Cernecca Teresa, Ximeris Giorgia, Pellizzari Simone e Jez Ilaria

**STATO CRISTALLINO**

Lo stato cristallino comporta una distribuzione regolare, nelle 3 direzioni dello spazio, degli elementi strutturali costituente il composto. La cella elementare è il parallelepipedo che si ripete periodicamente lungo le 3 direzioni non complanari.

Tutte le molecole hanno lo stesso modo di impaccamento locale, ma le macromolecole, a differenza delle molecole più piccole, non sono confinate in un'unica cella elementare, ma ne incontrano diverse lungo la loro asse di direzione. Questo fatto fu scoperto studiando la struttura cristallina della cellulosa.

E` necessario un ordine chimico, conformazionale e stereochimico per far avvenire la cristallizzazione. Affinché un composto polimerico possa cristallizzare è necessario che ci sia una regolarità conformazionale e configurazionale già all'interno di ogni singola macromolecola. Se non ci dovesse essere ordine nel susseguirsi delle unità di ripetizione, la cristallizzazione non sarebbe possibile.

Le ripetizioni regolari lungo le assi sono rappresentabili mediante un'elica (è un elemento intrinsecamente chirale). Si possono avere eliche di vario tipo:

* elica ternaria: come nel polipropilene isotattico, dove avviene una rotazione di 90° con una successiva traslazione; è un'elica che si forma solamente se la macromolecola ha la costituzione testa-coda e la conformazione isotattica (soltanto in questo caso infatti i gruppi metilici sono orientati all'esterno ed alternati)
* elica binaria: come nel etilene e nelle poliammidi alifatiche, la rotazione che avviene è di 180° con successiva traslazione

Il meccanismo di elicizzazione è quando la molecola passa dalla conformazione raggomitolata ad una conformazione ad elica regolare ed avviene a caso lungo tutta la catena coinvolgendo tratti molto corti della macromolecola in questione. La frequenza e la lunghezza dei tratti elicizzati aumenta nel tempo fino a che la spiralizzazione è completa.



Durante questo processo si possono verificare difetti conformazionali lungo l'elica.

La macromolecola per poter cristallizzare deve aver anche un ordine stereochimico. Considerando il fatto che l'elica è chirale e quindi può esserci sia l'elica destra, sia l'elica sinistra e che le stesse durante il processo di spiralizzazione sono presenti in punti diversi e casuali della macromolecola, c'è la possibilità che un'elica sia destrogira e l'altra levogira, di conseguenza non si può formare il cristallo. A questo punto si possono avere due possibilità:

* se ci sono tratti R e S nella stessa macromolecola, si avrà una cristallizzazione a pezzi, e quindi non sarà una struttura completamente cristallina
* se nella stessa molecola ci sono diverse eliche, alcune R ed altre S, allora si avrà un cristallo di racemi

**IMPACCHETTAMENTO DELLE MACROMOLECOLE NEI CRISTALLI**

Il massimo impaccamento è il principio che regola l'aggregazione delle molecole nei cristalli: le catene devono avvicinarsi molto tra loro alla distanza intermolecolare dell'ordine di quelle di van der Waals, perché solo così i contatti tra gruppi atomici di catene diverse possono garantire al cristallo una stabilità energetica complessiva in aggiunta al contributo dato dall’energia conformazionale.

Il cristallo mantiene tutti gli elementi di simmetria della catene isolata; ciò no vale, però, se la struttura cristallina risultante ha una densità troppo bassa. In questo caso si ha una perdita degli elementi di simmetria, perché soltanto alcuni di essi vengono mantenuti nel cristallo.

**MORFOLOGIA E STRUTTURA DEI CRISTALLI POLIMERICI**

Il termine “morfologia” indica la forma macroscopica dei cristalli. A seconda delle modalità di cristallizzazione si ottengono morfologie diverse:

1. PER RAFFREDAMENTO DI UN FUSO: Si suppone che il processo avvenga in condizioni normali cioè senza che siano presenti fattori in grado di perturbare il sistema durante il passaggio di stato. Gli elementi caratterizzanti la morfologia del sistema sono di forma sferoidale e sono detti sferuliti. Essi sono entità complesse costituite da aggregati tridimensionali di unità cristalline. Le unità elementari che li costituiscono sono monocristalli degeneri collegati tra loro da tratti di catena disordinati ed orientati in direzione radiale. Lo schema di crescita degli sferuliti presuppone che le lamelle si dipartano radialmente da un nucleo tridimensionale e si ramifichino in aggregati sferici. Esse sono collegate da tratti di catena disordinati di diversa lunghezza appartenenti alle stesse macromolecole.
2. PER RAFFREDAMENTO DI SOLUZIONI DILUITE: per raffreddamento di soluzioni polimeriche così diluite, dove non c’è compenetrazione tra molecole, si ottengono cristalli singoli e morfologie lamellari semplici in cui sono individuabili i piani cristallografici di crescita. In queste condizioni la formazione di cristalli si realizza attraverso la formazione di nuclei di cristallizzazione ed il loro accrescimento. Nucleazione ed accrescimento avvengono contemporaneamente e per l’ intera durata del processo. Le dimensioni dei cristalli che si formano sono eterogenee e costituite da aggregati cristallini non uniformi. Per preparare cristalli tutti uguali tra di loro è stata ideata una tecnica basato sul processo di autonucleazione.

