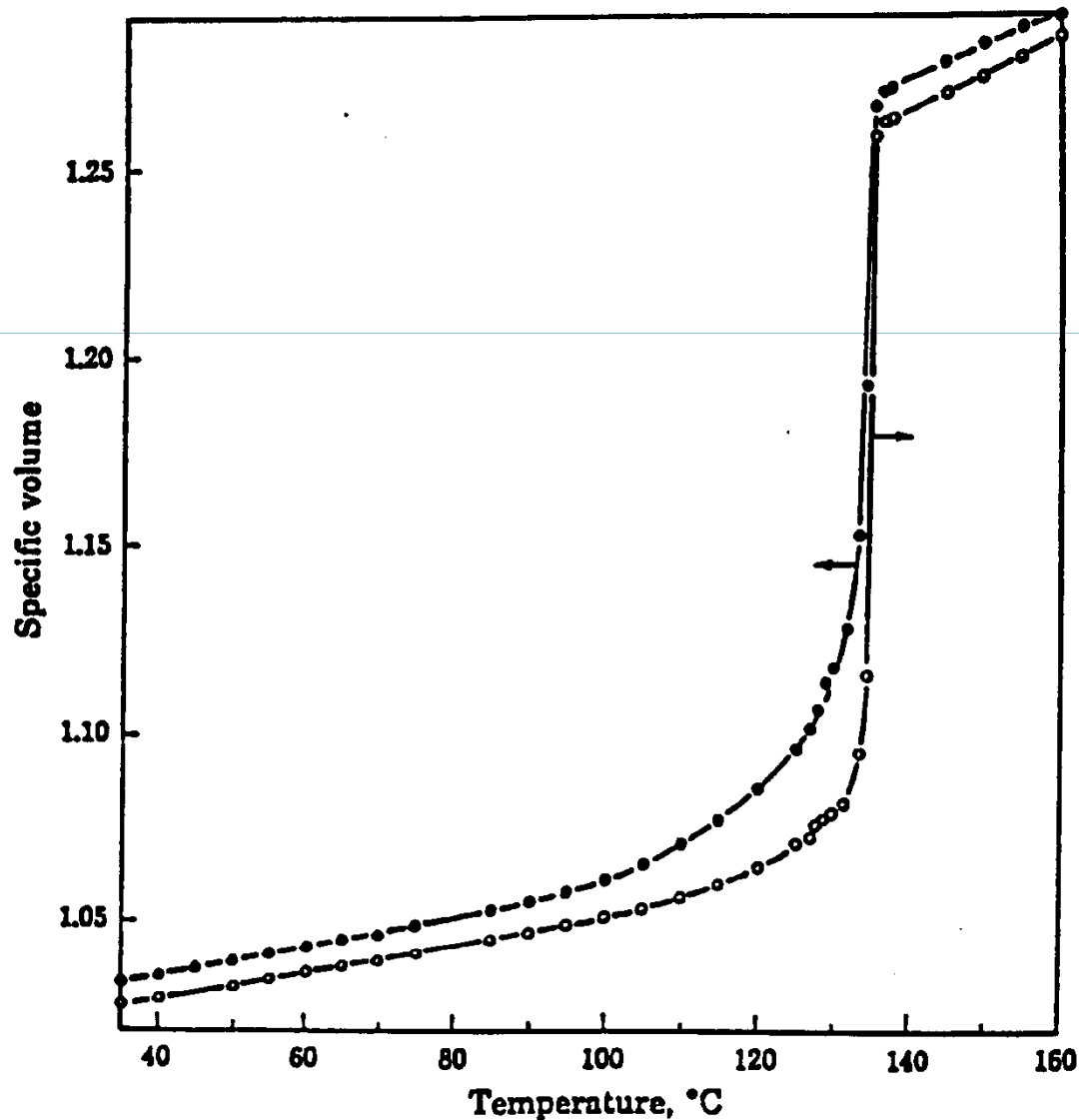


Κρυστάλλωση Πολυμερών

Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών

Θερμοκρασία τήξης πολυμερών



Μεταβολή ειδικού όγκου ως προς τη θερμοκρασία σε γραμμικό πολυαιθυλένιο:

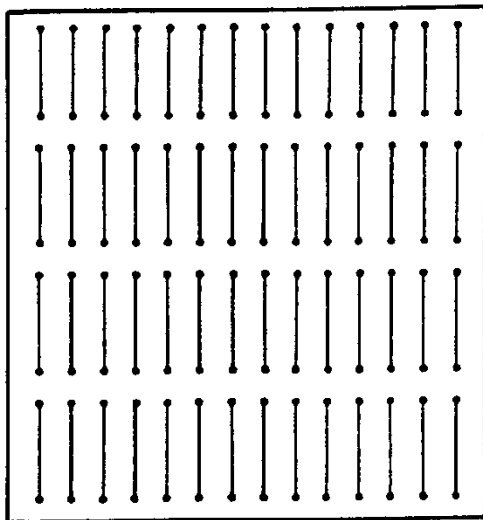
●, ακλασματοποιήτο πολυμερές,
○, κλασματοποιημένο πολυμερές

Θερμοδυναμική της κρυστάλλωσης πολυμερών

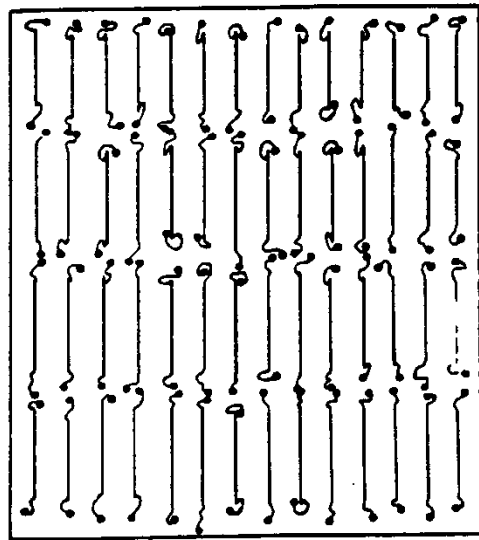
Αναπαράσταση κρυσταλλικών περιοχών:

(A) Μικρομοριακές ενώσεις,

(B) Πολυμερικές αλυσίδες με κατανομή
μοριακών βαρών.



(A)



(B)

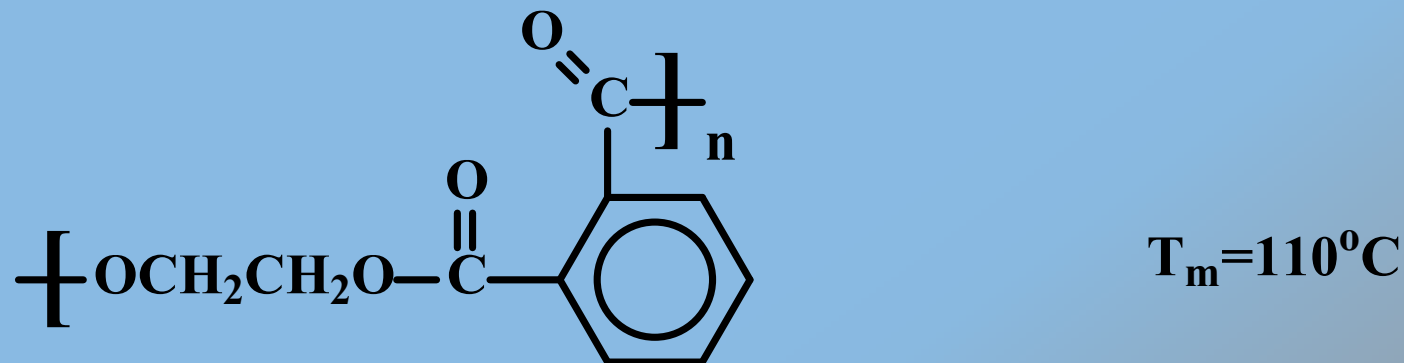
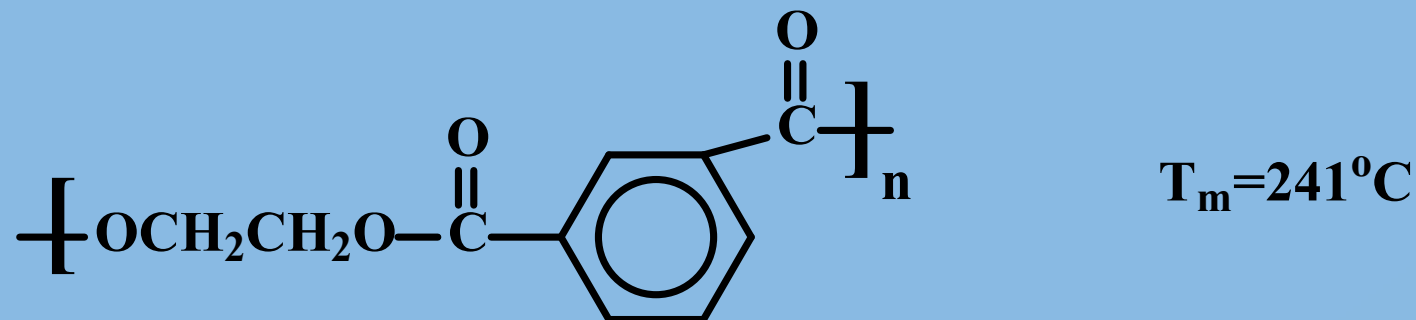
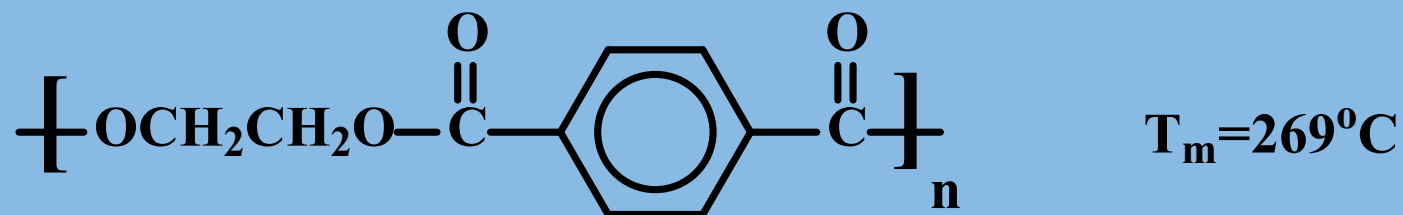
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{2}{\bar{X}_N}$$

R = παγκόσμια σταθερά των αερίων,
 ΔH_u = ενθαλπία τήξης ανά mole
επαναλαμβανόμενης δομικής
μονάδας και
 T_m^0 = μέγιστη θερμοκρασία τήξης
ενός πολυμερούς ή διαφορετικά
η θερμοκρασία τήξης δείγματος
απείρου μοριακού βάρους, ή
κρυστάλλου απείρου μεγέθους.

