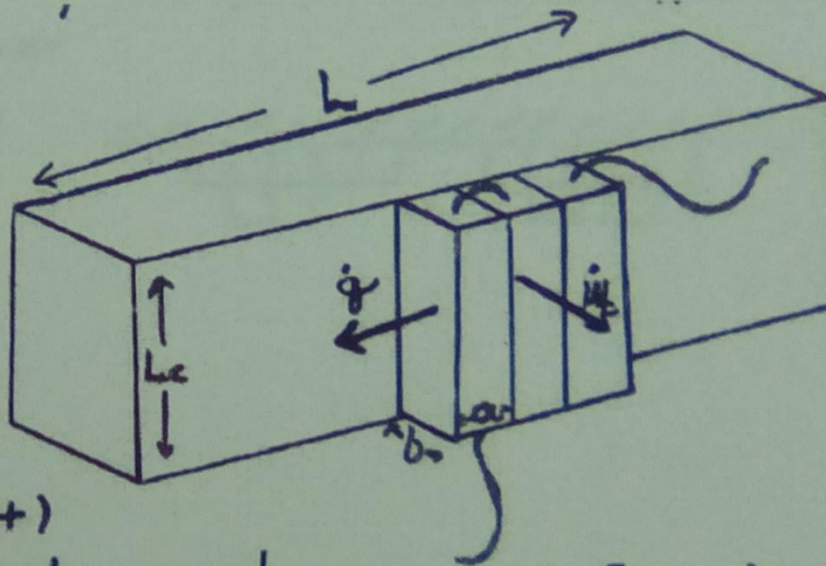


$$\phi_c(G', G'', G(t \rightarrow 0), G(t \rightarrow \infty))$$

$$1 - \phi_c(t) = \exp(-zt^n)$$

Θεωρία ανάπτυξης κρυστάλλων Lauritzen-Hoffman

$$\frac{dW_c}{dt} = f(\Delta T)$$



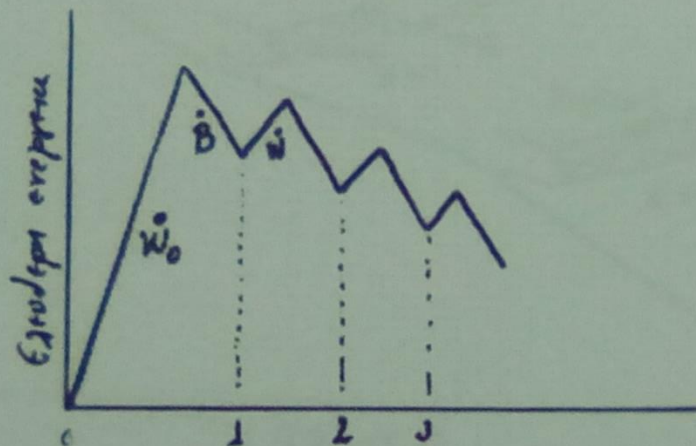
$$\Delta G = V \cdot \Delta g + \sum_i A_i \gamma_i \quad ; \quad \frac{dW_c}{dt} = c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_c - T_0)}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT_c}\right)$$

1^ο βήμα: $\frac{dW_0}{dt} = \dot{W}_0 = c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_c - T_0)}\right) \cdot \exp\left[-\frac{2blc\gamma - \psi ablc\Delta g}{kT_c}\right]$

$ablc \cdot \Delta g$: ελεύθερη ενέργεια κρυστάλλωσης

2^ο βήμα $\dot{B} = c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_c - T_{\infty})}\right) \cdot \exp\left[-\frac{(\psi - \psi)abL_c \Delta q}{\kappa T_c}\right]$

3^ο βήμα: $\dot{W}_i = c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_c - T_{\infty})}\right) \cdot \exp\left[-\frac{2ab\delta e - \psi abL_c \Delta q}{\kappa T_c}\right]$



$$\dot{W}_c = N_0 \dot{W}_0 - N_1 \dot{B} = N_1 \dot{W} - N_2 \dot{B}$$

$$= N_n \dot{W} - N_{n+1} \dot{B}$$

$$\dot{W}_c = N_0 \dot{W}_0 \left(1 - \frac{\dot{B}}{\dot{W}}\right)$$


$$\dot{W}_c = N_0 \cdot c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_c - T_{\infty})}\right) \cdot \exp\left[-\frac{(2bL_c\delta - \psi abL_c \Delta q)}{\kappa T_c}\right] \times$$

$$\times \left[1 - \exp\left[-\frac{(2ab\delta e - \psi abL_c \Delta q)}{\kappa T_c}\right]\right]$$

