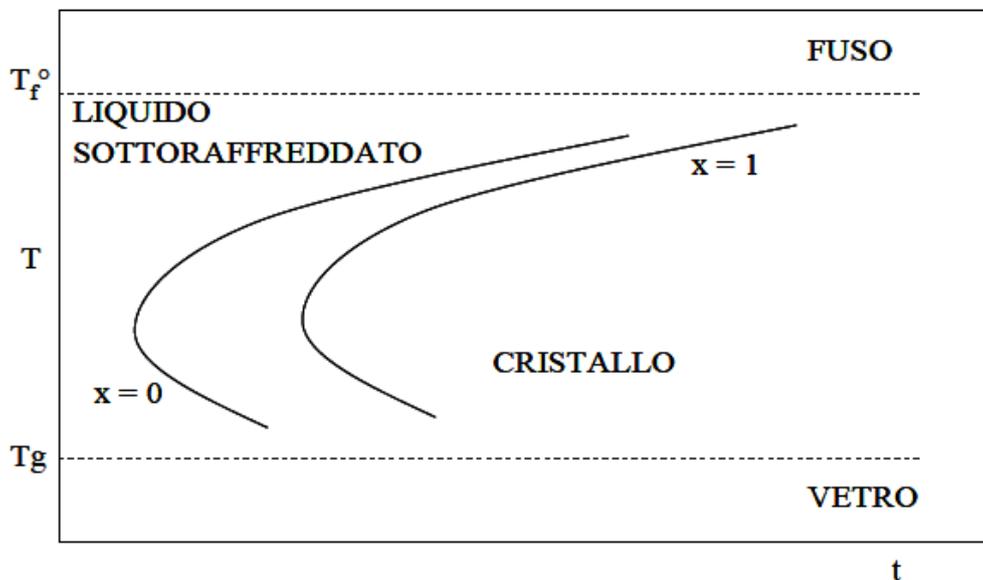


Daniel Rossato
Alessia Vitale
Valentina Milite
Michele Cesco
Nicola Del Mistro
Sara D'Amico

LO STATO VETROSO

Le molecole polimeriche possono assumere diversi stati fisici:

- Fuso
- Liquido sottoraffreddato
- Cristallo
- Vetro



Nello stato vetroso la molecola polimerica si presenta come un solido amorfo chiamato vetro, ovvero un solido in cui non c'è ordine a lungo raggio nelle posizioni delle molecole che lo costituiscono.

Osservando il diagramma TTT (Temperatura-Tempo-Trasformazione) è possibile descrivere il processo di cristallizzazione e formazione dello stato vetroso. Portando un polimero a temperature elevate si ottiene un fuso, ma nel raffreddamento da T_f^0 si può ottenere un sottoraffreddamento per cui il fuso non solidifica: considerando la variabile del tempo, si può notare dal grafico che il liquido sottoraffreddato, mantenuto in condizioni isoterme per un tempo infinito, subisce una transizione a cristallo. Il processo di cristallizzazione è rappresentato dalle due curve relative alle condizioni di inizio e di fine della trasformazione che sono rispettivamente $x=0$ e $x=1$, dove x rappresenta il grado di cristallinità. Al contrario, se il raffreddamento è molto veloce si ottiene la formazione di un vetro. La transizione vetrosa è il passaggio dal liquido sottoraffreddato alla fase vetrosa regolato dalla cinetica, ovvero dipende dalla facilità delle rotazioni e delle traslazioni delle molecole polimeriche:

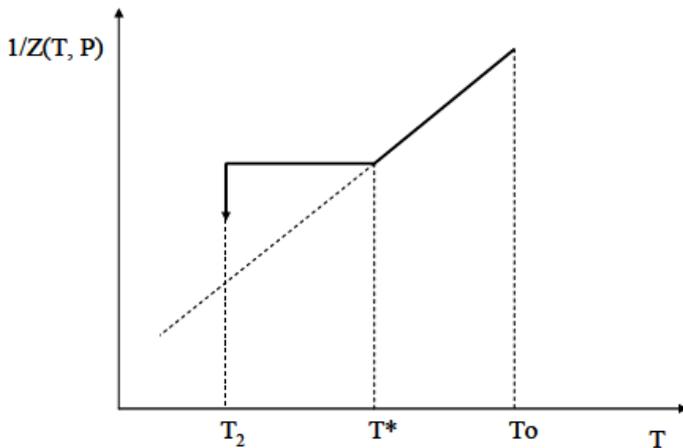
- Liquido sottoraffreddato: gli elementi strutturali possono traslare e ruotare attorno ai legami raggiungendo un equilibrio in particolari condizioni di temperatura e pressione;