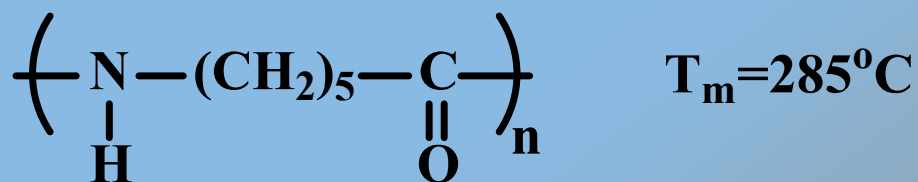
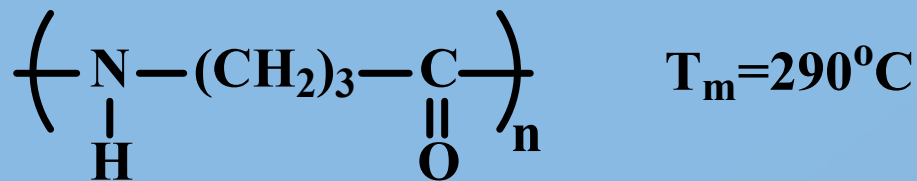
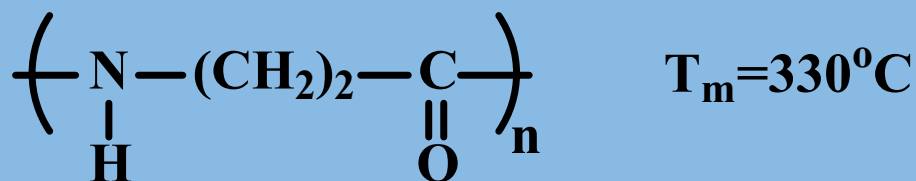
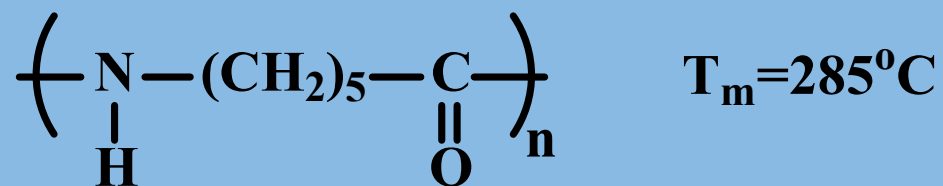
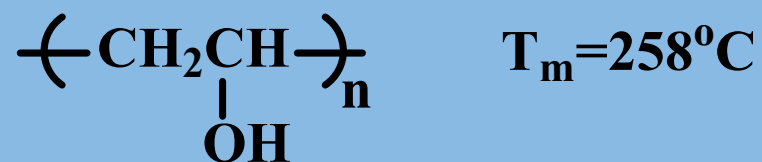
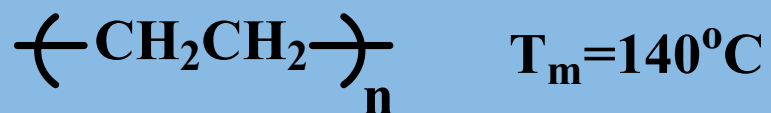
Παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξεως

- Συμμετρία δομικής μονάδας
- Διαμοριακές δυνάμεις
- Τακτικότητα
- Ευκαμψία μακρομορίου
- Μοριακό βάρος
- Αρχιτεκτονική μακρομορίου
- Μέγεθος κρυσταλλιτών