μέσο
Γνώσας
Κριτάση: $\langle L_c \rangle = \frac{\int_{2\delta/\Delta g}^{\infty} L_c \dot{w}_c(L_c) dL_c}{\int_{2\delta/\Delta g}^{\infty} \dot{w}_c(L_c) dL_c}$

$$L_{c, \min} = \frac{2\delta}{\Delta g} = \frac{2\delta_c T_{\eta}^{\circ}}{\Delta H^{\circ} \rho_c (T_{\eta}^{\circ} - T_c)} \quad \rightarrow T_c = T_{\eta}^{\circ} \left[1 - \frac{2\delta_c}{\Delta H^{\circ} \rho_c L_{c, \min}} \right]$$

$$\langle L_c \rangle = \frac{2\delta}{\Delta g} + \frac{kT}{2\delta\delta} \cdot \frac{(2 + (1-2\psi)\alpha \frac{\Delta g}{2\delta_c})}{(1 - \frac{\alpha \Delta g \psi}{2\delta}) \cdot (1 + \frac{\alpha \Delta g (1-\psi)}{2\delta})}$$



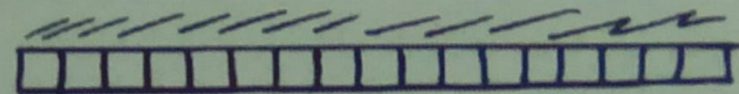
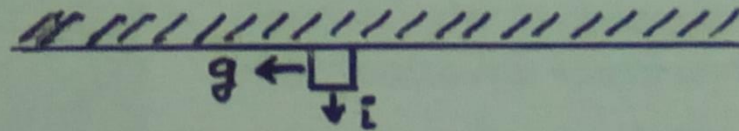
 δL_c

3 περιοχές ανάπτυξης

$$(I) \quad \dot{g} \gg \dot{l}$$

δημιουργία αξιοχίτων

$$\dot{w}_c = b \dot{l} L = b a \eta_s \dot{l}$$



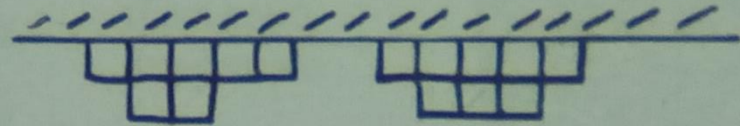
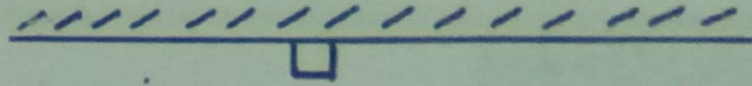
$$\frac{dw_c}{dt} = c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T_c - T_{\infty})}\right) \cdot \exp\left[-\frac{4b\delta\delta_e T_{\eta}^{\circ}}{\kappa \cdot \Delta H^{\circ} T_c \cdot (T_{\eta}^{\circ} - T_c)}\right]$$

$$K_g^I = \frac{4b\delta\delta_e T_{\eta}^{\circ}}{\Delta H^{\circ} \cdot \kappa}$$

(II) $\dot{g} \approx i$

Γημιουργία σφαιροειδών
 $\dot{w}_c = b \sqrt{ig}$

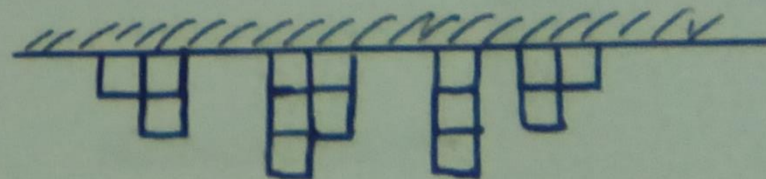
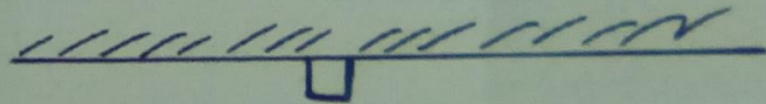
$$K_g^{II} = \frac{2b \delta \delta_e T_H^\circ}{\Delta H^\circ \cdot K}$$