- Solido vetroso: i movimenti degli elementi strutturali sono parzialmente bloccati per cui sono possibili solo vibrazioni, quindi il sistema è bloccato in una situazione di non equilibrio. La proprietà che più caratterizza lo stato vetroso è la viscosità η che aumenta all'aumentare della temperatura.

$$\eta = Ke^{\frac{B}{RT}}$$

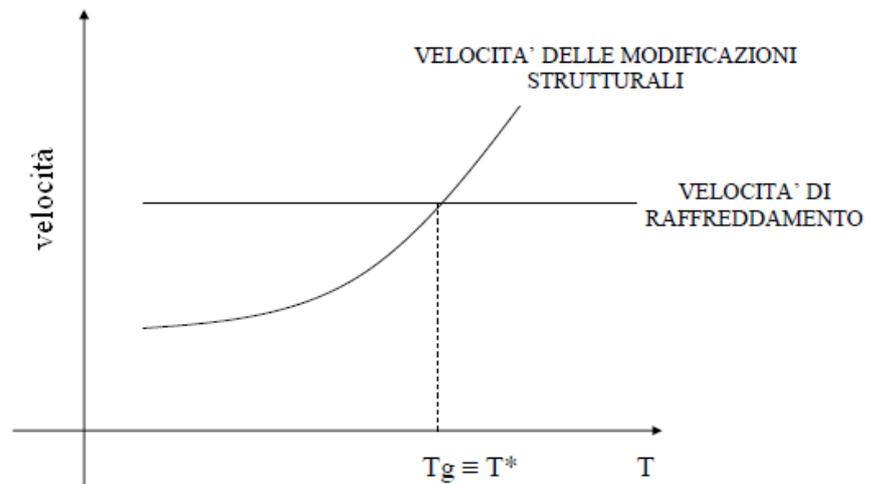
(K è una costante empirica e B è l'energia di attivazione dei movimenti strutturali).

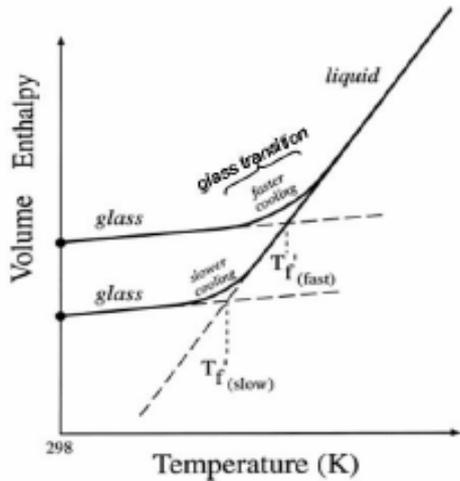
Le due fasi presentano la stessa struttura amorfa disordinata per cui è necessario definire il parametro d'ordine $Z(p,T)$.



A pressione costante, diminuendo la temperatura, si ha un andamento lineare di equilibrio fino alla temperatura critica T^* . Continuando a diminuire la temperatura si raggiunge uno stato di non equilibrio, in cui non sono permessi movimenti molecolari, fino a raggiungere uno stato finale di equilibrio alla temperatura costante T_2 andando all'infinito. La T^* è detta temperatura di transizione vetrosa e si indica con T_g .

Il grafico mostra che il passaggio da liquido sottoraffreddato a vetro dipende dal rapporto tra velocità del raffreddamento (V_r) e velocità delle modificazioni di struttura del sistema (V_{ms}). La V_r influenza la temperatura di transizione vetrosa governata dalla cinetica, mentre la V_{ms} diminuisce al diminuire della temperatura a causa dei movimenti molecolari in quanto il sistema non ha il tempo di adeguarsi alle condizioni esterne.