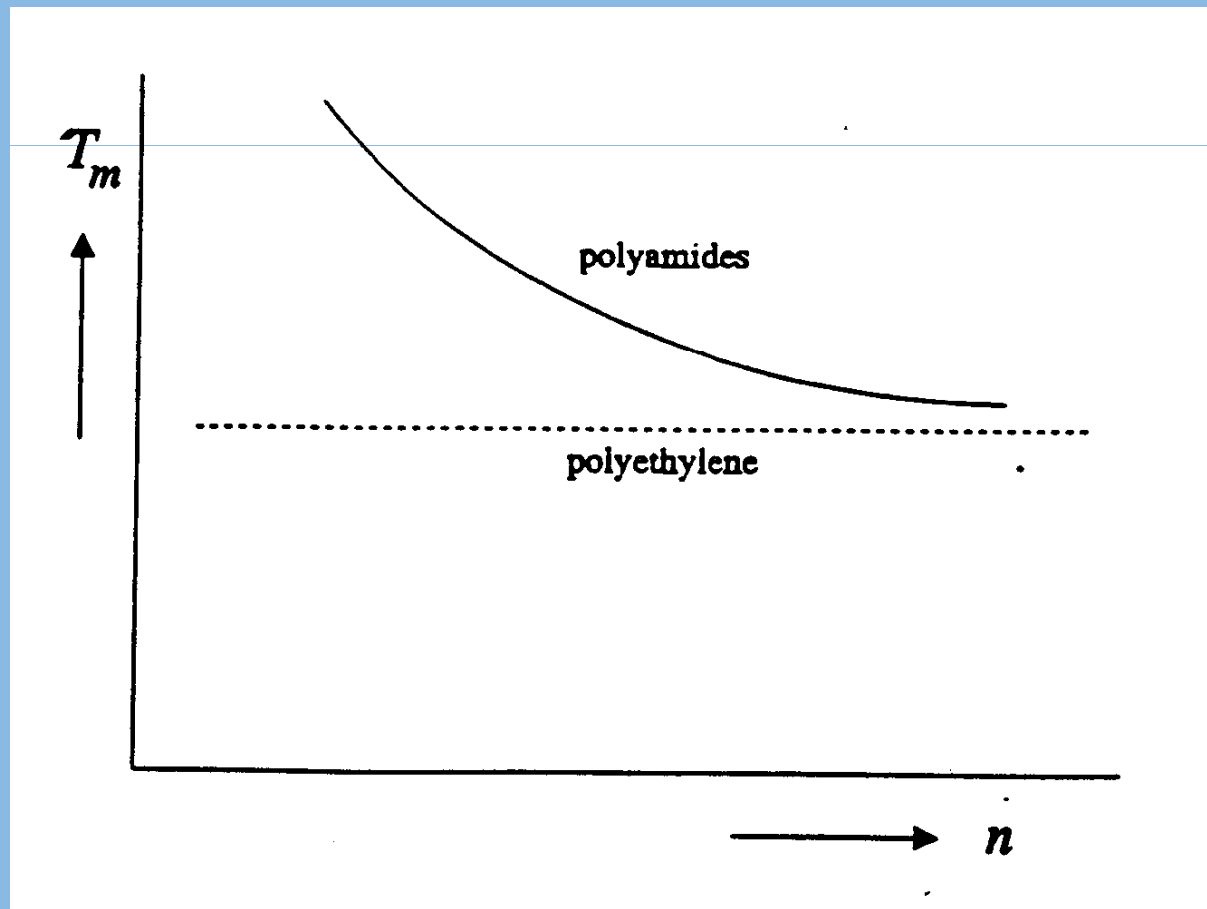
Συμμετρία δομικής μονάδας



Διαμοριακές δυνάμεις

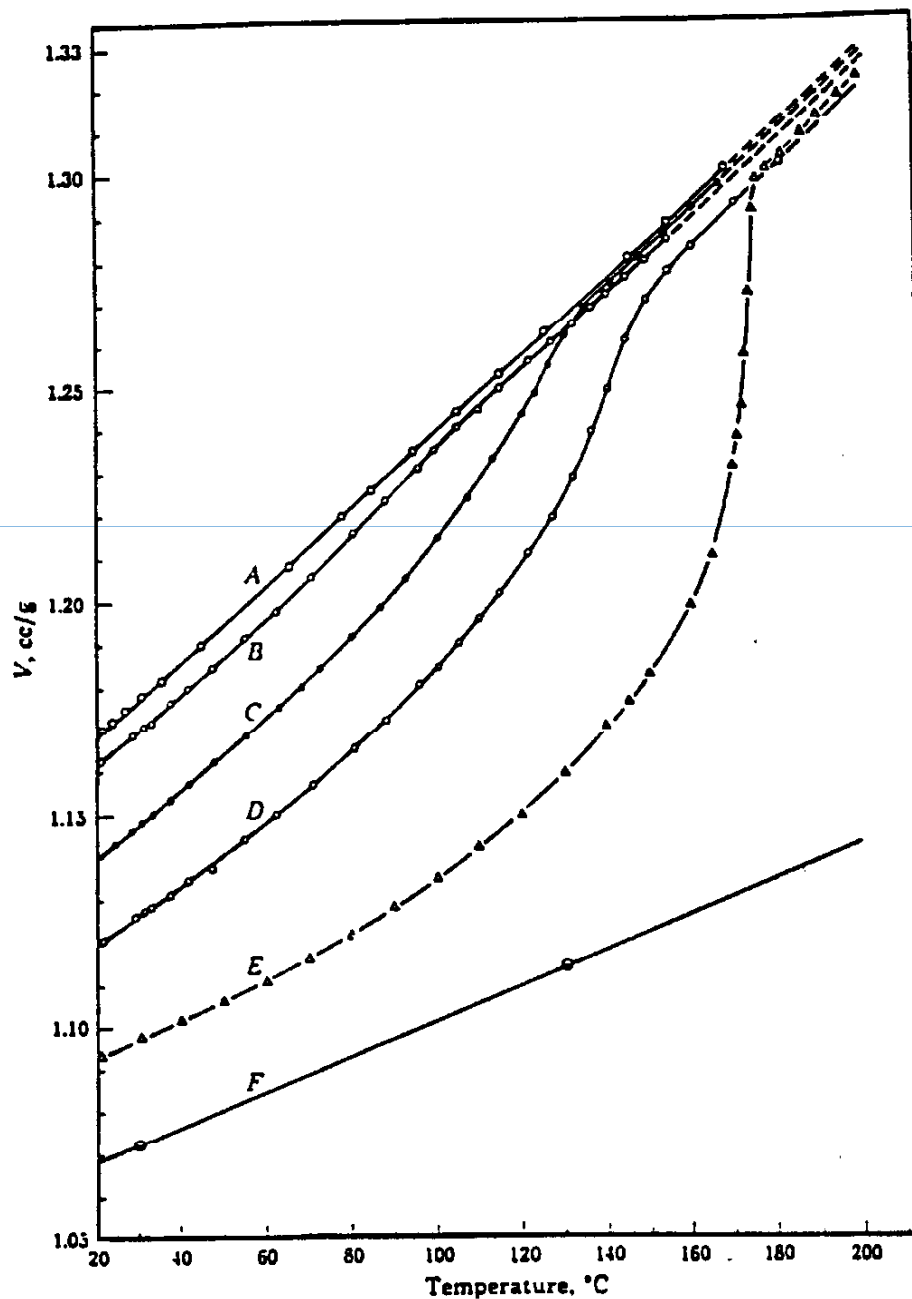


Εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης από τον αριθμό των μεθυλενικών ομάδων ανά αμιδική ομάδα σε γραμμικά αλειφατικά πολυαμίδια



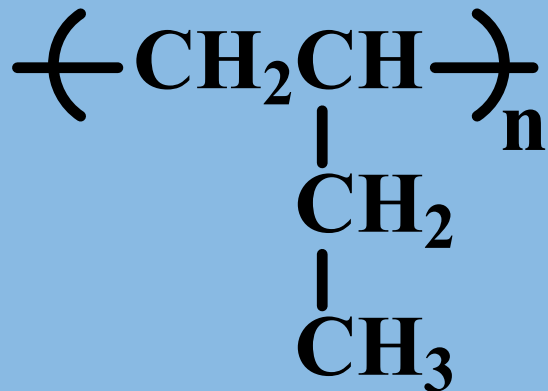
Τακτικότητα

- Ατακτικό PS $T_m=180^\circ\text{C}$
- Ισοτακτικό PS $T_m=240^\circ\text{C}$



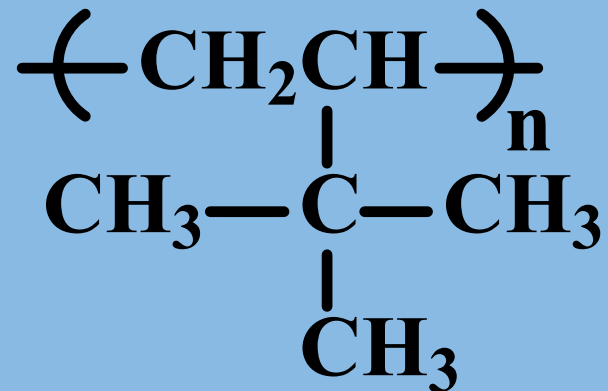
Μεταβολή ειδικού όγκου με τη θερμοκρασία σε δείγματα πολυπροπυλενίου διαφορετικής ισοτακτικότητας. Το ποσοστό ισοτακτικότητας αυξάνεται από το δείγμα A προς το F.

Ευκαμψία μακρομορίου



$$\sigma=1,7$$

$$T_m=126^\circ\text{C}$$



$$\sigma=1,9$$

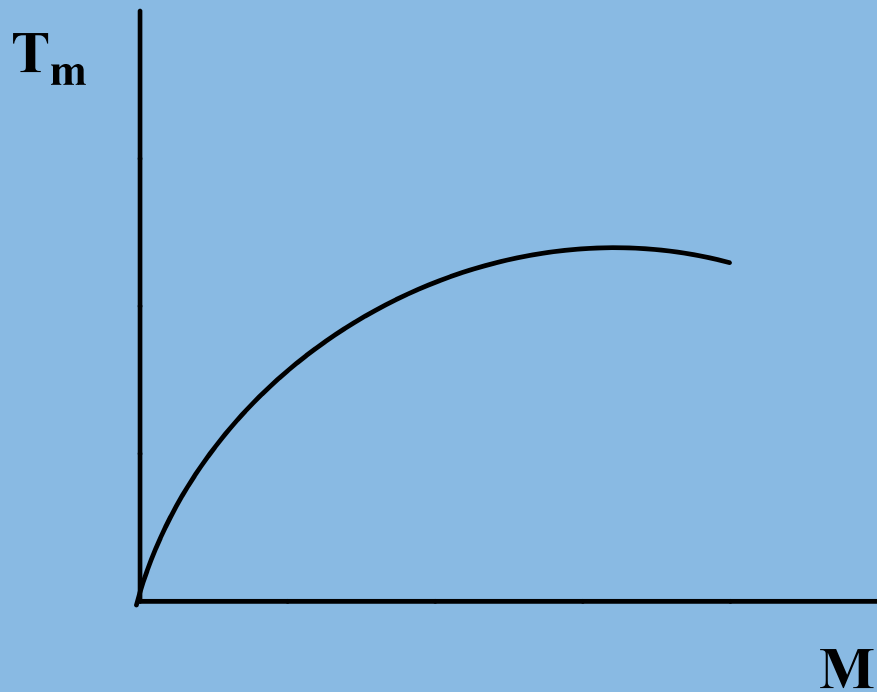
$$T_m=320^\circ\text{C}$$

Επίδραση ευκαμψίας και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο σημείο τήξης διαφόρων πολυμερών

<i>polymer</i>	T_m (°C)	
polyethylene	140	
polypropylene (isotactic)	170	↓ increasing stiffness
polystyrene (isotactic)	240	
poly(tetrafluoroethylene)	325	
poly(<i>p</i> -xylylene)	400	
poly(ethylene adipate)	50	↓ increasing stiffness
poly(ethylene terephthalate)	265	
polypropylene (isotactic)	170	↓ increasing polarity
poly(vinyl chloride)(syndiotactic)	280	
polyacrylonitrile	320	

$$T_m = \frac{\Delta H_u}{\Delta S_u}$$

Μοριακό βάρος



PP M=20.000 T_m=114°C

PP M=30.000 T_m=170°C

PDMS Mc=2.000

PE Mc=10.000

PS Mc=30.000

Μακρομοριακή αρχιτεκτονική Θερμοκρασία τήξης Συμπολυμερών

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = -\frac{R}{\Delta H_u} \ln p$$

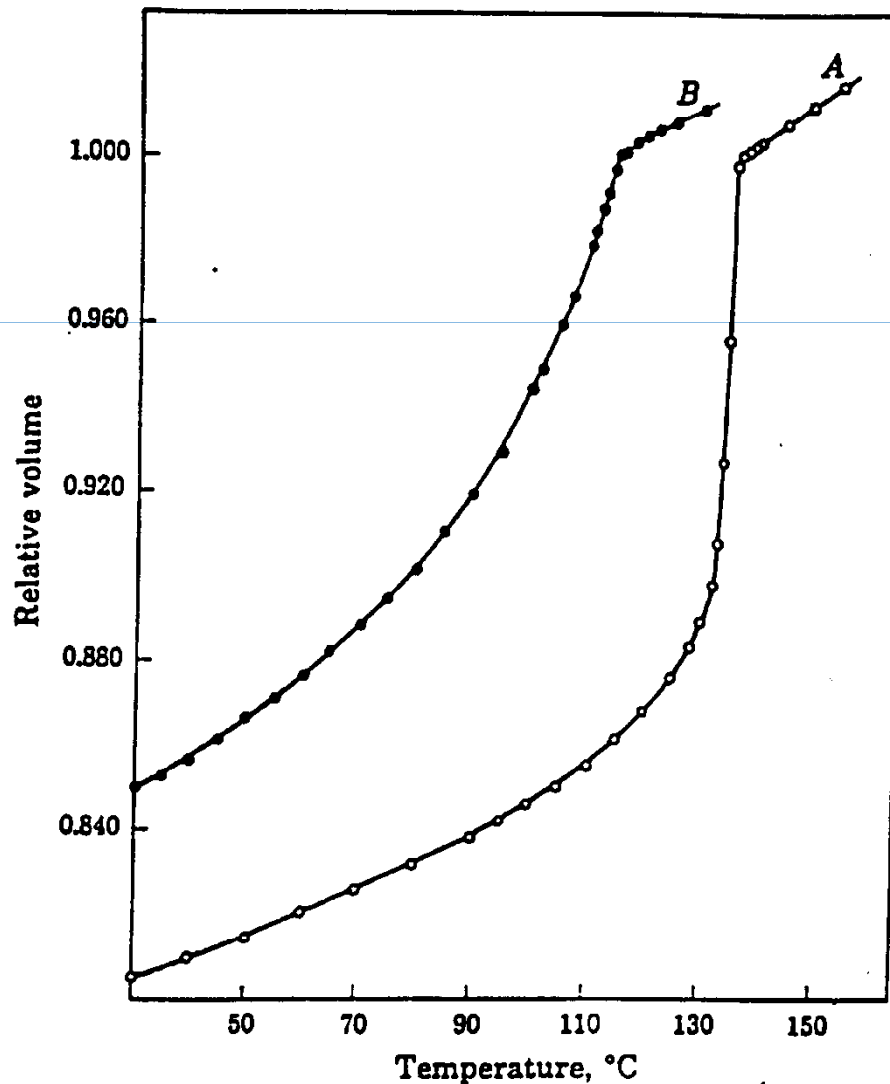
T_m η θερμοκρασία τήξης του συμπολυμερούς και p η πιθανότητα διάδοσης μίας ακολουθίας