Sono stati studiati 2 modelli per la descrizione della morfologia dei cristalli:

* Modello semplificato: il polimero nella sua conformazione più estesa può avere una lunghezza di parecchie migliaia di Ångstrom, quindi le catene sono più volte ripiegate su se stesse come in figura:

 

* Modello reale: il cristallo è costituito da un insieme di 3 zone: una zona centrale ordinata, dove i segmenti sono impaccati con regolarità tridimensionale, e 2 zone esterne disordinate nellle quali sono contenuti i tratti di catena che permettono alle stesse di piegarsi.



→ Amorfa

→ Cristallina

→ Amorfa

La cristallizzazione può avvenire anche per evaporazione del solvente e riscaldamento di un vetro.

**GRADO DI CRISTALLINITÀ**

Il grado di cristallinità viene definito dalla percentuale di materiale che si trova allo stato cristallino, in quanto la cristallizzazione del fuso dei polimeri non è mai completa, infatti le proprietà dei polimeri sono intermedie tra materiale perfettamente ordinato e quello amorfo.

Si può determinare il grado di cristallinità mediante la misura di una qualsiasi grandezza estensiva, il cui valore sia dipendente in modo monotono dalla frazione (in peso o in volume) del polimero costituente la fase ordinata. Si deve tenere però in considerazione che da tecniche diverse si ottengono risultati diversi.

Il grado di cristallinità è una caratteristica importante per le proprietà del materiale. Le proprietà estensive di ogni singola fase sono considerate indipendenti dalla presenza e dalla quantità dell’altra e semplicemente additive:

P = Pc + Pa  (1)

dove Pc e Pa sono i contributi a P delle zone cristalline e amorfe

In termini di grandezze specifiche, si ha che:

$p\_{c}= \frac{P\_{c}}{m\_{c}}$ e $p\_{a}=\frac{P\_{a}}{m\_{a}}$

dove mc ed ma sono la massa della fase cristallina e di quella amorfa; si ottiene quindi:

p = xpc + (1-x)pa  (2)

dove x = mc / m è il grado di cristallinità ponderale;

Dall’equazione (2) si ottiene:

x = (pa - p) / (pa - pc)

Il grado di cristallinità si può definire operativamente in un modo diverso, non equivalente, come rapporto tra il contributo Pc della parte cristallina ed il valore globale P della grandezza misurata:

x = Pc / P

Il modello ignora però la possibile esistenza di regioni solo parzialmente ordinate, quindi non si prendono in considerazione:

* L’ordine locale nella fase amorfa
* I difetti reticolari
* Le strutture delle interfasi tra zona cristallina ed amorfa

Le metodologie più comuni per determinare il grado di cristallinità sono la densimetria, la diffrattometria con raggi X e la calorimetria.

DENSIMETRIA

In base alla addittività dei volumi delle due fasi costituenti il materiale, il grado di cristallinità ponderale è dato da:

$$x=\frac{v\_{a }-v}{v\_{a}-v\_{c}}=\frac{ρ\_{c}}{ρ}\frac{ρ-ρ\_{a}}{ρ\_{c}-ρ\_{a}}$$

in cui va , vc e v sono i volumi specifici del campione, del polimero perfettamente cristallino e del polimero completamente amorfo; ρ, ρc, e ρa sono le corrispondenti densità.

Dalle misure di densità si può quindi risalire al valore del grado di cristallinità; sono i metodi più semplici e più convenienti, poiché per applicarli non si utilizzano strumentazioni costose.

Il limite di questo metodo è il fatto che i valori di va, vc e delle loro corrispettive densità possono essere difficili da determinare. Il volume specifico del polimero perfettamente cristallino (e la corrispondente densità), viene ricavato dalle conoscenze della struttura del polimero. Per quanto riguarda i valori per il polimero completamente amorfo, invece, si hanno maggiori difficoltà per la loro determinazione. Se il polimero amorfo è ottenuto dal raffreddamento di un fuso, va e ρa possono essere misurati direttamente alle basse temperature; in caso contrario i dati vengono rilevati in modo indiretto. La metodologia consiste nell’estrapolare, alle temperature che interessano, i valori sperimentali di va e ρa ottenuti a varie temperature nello stato fuso. Questo comporta una scarsa precisione.

DIFFRATTOMETRIA DEI RAGGI X

Lo spettro di diffrazione dei raggi X di un polimero semicristallino è formato da picchi relativamente netto, originati dalla parte ordinata del materiale, e da un alone diffuso, dovuto alla diffusione della radiazione da parte delle regioni amorfe (curva in rosso in figura).



 Vi sono due classi utilizzate per valutare il grado di cristallinità seconda se si utilizza come standard di riferimento un componente esterno o interno al materiale.

1. Standard interno: si basano sull’ipotesi che l’intensità della diffrazione delle zone amorfe e di quelle cristalline, riferita all’unità di massa, sia quantitativamente la stessa.