La determinazione della transizione vetrosa consiste nella diminuzione del volume specifico e del contenuto entalpico, anche chiamato modulo elastico, entrambe correlate con la struttura intermolecolare e con le sue variazioni con la temperatura. Nel passaggio da liquido sottoraffreddato a vetro la diminuzione del volume specifico e dell'entalpia risulta essere più lenta. Come conseguenza, nel vetro, queste grandezze hanno valori superiori a quelli che avrebbero, a parità di temperatura, nel corrispondente liquido sottoraffreddato. Il valore di T_g (indicato nel grafico con T_f) viene definito dall'intersezione dei due tratti rettilinei a diversa pendenza. (Analogia con le transizioni di fase).

Il volume specifico è determinabile attraverso il coefficiente di espansione:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

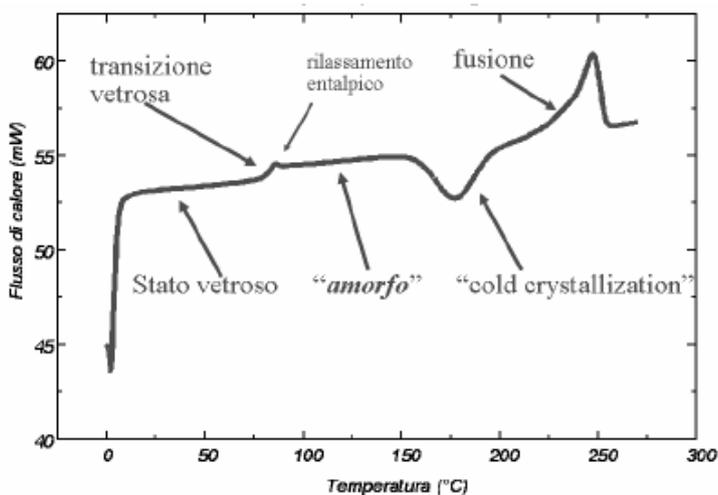
Significa che il volume del materiale cambia di una quantità frazionale fissa.

Il calore specifico è determinabile attraverso la misura col calorimetro differenziale a scansione (DSC) della capacità termica:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Alla transizione vetrosa è associata una variazione brusca del calore specifico e dell'invecchiamento fisico, ovvero il rilassamento entalpico. Dopo aver superato la transizione vetrosa, il campione si trova in uno stato

di "fuso sottoraffreddato" (stato metastabile) che indurrebbe la trasformazione in una fase cristallina se i moti molecolari fossero sufficienti per consentire la nucleazione e l'accrescimento della fase cristallina.

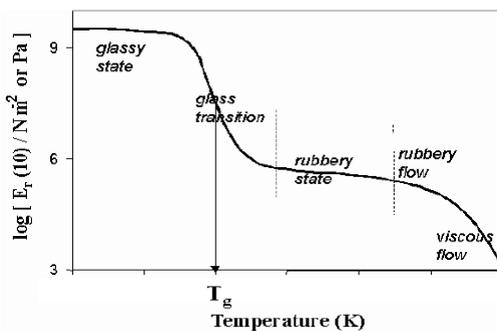
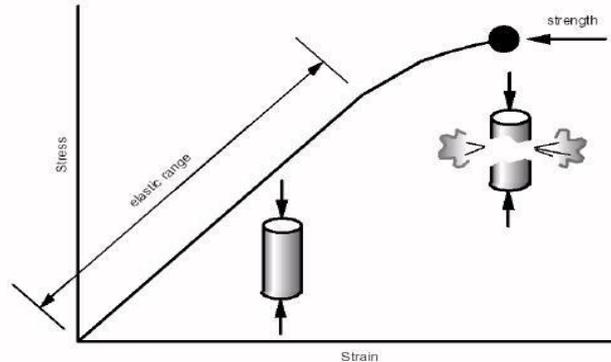


La cristallizzazione a partire da un liquido sottoraffreddato è denominato "cold-crystallization". Riscaldando ulteriormente il polimero cristallino subisce un processo di fusione.