Τυχαία συμπολυμερή: $p = x_A$

x_A το κλάσμα moles του συστατικού A

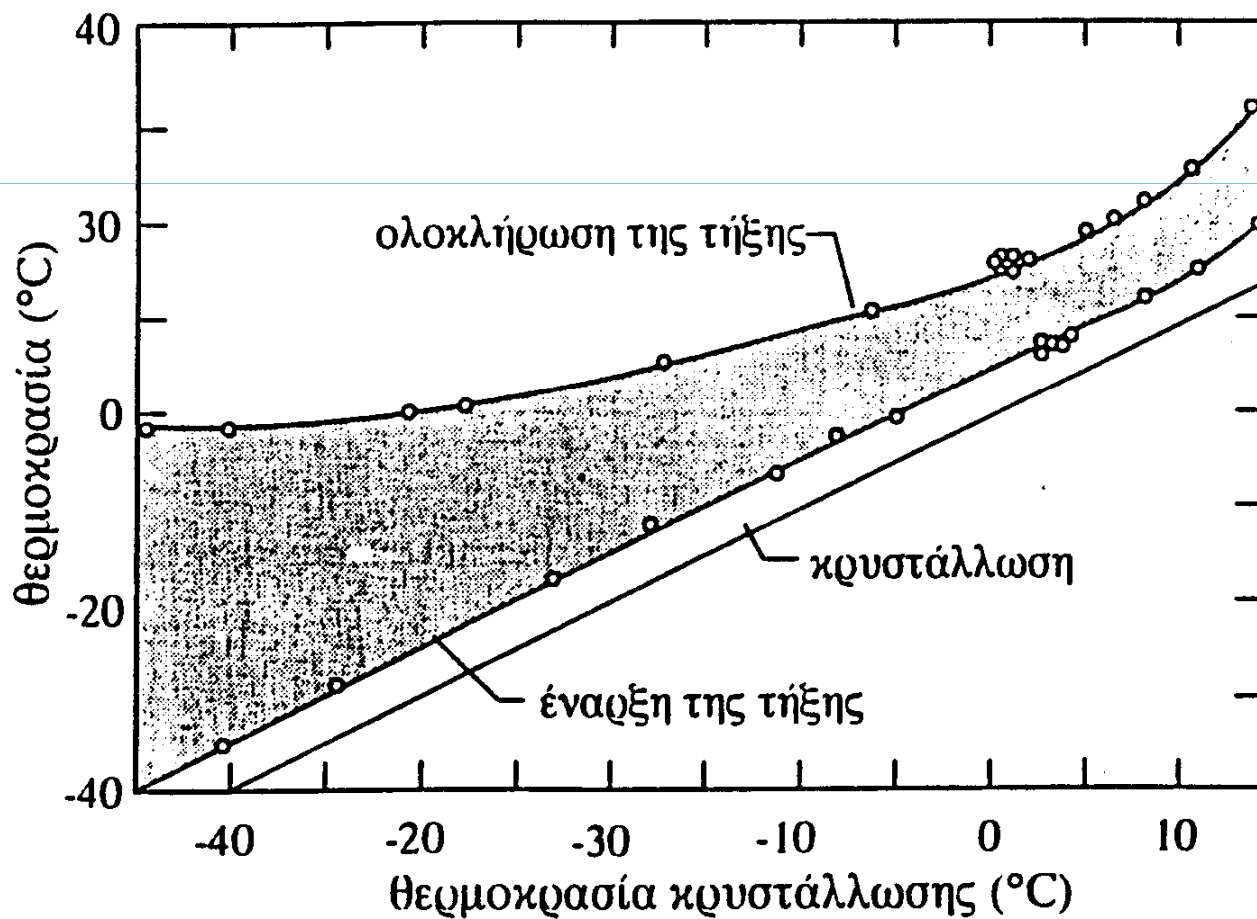
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} = -\frac{R}{\Delta H_u} \cdot \ln x_A$$

Επίδραση του βαθμού διακλάδωσης στο σημείο τήξης



Η καμπύλη A αντιστοιχεί σε γραμμικό πολυμερές, που προέρχεται από πολυμερισμού Ziegler – Natta, ενώ η B σε πολυαιθυλένιο που περιέχει διακλαδώσεις.

Μεταβολή της θερμοκρασίας τήξης με τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυ(1,4-cis ισοπρενίου)



Κινητική της κρυστάλλωσης

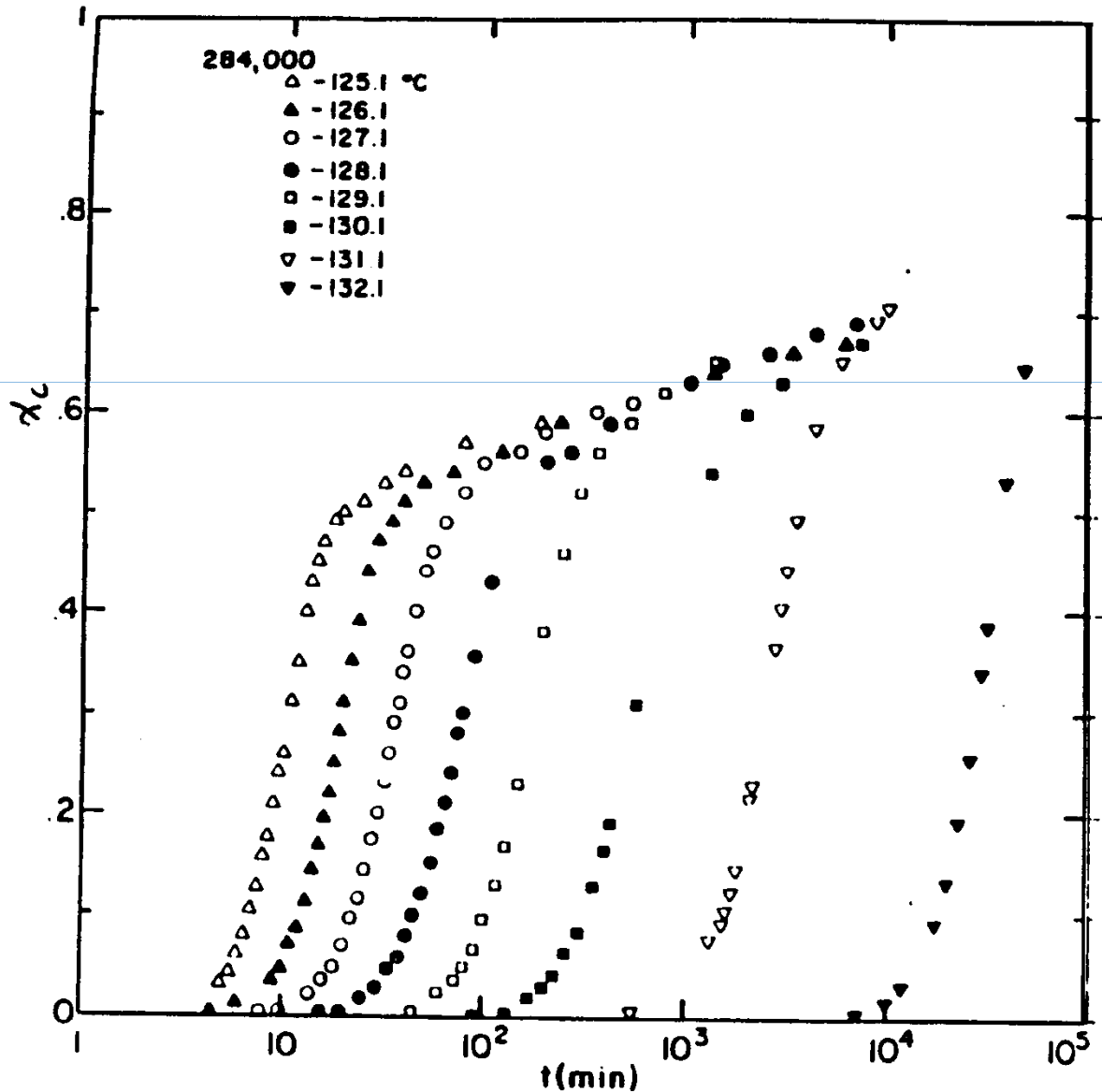
- Πυρήνωση (nucleation)
- Ανάπτυξη (growth)

Εξίσωση Avrami: $\frac{x_c}{x_\infty} = 1 - \exp(-Kt^n)$

- x_c και x_∞ το κλάσμα βάρους του κρυσταλλικού υλικού σε χρόνο t και σε άπειρο χρόνο.
- K είναι η σταθερά της ταχύτητας κρυστάλλωσης και
- η μία άλλη σταθερά που παίρνει ακέραιες τιμές.