Utilizzando la seconda definizione del grado di cristallinità: x = Pc / P

Si può affermare che: x = Ic /(Ic + Ia)

dove Ic ed Ia sono misure delle intensità di diffrazione del cristallo e dell’amorfo ottenute per integrazione delle rispettive aree individuate sullo spettro.

1. Standard esterno: basate sul confronto delle intensità di diffrazione dello spettro del polimero in esame e dello standard (metodo relativo).

Nel caso in cui il polimero possa essere ottenuto allo stato perfettamente amorfo si confronta l intensità Ia del massimo dello spettro diffuso del campione con la grandezza Ia° del polimero amorfo. Vi è un grado di cristallinità pari a:

1 – x = Ia / Ia°

Nel caso in cui il polimero non possa essere ottenuto nella forma completamente amorfa (specialmente per materiali sintetici) è necessario far riferimento a procedimenti più complicati.

Il grado di cristallinità mediante la diffrazione dei raggi x è soggetto ad errore per due motivi:

1. La diffrazione continua contiene anche contributi derivanti dalle regioni ordinate e dovuti a difetti reticolari.
2. Le dimensioni troppo piccole dei cristalli possono far risultare una componente amorfa molto maggiore rispetto a quella reale.

CALORIMETRIA

Il grado di cristallinità entalpico può essere ricavato da misure calorimetriche in base all'ipotesi dell'additività dell'entalpia delle fasi amorfa e cristallina:

x = (Ha – H)/(Ha - Hc)

essendo H, Ha e Hc le entalpie specifiche del campione, del polimero completamente amorfo e del cristallo perfetto, cioè di un cristallo senza difetti cristallografici, costituito da catene non ripiegate e con massa molecolare infinita.

Per determinare l entalpia alle diverse temperature si utilizza la misura del calore specifico a pressione costante utilizzando tecniche di calorimetria differenziale.

In questo modo ex possibile ottenere facilmente i valori dei calori di fusione per il campione ma non per il polimero cristallino e cui valori devono essere ottenuti da misure diffrattometriche.

**TERMODINAMICA DELLA CRISTALLIZZAZIONE**

Si consideri il passaggio dallo stato fuso allo stato perfettamente cristallino di un insieme di macromolecole che supponiamo essere di lunghezza infinita.

La variazione di entalpia risulta essere minore di zero in quanto le distanze tra gli elementi strutturali nel cristallo sono inferiore a quelle del fuso; ex presente anche un maggior numero di interazioni tra primi vicini.

La variazione di entropia risulta anche essa minore di zero in quanto si ha un aumento del grado di ordine del passaggio di stato.

Vi è una sola temperatura alla quale cristallo e liquido coesistono in equilibrio:

ΔG = ΔH – Tf°ΔS = 0

Al di sotto di Tf°, ΔG < 0 la cristallizzazione avviene in maniera spontanea; mentre al di sopra di Tf° , ΔG> 0 lo stato fuso e stabile.

L’ equazione appena riportata deve essere riferita a cristalli perfetti ma in realtà i cristalli polimerici presentano una certa quantità di materiale disordinato e possono avere dimensioni variabili.

Questo comporta la presenza di interfacce solido-liquido a cui viene associato un contributo di superficie alle energie libere del sistema:

ΔG = V Δg + Σ Aiσi

Dove:

* V è il volume del cristallo;
* Δg = Δh – TΔs è la variazione di energia libera per unità di volume;
* Ai misura l’estensione della superficie i-esima del cristallo;
* σi è l’energia interfacciale cristallo-fuso relativa alla superficie i-esima.

Il termine di superficie è tanto più importante quanto più piccole sono le dimensioni del cristallo.

L’ equilibrio tra cristallo reale si realizza a temperatura inferiore Tf a cui:

ΔG = V (Δh – Tf Δs) + Σ Aiσi = 0

Imponendo che Δs<0 si ottiene:

Tf = Δh / Δs + Σ Aiσi / V Δs = Tf° + Σ Aiσi / V Δs < Tf°

Tf tende a Tf°(cristallo perfetto di dimensioni perfette) man mano che le dimensioni del cristallo crescono.

**FUSIONE**

La fusione di un polimero cristallino dovrebbe essere analoga a quella di un composto a molecola semplice e quindi si dovrebbe avere una transizione del primo ordine ad una temperatura ben definite, la temperatura termodinamica di fusione.

In realtà essa a luogo a temperature inferiori a Tf° ed in un intervallo di temperature piuttosto ampio. Questi cristalli danno origine a un liquido sotto-raffreddato; esso e in grado di cristallizzare nuovamente formando cristalli più perfetti e con spessore maggiore.

Quando la temperatura è abbastanza elevata il polimero fonde definitivamente poiché non ha più tempo di ricristallizzare in quanto la velocita di cristallizzazione diventa molto bassa .

Nel termogramma compare un endoterma che non corrisponde ne’ alla fusione dei cristalli reali ne’ alla fusione termodinamica e quindi non può essere determinata sperimentalmente.