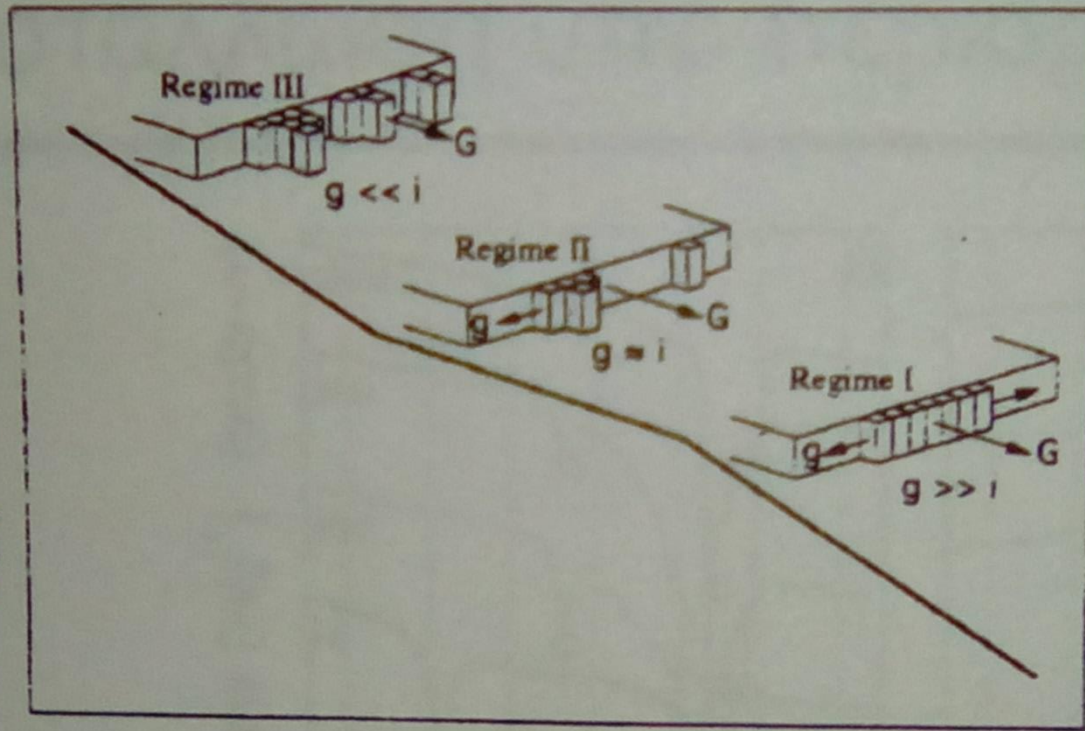
(III) $\dot{g} \leq i$

Γημιουργία σφαιροειδών

$$K_g^{III} = \frac{4b \delta \delta_e T_H^\circ}{\Delta H^\circ \cdot K}$$



$$\frac{\dot{W}_c}{\ln(G)} + \frac{E_a}{U/R(T_c - T_s)}$$



$1/(T_c - T_s)$

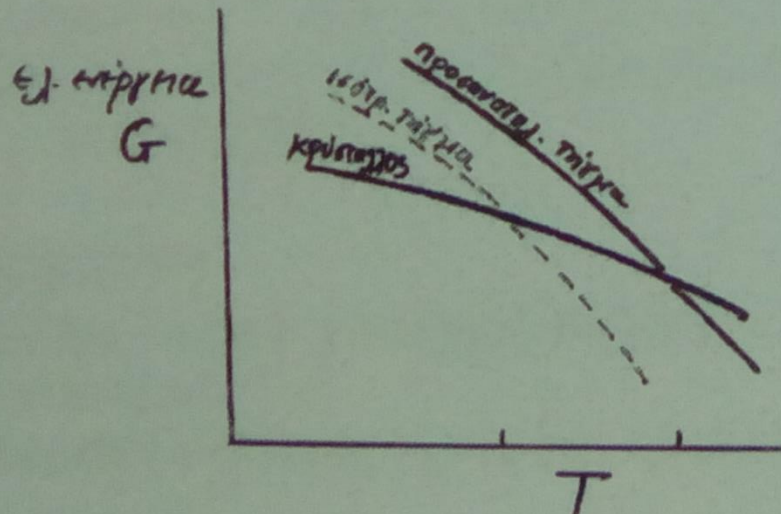
	PEO	PCL	PP
E_a	1500 cal/mol	1500 cal/mol	1500 cal/mol
c_2	30	30	50
b_0	4.5 Å	4.1 Å	6.3 Å
ΔH_f	197 J/g	142 J/g	160 J/g
T_g	-67°C	-63°C	-12°C

Κρυστάλλωση υπό εξωτερική διάτμηση



Γυάλινη ίνα μετακινείται απότομα σε τήγμα ισοτακτικού PP
 Παρατήρηση: οι σφαιρόλιθοι αναπτύσσονται κοντά στην ίνα

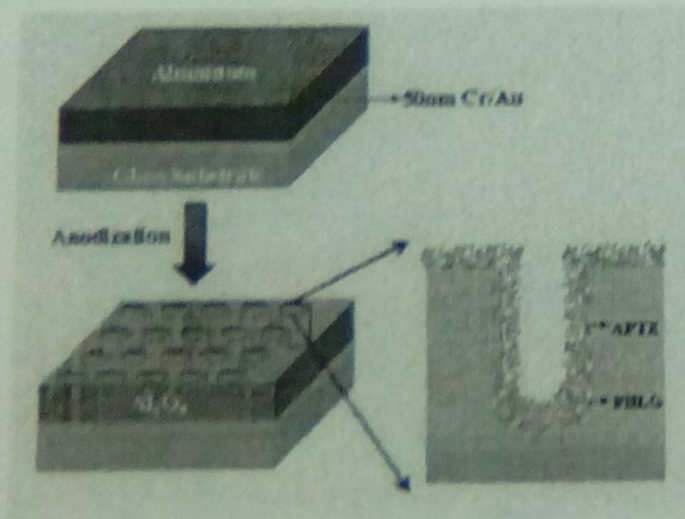
$$T_m^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S} \approx \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ} - \frac{R}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right)}$$