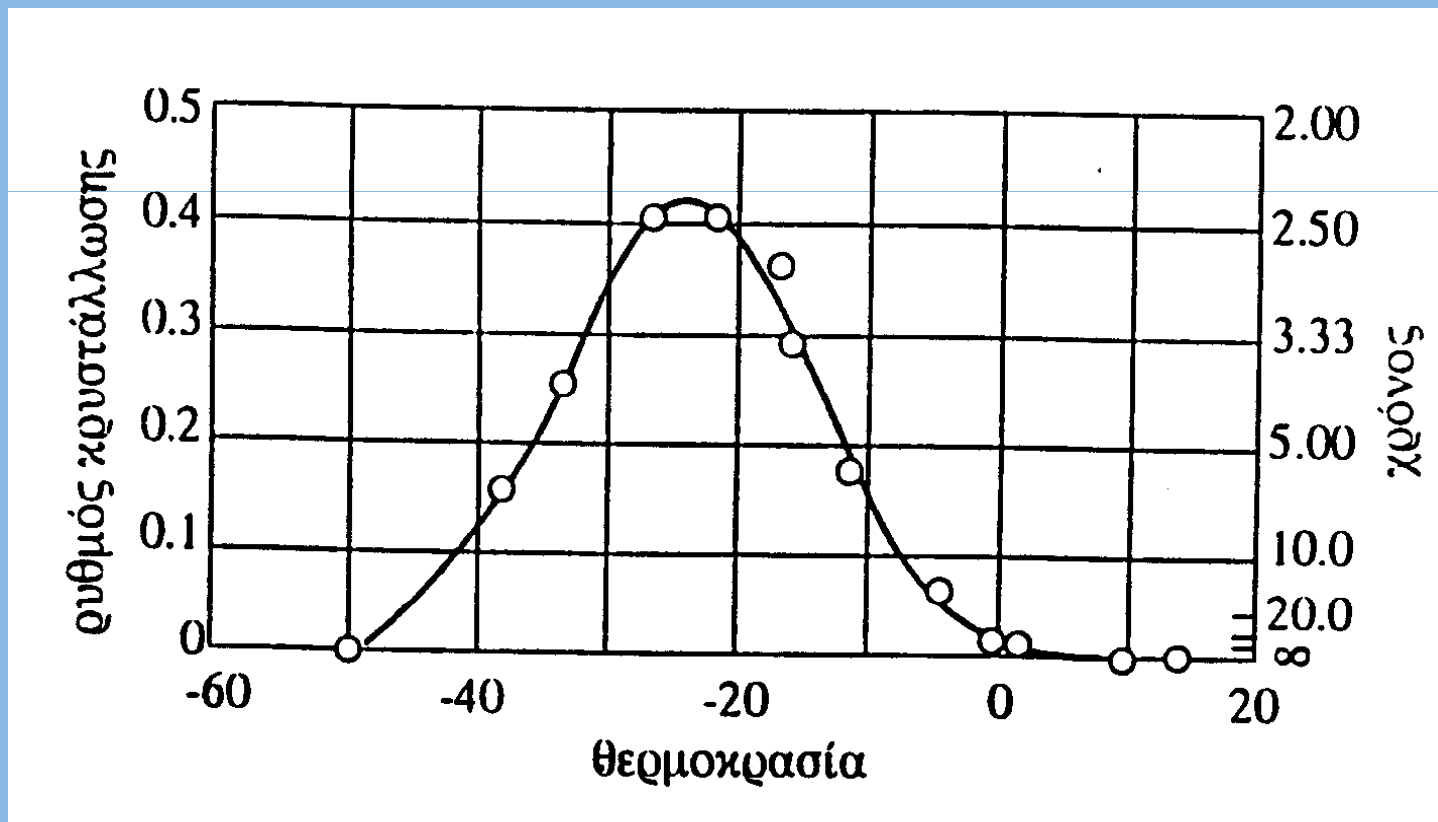
$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n}$$

Κινητική της κρυστάλλωσης

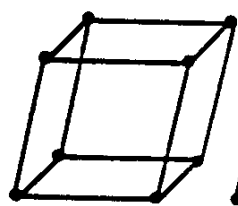


Κινητική της κρυστάλλωσης από τήγμα σε διάφορες θερμοκρασίες. Μεταβολή του βαθμού κρυστάλλωσης ως προς το λογάριθμο του χρόνου για δείγμα γραμμικού πολυαιθυλενίου μοριακού βάρους 2.84×10^5

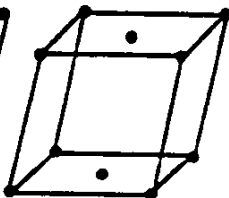
Εξάρτηση του ρυθμού κρυστάλλωσης από τη θερμοκρασία για σταθερό χρόνο κρυστάλλωσης



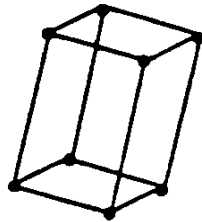
Δομή και Μορφολογία Κρυσταλλικών Πολυμερών



Simple
monoclinic



End-centred
monoclinic



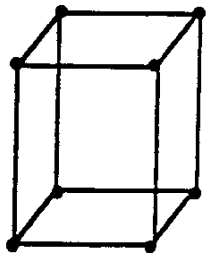
Triclinic



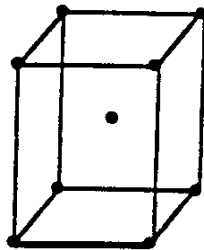
Hexagonal



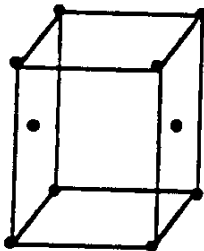
Rhomboidal



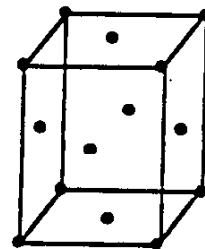
Simple
orthorhombic



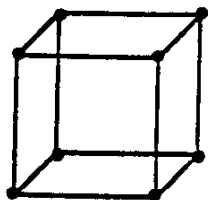
Body-centred
orthorhombic



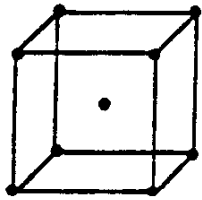
End-centred
orthorhombic



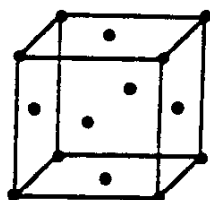
Face-centred
orthorhombic



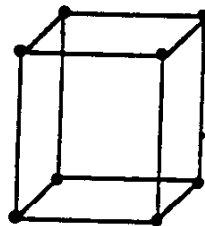
Simple
cubic



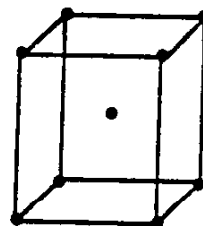
Body-centred
cubic



Face-centred
cubic



Simple
tetragonal



Body-centred
tetragonal

*Οι μοναδιαίες
κυψελίδες
των 14
πλεγμάτων
Bravais*

Κρυσταλλικά Συστήματα

Σύστημα	Άξονες	Γωνίες Αξόνων
Τρικλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Μονοκλινές	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$
Ορθορομβικό	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Τετραγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Εξαγωνικό	$a = b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta = 120^\circ$
Ρομβοεδρικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Κυβικό	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

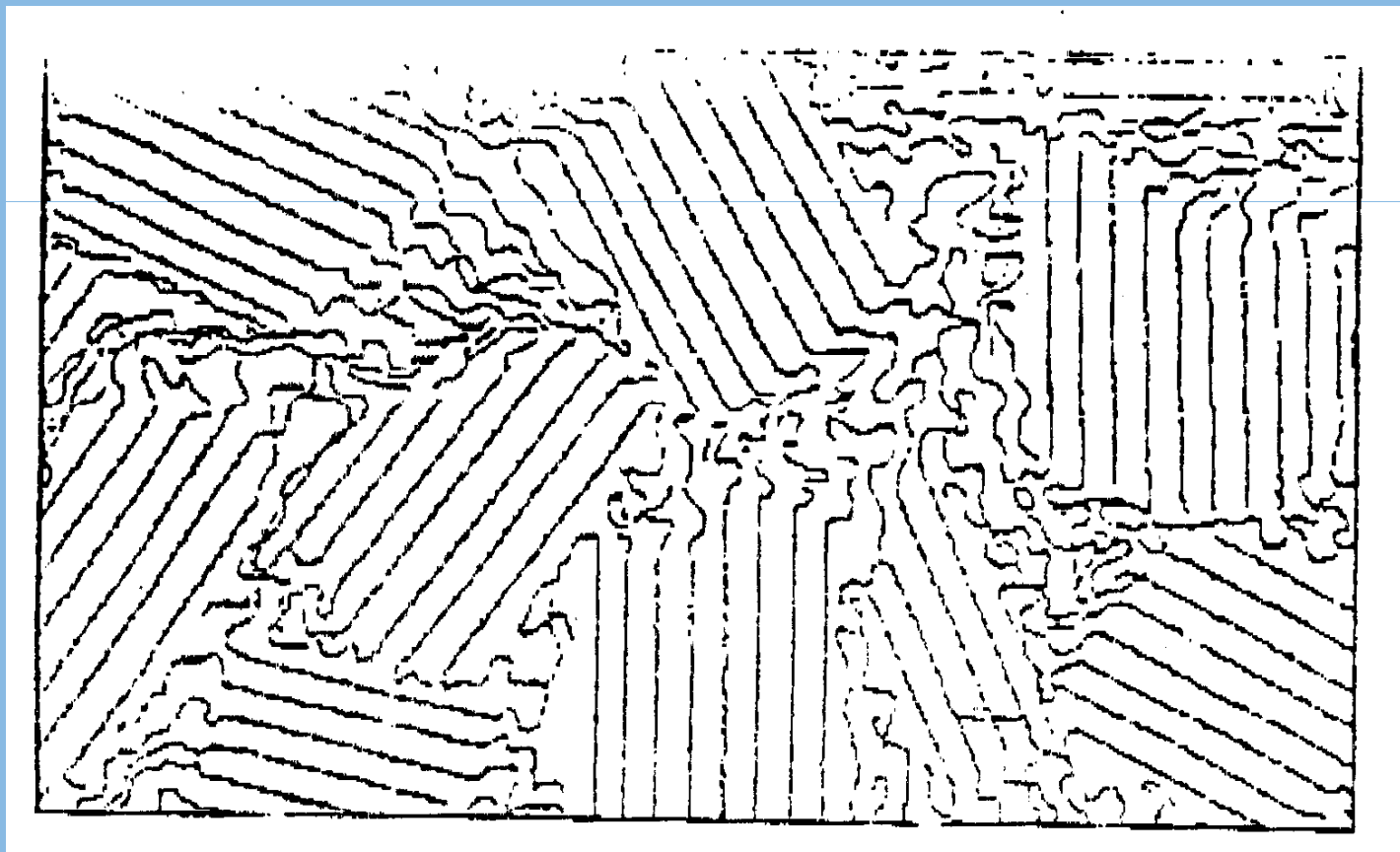
Δομή και Μορφολογία Κρυσταλλικών Πολυμερών

