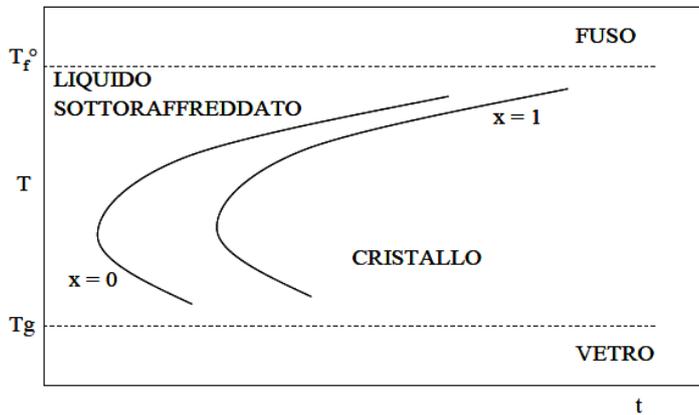


## Lo stato vetroso e cristallino (Cusin, De Bonis, Pagotto)

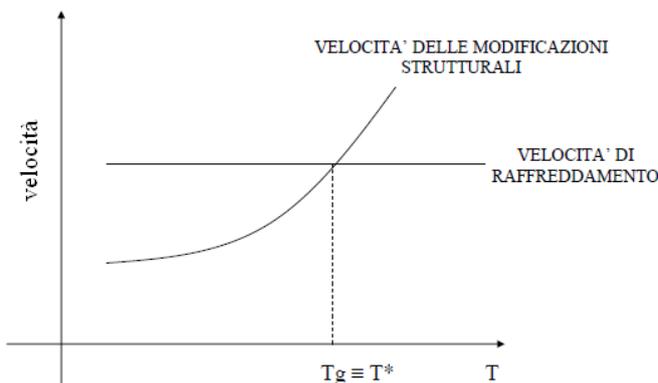
Lo stato solido di un materiale polimerico può presentarsi in due forme strutturali caratterizzati da proprietà fisiche diverse: lo stato amorfo (o vetroso) e lo stato cristallino.



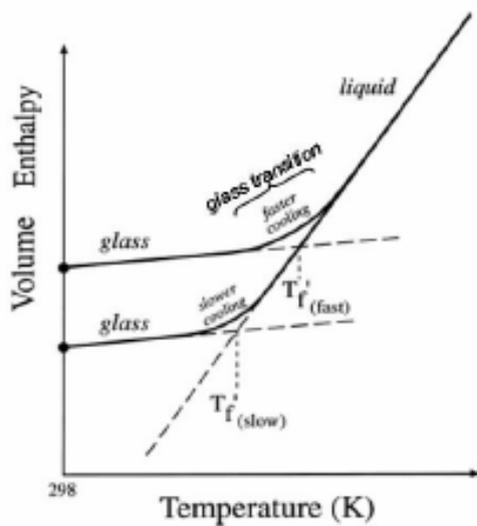
Il diagramma TTT (tempo-temperatura-trasformazione) descrive qualitativamente in modo molto chiaro i campi di temperature e tempi in cui esistono lo stato cristallino e vetroso di un materiale polimerico. Le due curve rappresentano le condizioni di inizio e fine cristallizzazione,  $T_f^\circ$  la temperatura termodinamica di fusione e  $T_g$  la temperatura della transizione da **fuso** a vetro.

Lo stato amorfo è accessibile a tutti i polimeri che, dallo stato di fuso, vengano raffreddati con velocità sufficientemente elevata per bloccare i movimenti strutturali delle varie catene. Praticamente si tratta di un liquido in cui l'energia cinetica molto bassa non permette nessun movimento sostanziale (traslazioni o rotazioni, mentre sono permesse vibrazioni) delle molecole che risultano così "congelate" in una configurazione statistica (tipica dei fusi).

La transizione dallo stato di liquido sottoraffreddato a solido amorfo di una macromolecola avviene ad una temperatura specifica, la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), che viene raggiunta solo quando la dinamica del processo di raffreddamento è più veloce della dinamica con cui il sistema si adatta alle nuove condizioni termodinamiche modificando la propria conformazione per raggiungere uno stato di minore energia, come si può vedere dal diagramma sottostante.



Questa temperatura non definisce un equilibrio termodinamico ma è, piuttosto, una transizione di natura cinetica. A dimostrazione di questo fatto si ha che la  $T_g$  varia a seconda della velocità con cui si raffredda il sistema. Il processo di transizione vetrosa viene individuato mediante l'analisi della variazione di alcune proprietà del sistema macromolecolare: la più evidente è la viscosità, che sembra tendere all'infinito in prossimità della transizione, ma risulta poco pratica da misurare. Sperimentalmente, invece, si preferisce misurare il volume specifico, il contenuto entalpico oppure il modulo elastico. Dato che nel vetro sia il volume specifico che il contenuto entalpico hanno un valore maggiore di quello che avrebbero nel liquido sottoraffreddato a parità di temperatura, la velocità di diminuzione di queste due grandezze durante il raffreddamento del sistema si abbassa molto quando avviene la transizione dal liquido sottoraffreddato al vetro.