επίδρυνη διάτμησης:
 ~ αύξηση του κρημίου τήγμης

Κρυστάλλωση υπό περιορισμό

Κατασκευή Νανοπορώδους Al_2O_3



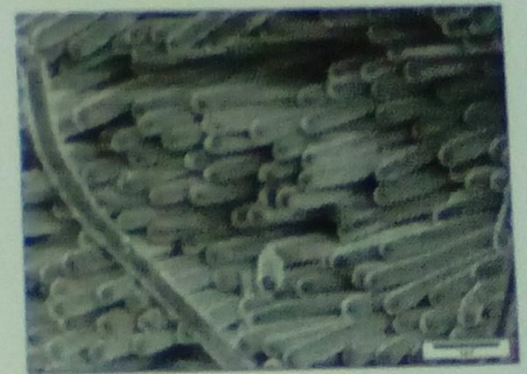
Κενοί νανοπόροι
 Al_2O_3 με
εξαγωνική
συμμετρία



iPP/ Al_2O_3
με εξαγωνική
συμμετρία



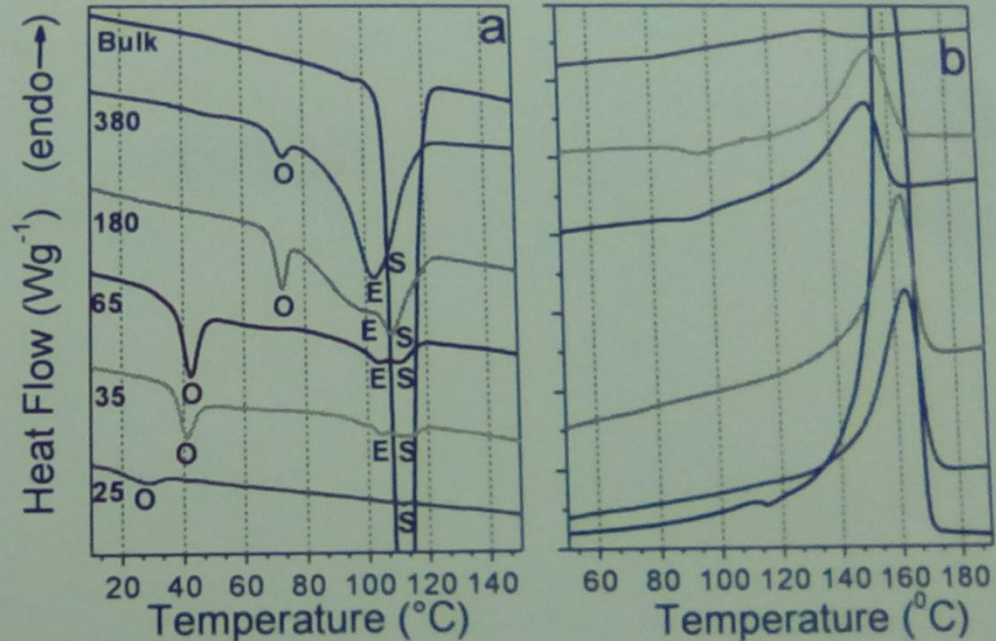
Νανοκύλινδροι iPP



Κρυστάλλωση υπό περιορισμό

Θερμικές μετρήσεις
iPP/Al₂O₃

Ομογενής (O)
και Ετερογενής (E)
Κρυστάλλωση iPP
σε νανοπορώδη Al₂O₃
διαφορετικών διαμέτρων



iPP απουσία περιορισμού: $R(\text{σφαιρόλιθων}) \sim 10 \mu\text{m}$, όγκος ανά πυρήνα: $\sim 10^{-7} \text{mm}^3$ (E)

iPP/AAO (380 nm): όγκος πόρου: $\sim 10^{-8} \text{mm}^3$ (E)

iPP/AAO (25 nm): όγκος πόρου: $5 \times 10^{-11} \text{mm}^3$ (O)

Κρυστάλλωση υπό περιορισμό

- Μείωση του βαθμού κρυστάλλωσης με τον περιορισμό.
- Απουσία κρυστάλλωσης σε πόρους με $d \sim 20$ nm.
- Διαστάσεις κρίσιμου πυρήνα: $r^* \sim d$

$$r^* = 4\sigma_e T_m^0 / \Delta T \Delta H_m \rho_c$$