- Η περιοδική δομή που μπορεί με απλή μετατόπισή της σε τρεις διαστάσεις να καλύψει όλο το χώρο ονομάζεται *μοναδιαία κυψελίδα (unit cell)*.
- Η μοναδιαία κυψελίδα με τον ελάχιστο όγκο και πλήρη συμμετρία χαρακτηρίζεται ως *θεμελιώδης κυψελίδα (primitive unit cell)*.
- *Πολυμορφισμός (polymorphism)*

Macromolecule	Crystal System Space group Mol. Helix	Unit cell axes	Unit cell angles	No. units	ρ_r (g cm ⁻³)
Polyethylene I —CH ₂ —	Orthorhombic	7.418	90°	4	0.9972
	Pnam	4.946	90°		
	1*2/1	2.546*	90°		
Polyethylene II —CH ₂ —	Monoclinic	8.09	90°	4	0.998
	C2/m	2.53*	107.9°		
	1*2/1	4.79	90°		
Polytetrafluoroethylene I —CF ₂ —	Triclinic	5.59	90°	13	2.347
	P1	5.59	90°		
	1*13/6	16.88*	119.3°		
Polytetrafluoroethylene II —CF ₂ —	Trigonal	5.66	90°	15	2.302
	P3 ₁ or P3 ₂	5.66	90°		
	1*15/7	19.50*	120°		
Polypropylene (iso) —CH ₂ —CHCH ₃ —	Monoclinic	6.66	90°	12	0.946
	P2 ₁ /c	20.78	99.62°		
	2*3/1	6.495*	90°		
Polystyrene (iso) —CH ₂ —CHC ₆ H ₅ —	Trigonal	21.9	90°	18	1.127
	R3c	21.9	90°		
	2*3/1	6.65*	120°		
Polypropylene (Syndio) —CH ₂ —CHCH ₃ —	Orthorhombic	14.50	90°	8	0.930
	C222₁	11.20	90°		
	Ibca	7.40*	90°		
Poly(vinyl chloride) (Syndio) —CH ₂ —CHCl—	Orthorhombic	10.40	90°	4	1.477
	Pbcn	5.30	90°		
	4*1/1	5.10*	90°		
Poly(vinyl alcohol) (atac) —CH ₂ —CHOH—	Monoclinic	7.81	90°	2	1.350
	P2/m	2.51*	91.7°		
	2*1/1	5.51	90°		
Poly(vinyl fluoride) (atac) —CH ₂ —CHF—	Orthorhombic	8.57	90°	2	1.430
	Cm2m	4.95	90°		
	2*1/1	2.52*	90°		
Poly(4-methyl-1-pentene) (iso) —CH ₂ —CH— CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	Tetragonal	20.3	90°	28	0.822
	P4	20.3	90°		
	2*7/2	13.8*	90°		
Poly(vinylidene chloride) —CH ₂ —CCl ₂ —	Monoclinic	6.73	90°	4	1.957
	P2 ₁	4.68*	123.6°		
	4*1/1	12.54	90°		
<u>1,4-Polyisoprene (cis)</u> —CH ₂ —CCH ₃ =CH—CH ₂ —	<u>Orthorhombic</u>	12.46	90°	8	1.009
	Pbac	8.86	90°		
	8*1/1	8.1*	90°		
<u>1,4-Polyisoprene (trans)</u> —CH ₂ —CCH ₃ =CH—CH ₂ —	<u>Orthorhombic</u>	7.83	90°	4	1.025
	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	11.87	90°		
	4*1/1	4.75*	90°		

Δομή και Μορφολογία Κρυσταλλικών Πολυμερών

Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλλίου για την κρυστάλλωση των πολυμερών

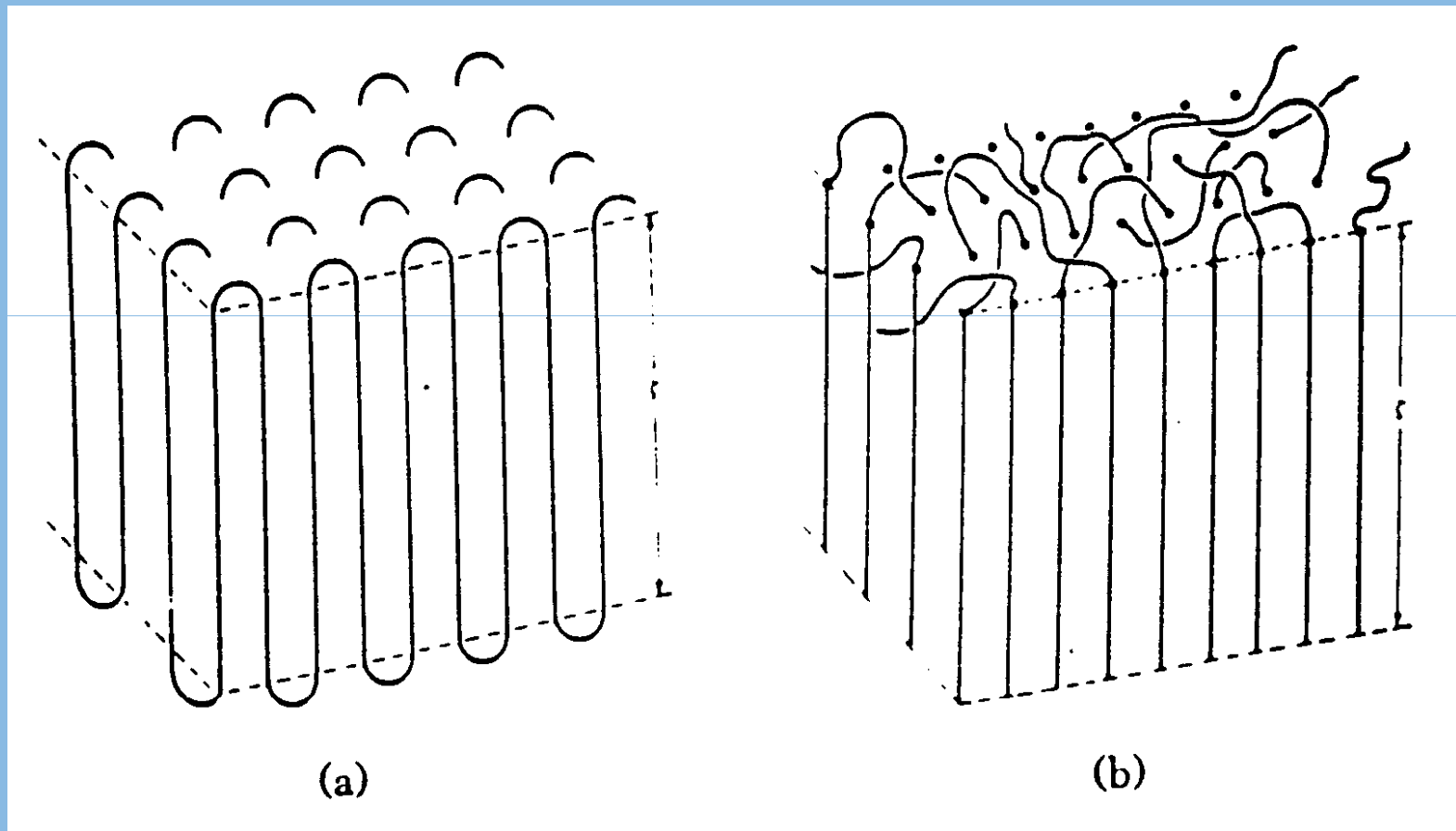


Κρυστάλλωση πολυμερών από αραιά διαλύματα



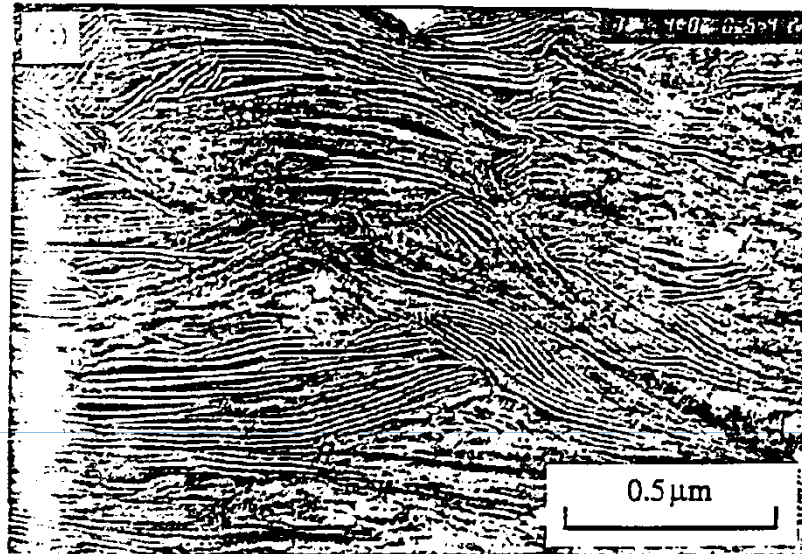
Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο κρυσταλλικού φυλλιδίου που προήλθε από κρυστάλλωση γραμμικού πολυαιθυλενίου από διάλυμα