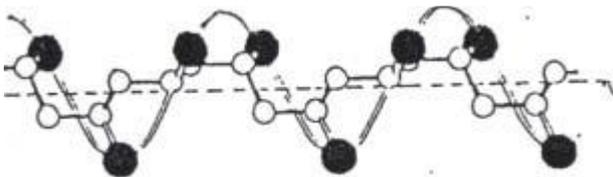


Per il modulo elastico, invece, si registrano aumenti dell'ordine di  $10^4 \text{ Nm}^{-2}$  passando dal liquido sottoraffreddato al solido amorfo.

La temperatura di transizione vetrosa è influenzata da fattori di diversa natura che possono essere distinti in parametri interni, dovuti alla tipologia delle molecole e ai legami che formano il materiale, e in parametri esterni che non dipendono dalla chimica dei componenti e possono essere controllati e modificati per raggiungere determinate caratteristiche tecnologiche. La flessibilità della catena e le forze di interazione tra molecole costituiscono i parametri interni più importanti: se un polimero ha bassi impedimenti alla rotazione allora ha una temperatura di transizione vetrosa bassa, aumentando la rigidità dei monomeri si ha un innalzamento della  $T_g$ . Anche la presenza dei sostituenti laterali influenza la  $T_g$ , più sono rigidi e ingombranti più l'effetto di diminuzione della mobilità sarà evidente e, come ci si aspetta, l'aumento delle forze di coesione, dovuto a gruppi polari, porta a una diminuzione della mobilità innalzando la  $T_g$ . Sono molti i parametri esterni sui quali è possibile intervenire per modificare la  $T_g$ : massa molecolare, grado di reticolazione, cristallinità, diluente. La crescita della massa molecolare comporta una diminuzione della mobilità

dovuta alla minore densità di terminali di catena, che sono i primi responsabili della flessibilità di una macromolecola. La dipendenza dalla massa molecolare è descritta tramite l'equazione di Flory-Fox ( $T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M}$ ) che mostra anche come oltre un certo grado di polimerizzazione la  $T_g$  diventi pressoché costante. Per unità monomeriche con funzionalità maggiori di due l'aumento delle ramificazioni (a parità di peso) coincide con una diminuzione di  $T_g$  a causa della maggior mobilità conferita alla molecola (maggiore densità di terminali liberi) mentre un aumento di reticolazioni comporta una minor libertà che coincide con un aumento della  $T_g$ . Le catene polimeriche possono trovarsi in conformazioni in cui segmenti molecolari formano domini cristallini (vincolanti) e sono intervallati da zone amorphe. In questo caso il fenomeno di transizione è meno evidente (in quanto coinvolge una frazione minore della massa polimerica) e la  $T_g$  aumenta con il grado di cristallinità. Per diminuire la  $T_g$  si può plastificare il polimero aggiungendo **un** sostanza con  $T_g$  più bassa (plastificante), questo serve a rendere il polimero più facile da trattare oppure per modificarne le caratteristiche fisico-meccaniche.

Lo stato cristallino, contrariamente a quello amorfo, non è accessibile a tutte le tipologie di polimeri, ma solo a quelle che possiedono una costituzione e una conformazione **con un certo grado** di simmetria. Infatti nel reticolo cristallino la singola macromolecola ha dimensioni tali da attraversare più celle cristalline elementari quindi il periodo di ripetizione può esistere solamente se c'è regolarità conformazionale e costituzionale (cioè il motivo che si ripete è già interno alla macromolecola). Questa regolarità lungo un asse (la molecola è estesa quando fa parte di un cristallo) è rappresentabile con un elica. Vedi ad esempio il polipropilene isotattico.

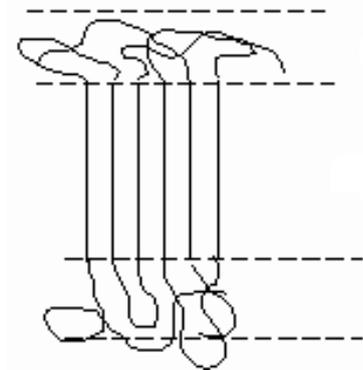


Il meccanismo attraverso il quale la conformazione raggomitolata e statistica del liquido sottoraffreddato passa a una struttura ad elica regolare coinvolge la formazione locale di piccole eliche lungo tutta la catena che si impacchettano in modo da ridurre gli ingombri, portando a naturali difetti conformazionali dovuti a sezioni spiralizzate in senso opposto o a giunzioni sfavorite. L'impacchettamento a formare il cristallo può anche favorire la maggior densità perdendo elementi di simmetria della catena isolata.