Il modulo elastico descrive la capacità di un oggetto a deformarsi in maniera non permanente quando gli viene applicata una forza.

$$E = \frac{\text{forza}}{\text{deformazione}} = \frac{\text{Pressione}}{\text{deformazione relativa}} = \frac{\text{Pascal}}{\frac{\Delta l}{l}} = Pa$$

La pendenza della curva definisce il rapporto tra la forza di risposta e deformazione.



L'andamento del modulo elastico nei materiali polimerici è definito dal grafico a lato. Il modulo elastico E, nel passaggio da stato vetroso a quello viscoelastico, subisce una brusca variazione. Successivamente subisce piccole variazioni per poi assumere valori molto bassi nel liquido.

I parametri che influiscono sul valore della temperatura di transizione vetrosa si dividono in:

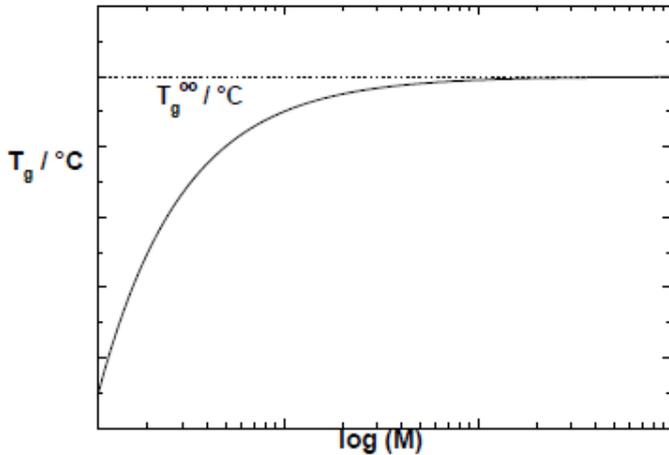
- ❖ Parametri interni: dovuti alla natura delle molecole del materiale
- ❖ Parametri esterni: modificabili dall'operatore.

È possibile osservare un innalzamento della T_g nel caso in cui un parametro sfavorisca la modificazione strutturale. I parametri interni principali sono:

- Flessibilità della catena macromolecolare.
Polimeri con alta mobilità interna (bassi impedimenti alla rotazione) hanno bassi valori della temperatura di transizione vetrosa. Inserendo monomeri poco flessibili, la T_g aumenta. La T_g del materiale varia con la presenza di sostituenti laterali: aumenta se la catena principale ha sostituenti laterali di elevata rigidità e ingombro sterico, che diminuiscono la mobilità della catena; catene laterali flessibili provocano un aumento di mobilità, portando ad una diminuzione della T_g .
- Forze di interazione tra le unità molecolari.
In generale la T_g aumenta all'aumentare dell'energia di coesione. Quindi la presenza di gruppi polari o legami a idrogeno aumenta l'intensità delle forze intermolecolari, riducendo la mobilità molecolare ed innalzando il valore della T_g .

I parametri esterni sono:

- ✚ massa molecolare
- ✚ grado di reticolazione
- ✚ cristallinità
- ✚ effetto di un diluente



All'aumentare della massa molecolare aumenta la T_g di un polimero, dapprima velocemente e poi lentamente, per raggiungere un plateau. Si può attribuire il fenomeno all'effetto che hanno i terminali (in genere molto mobili) rispetto agli elementi centrali della catena. La dipendenza dalla massa molecolare è data dall'equazione di Flory-Fox:

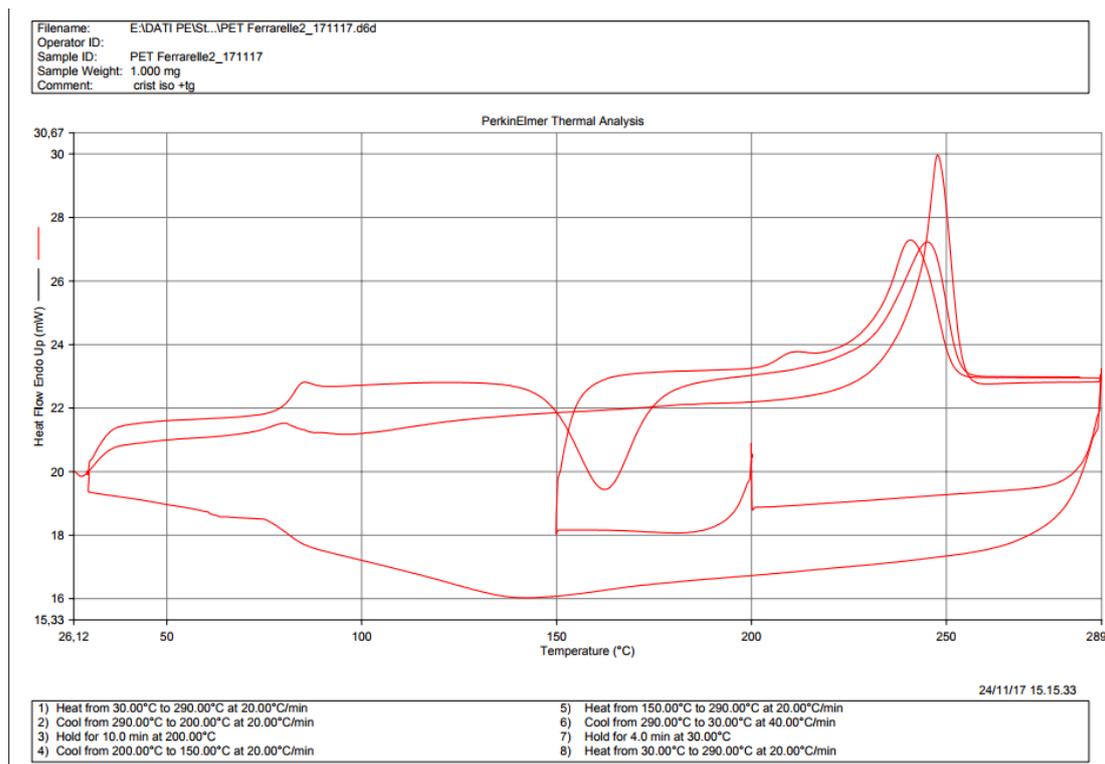
$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M}$$

(K è una costante empirica).

I copolimeri statistici mostrano quasi sempre un valore di T_g intermedio tra le T_g dei due corrispondenti omopolimeri. Invece, i copolimeri a blocchi presentano due valori di T_g , una per ciascun omopolimero (se cristallizzabili, si hanno anche due valori di T_m).

TERMOGRAMMA DI UN CAMPIONE DI PET

Viene riportato in seguito il termogramma di un campione di PET ottenuto sperimentalmente



La prima fase prevede il riscaldamento per fondere il composto. Si osserva il picco della fusione degli additivi a circa 80°C e il picco più intenso relativo alla fusione del composto a circa 248°C. Fino ai 290°C non si osserva transizione di fase e la temperatura del liquido aumenta. In seguito la temperatura viene diminuita rapidamente fino a 200°C dove viene mantenuta costante per circa dieci minuti. Si abbassa ulteriormente la temperatura fino a 150°C dove avviene una ricristallizzazione parziale del fuso. Dopodiché la temperatura viene innalzata di nuovo fino a 290°C in modo tale da rifondere il cristallo parzialmente ricristallizzato. Il picco di fusione ha intensità minore di quello precedente e ciò conferma il fatto che la ricristallizzazione era parziale. Successivamente si ha un drastico calo della temperatura passando da 290°C a 30°C. Per circa 4 minuti la temperatura viene mantenuta costante per esigenze tecniche (lo strumento non riesce a sostenere la velocità di questo raffreddamento). L'elevata velocità di raffreddamento porta alla formazione di un vetro. Riportando la temperatura a 290°C si osservano due fenomeni rilevanti: il primo è il passaggio da stato vetroso a stato amorfo a circa 80°C, ovvero la transizione vetrosa; il secondo è la "cold crystallization", processo spontaneo di cristallizzazione a partire da uno stato metastabile ottenuto per raffreddamento. La temperatura della "cold crystallization" corrisponde a 160°C e mostra una concavità verso l'alto. Infine il campione fonde a 290°C.