Κρυστάλλωση πολυμερών από αραιά διαλύματα

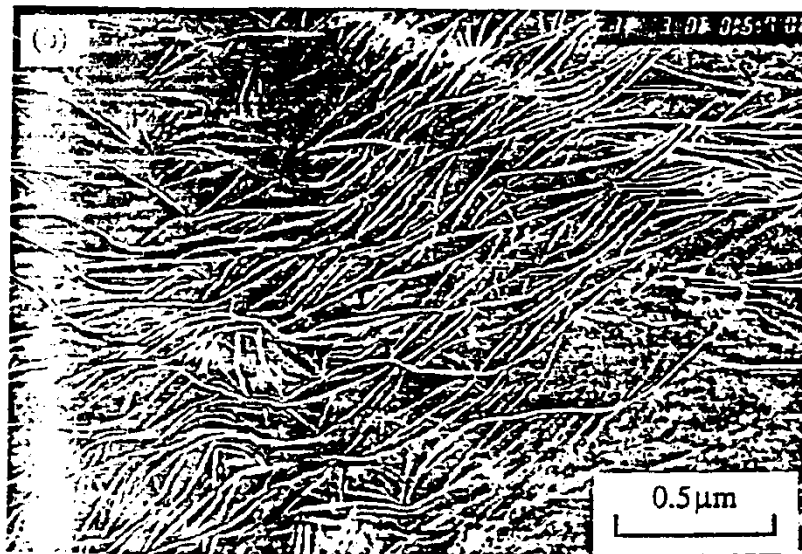


*Πιθανές δομές αλυσίδων στο κρυσταλλικό φυλλίδιο:
(α) κανονική αναδίπλωση αλυσίδων,
(β) τυχαία αναδίπλωση αλυσίδων*

Κρυστάλλωση πολυμερών από πυκνά διαλύματα

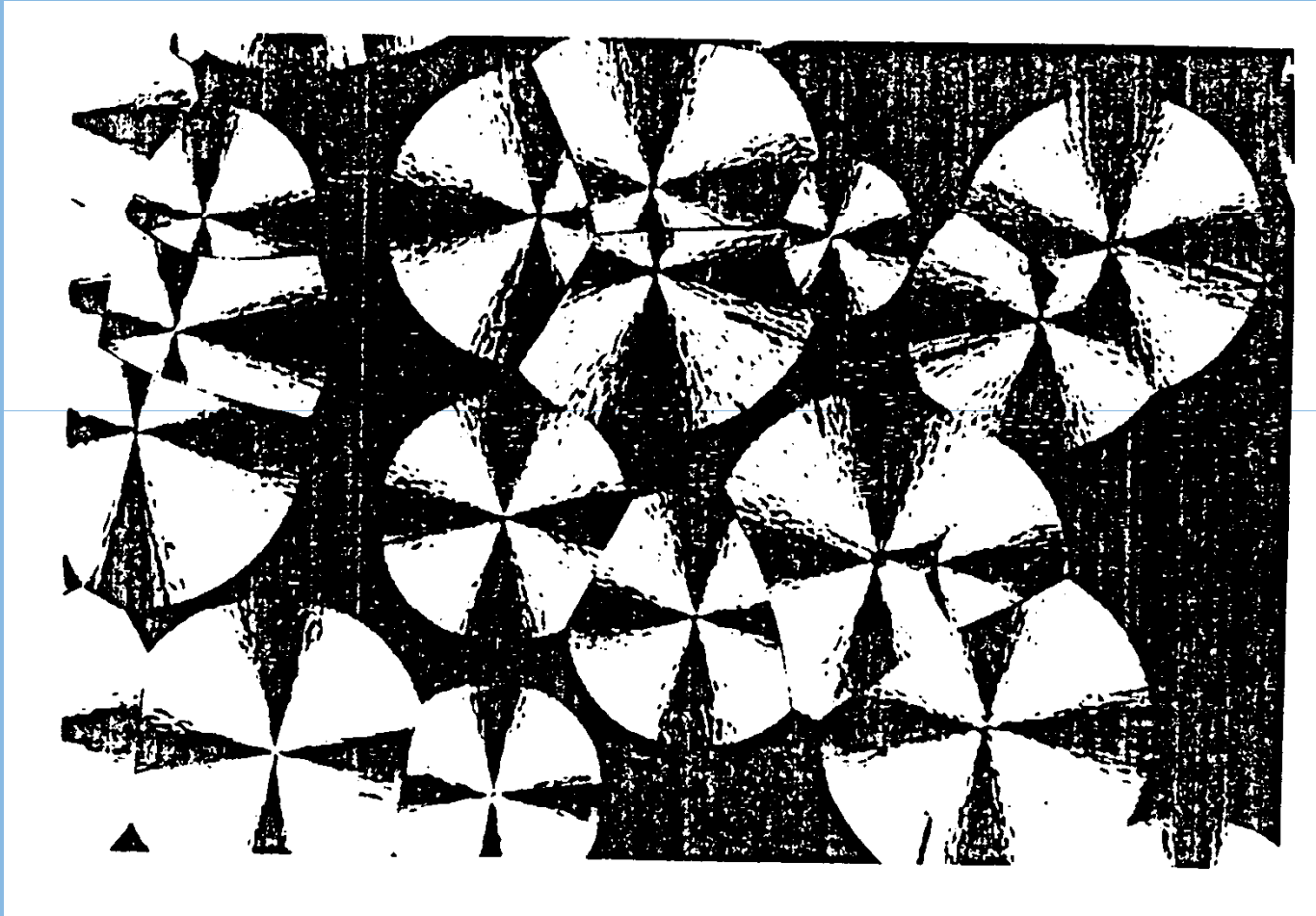


Παράλληλη διεύθυνση των φυλλιδίων
σε συγκροτήματα (*crystal stacks*)



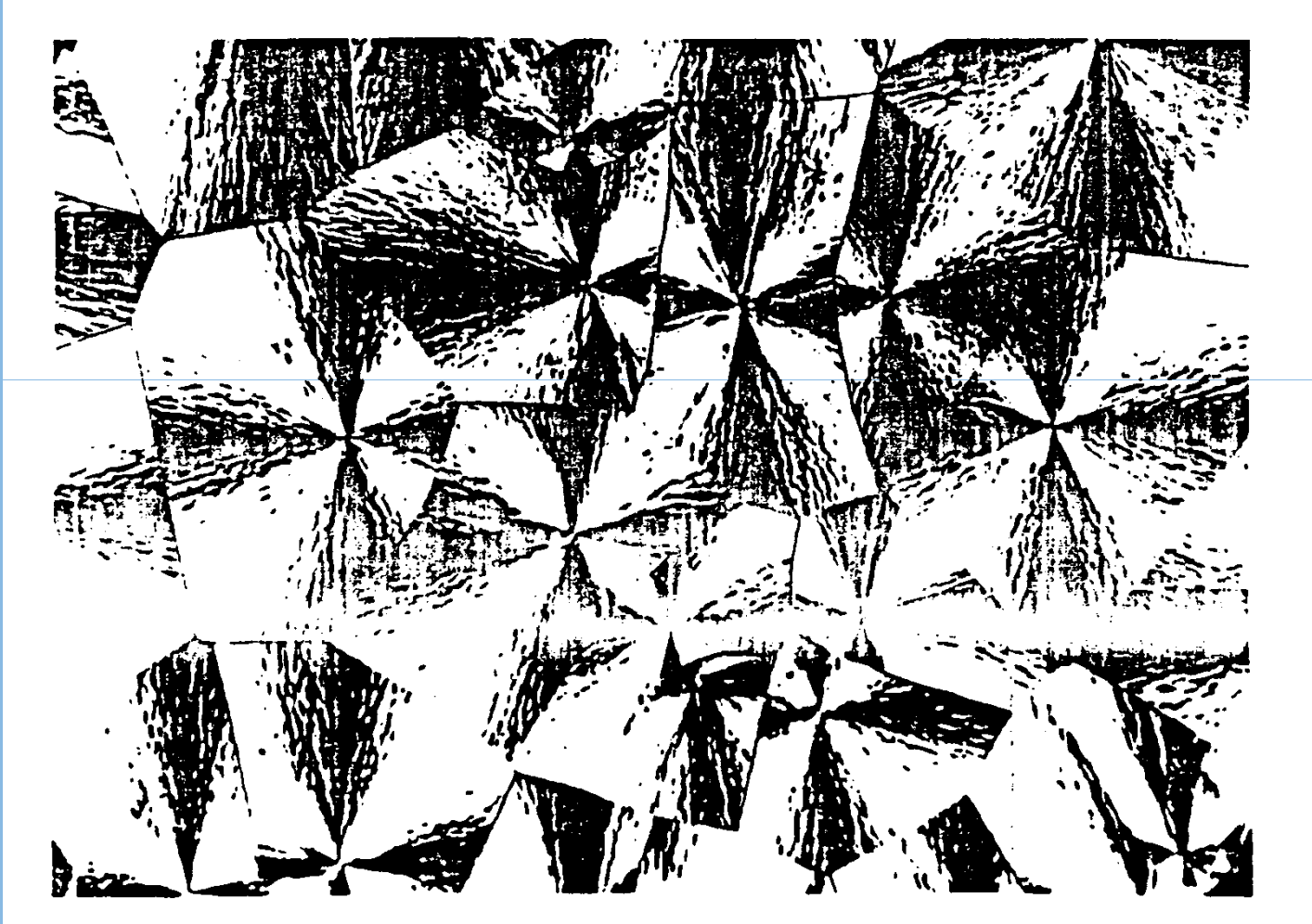
Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό
μικροσκόπιο συγκροτημάτων φυλλιδίων
(α) γραμμικού και (β) διακλαδισμένου
πολυαιθυλενίου