Il cristallo ha delle strutture diverse a seconda di come viene ottenuto. Cristalli singoli e morfologie lamellari semplici si ottengono raffreddando soluzioni polimeriche diluite in modo tale da eliminare la compenetrazione tra le macromolecole. Le lamelle che si ottengono hanno uno spessore di poche centinaia di Angstrom e aumenta operando a temperature di cristallizzazione maggiore. I cristalli sono formati da una zona centrale cristallina, dove la catena si ripiega su se stessa e le eliche sono

perpendicolari al piano del cristallo, e due zone esterne amorfe formate da tratti di polimero. Dalla cristallizzazione da un fuso in assenza di fattori perturbativi si ottengono elementi di forma sferoidale (sferuliti) a diametro variabile. Gli sferuliti sono costituiti da aggregati tridimensionali di fibrille, unità cristalline disposte radialmente che sono collegate tra loro da tratti di catena disordinate e di lunghezza variabile.

In entrambe le modalità di cristallizzazione non è possibile raggiungere una cristallizzazione totale del campione, ma solo parziale. Le catene elicizzate, infatti, si impacchettano in una zona con regolarità tridimensionale, ma ciò porta anche alla formazione di due zone esterne a carattere amorfo in cui si trovano i terminali di catena liberi e ripiegamenti delle catene che attraversano più volte il cristallo.



Il grado di cristallinità può essere determinato sperimentalmente da grandezze che sono separatamente dipendenti dalla frazione di polimero con struttura ordinata e dalla frazione con struttura amorfa e le tecniche più utilizzate sono la densimetria, la diffrattometria ai raggi X e la calorimetria. La misura del grado di cristallinità prevede diverse approssimazioni e non si considerano: conformazioni non del tutto casuali negli stati amorfi di collegamento tra zone cristalline (ordine locale), difetti reticolari dovuti a irregolarità inglobate nelle strutture cristalline e la struttura delle interfasi tra zona cristallina e amorfa.

La densimetria sfrutta l'additività dei volumi della frazione cristallina e della frazione amorfa. La misura consiste nel determinare la densità del campione e confrontarla con quella del polimero 100% cristallino e quella del polimero amorfo ad una certa temperatura secondo la formula

$$x = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

Il metodo è semplice e non richiede strumentazioni costose ma presenta la difficoltà

nel ricavare il volume specifico del polimero amorfo puro perché è difficile raggiungere la condizione di purezza e deve essere estrapolato con scarsa precisione, mentre il dato per il cristallino puro è calcolabile teoricamente. La diffrattometria ai raggi X impiega tecniche a standard interno o esterno per la determinazione del grado di cristallinità. Il metodo a standard interno si basa sull'ipotesi che la zona amorfa e quella cristallina danno origine, per unità di massa, la stessa intensità di diffrazione. Il metodo a standard esterno è un metodo relativo e necessita di uno standard che possa essere

ottenuto in stato completamente amorfo. In ogni caso, queste tecniche presentano degli errori intrinseci perché la diffrazione diffusa dell'amorfo contiene anche i contributi di zone ordinate e da difetti reticolari, le dimensioni del cristallo influenzano, come il contenuto dei difetti.

La calorimetria permette di ricavare il grado di cristallinità entalpico basandosi sulla condizione di additività delle entalpie della fase cristallina e amorfa, viene fatta mediante la tecnica di calorimetria differenziale a scansione che misura il calore specifico. Nonostante sia relativamente facile ricavare i calori di fusione, risulta molto più complicato estrapolare i valori per il campione completamente amorfo e, soprattutto, cristallino puro; il problema può essere aggirato sfruttando campioni di riferimento come per la diffrattometria.

Quello che si ottiene cristallizzando un fuso polimerico non è unico reticolo ma è sempre presente del materiale amorfo e i cristalli sono di dimensioni variabili. Ciò porta ad avere una notevole energia di interazione di superficie solido-liquido. L'energia libera di Gibbs per la transizione è dunque del tipo  $\Delta G = V\Delta g + \sum A_i \sigma_i$  dove  $\Delta g$  è la variazione di energia libera per unità di volume,  $A_i$  è l'estensione della superficie i-esima del cristallo,  $\sigma_i$  l'energia interfacciale cristallo-fuso relativa alla superficie i-esima. Il contributo è positivo perciò comporta che il fenomeno della fusione avvenga a temperature sensibilmente inferiori a  $T_f^\circ$ , con formazione quindi di un liquido sottoraffreddato in grado di ricristallizzare. Questo fenomeno causa l'allargamento e la moltiplicazione dei picchi di fusione nel termogramma.