Κρυστάλλωση πολυμερών από τήγμα

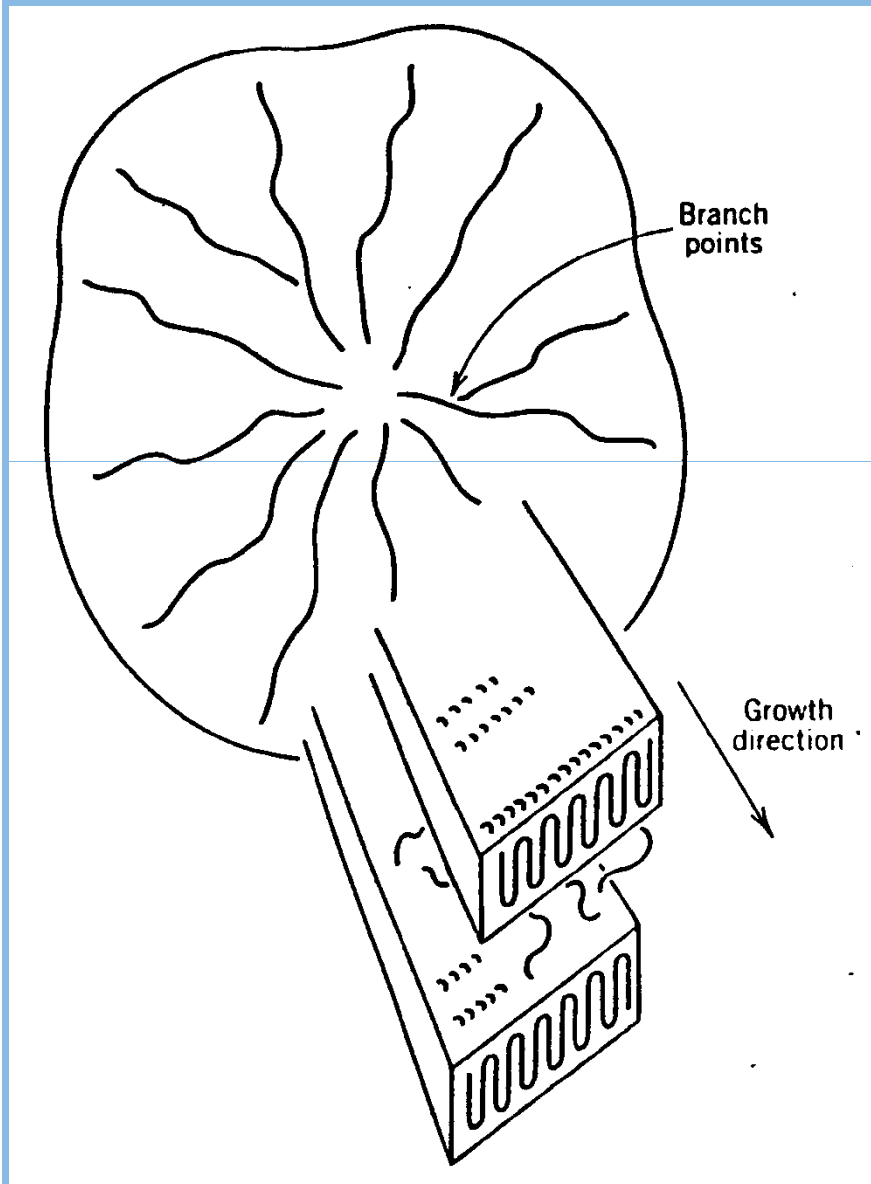


Σφαιρουλιτική ανάπτυξη από τήγμα ισοτακτικού πολυστυρενίου

Κρυστάλλωση πολυμερών από τήγμα

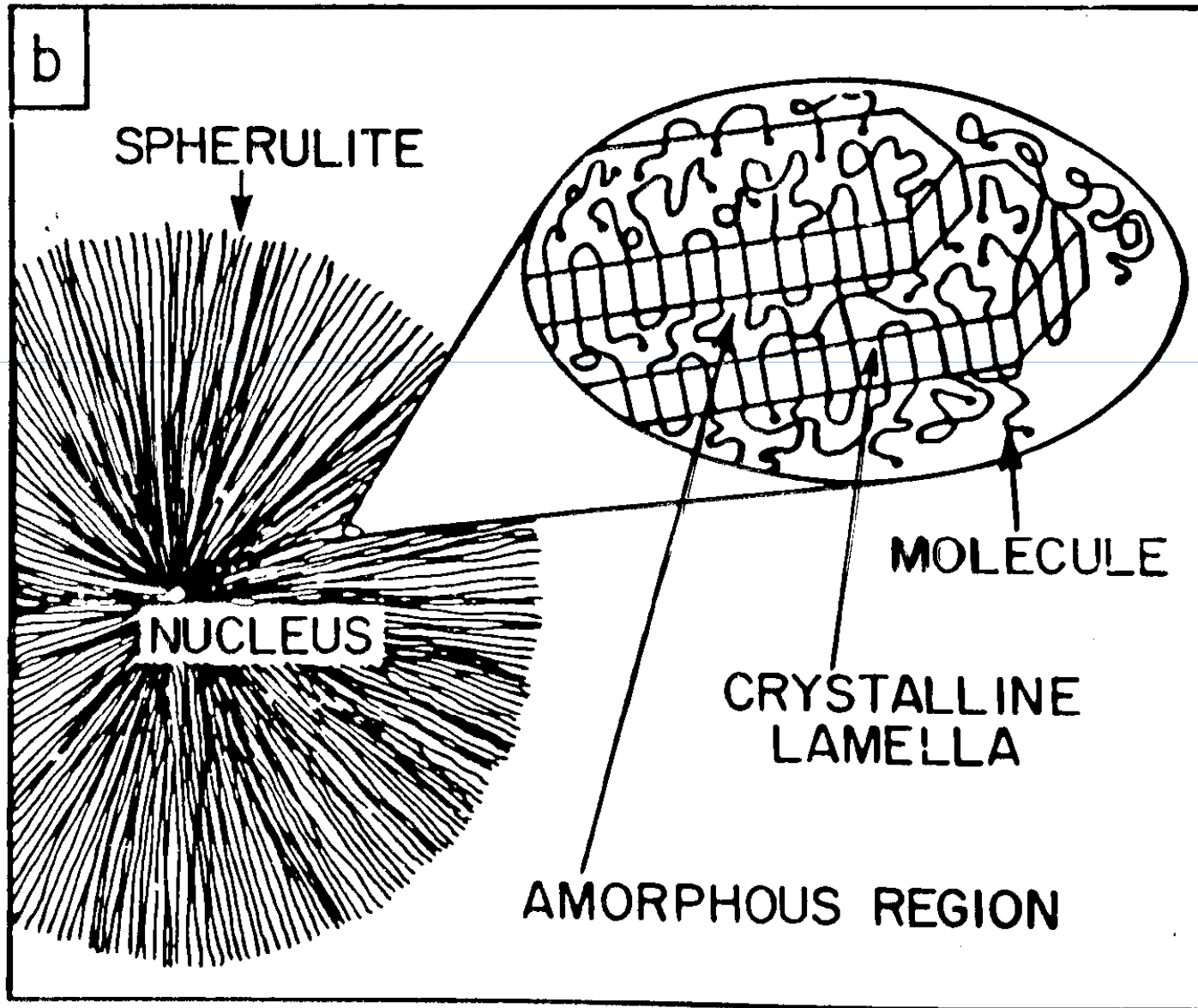


Σφαιρουλίτες πολυαιθυλενίου



**Ιεράρχηση δομών:
Κρυσταλλικά φυλλίδια,
κρυσταλλικά συγκροτήματα,
σφαιρουλίτες**

Ιεράρχηση δομών



Προσδιορισμός του Βαθμού Κρυσταλλικότητας

- περίθλαση ακτίνων X

$$I = \phi_c I_c + (1 - \phi_c) I_A \Rightarrow \phi_c = \frac{I - I_A}{I_c - I_A}$$

- πυκνομετρία

$$d = w_c d_c + (1 - w_c) d_a \Rightarrow w_c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

- θερμιδομετρική μέθοδος

$$\Delta H = \Delta H_c w_c + (1 - w_c) \Delta H_a \Rightarrow w_c = \frac{\Delta H - \Delta H_a}{\Delta H_c - \Delta H_a}$$