

essere considerato praticamente costante nel tempo; in questo caso, dato che da ogni nucleo si formerà uno sferulita, il materiale completamente cristallizzato sarà costituito da sferuliti di dimensioni medie molto simili, perché che tutti avranno avuto a disposizione lo stesso tempo di accrescimento.

Se prevalesses invece la nucleazione omogenea si otterrebbe nel materiale completamente cristallizzato un'ampia distribuzione delle dimensioni degli sferuliti, e questo non è di norma un fattore positivo ai fini delle proprietà meccaniche del materiale.

Alcuni polimeri, per loro caratteristiche strutturali, presentano una velocità di nucleazione piuttosto bassa e ciò influisce negativamente anche sulla velocità globale di cristallizzazione; per ovviare a questo inconveniente al materiale possono essere addizionate opportune sostanze inorganiche, gli agenti nucleanti, che agendo come nuclei eterogenei favoriscono il processo di cristallizzazione.

### 3.7 Accrescimento

La cinetica dell'accrescimento, alla temperatura  $T_c < T_f^0$ , è controllata dagli stessi fattori, termodinamici e diffusivi, che si sono considerati per la nucleazione primaria e quindi anche in questo caso si avrà velocità nulla in corrispondenza della  $T_g$  e della  $T_f^0$ . Alle temperature più elevate l'accrescimento è cineticamente controllato dalla formazione dei nuclei secondari, mentre alle temperature più basse è il loro sviluppo, dipendente dai fenomeni diffusivi, che determina la velocità complessiva del processo. Il meccanismo di controllo, termodinamico oppure diffusivo, oltre che sulla cinetica influisce anche sulla morfologia dei cristalliti che si generano.

In figura 22 è riportato, a titolo di esempio, un tipico andamento sperimentale della velocità di accrescimento radiale degli sferuliti (dati relativi alla cristallizzazione di PA6):

Dati gli andamenti con la temperatura che si riscontrano sia per la velocità di nucleazione che per la velocità di accrescimento, è ovvio che anche la velocità globale di cristallizzazione presenterà lo stesso tipo di andamento a massimo.

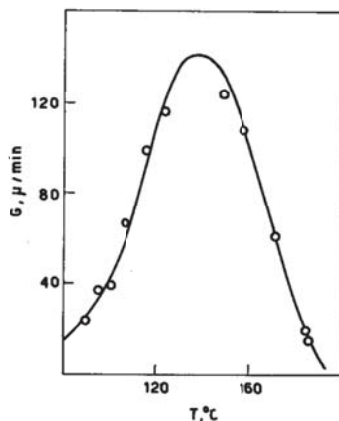


Figura 22 - Andamento della velocità di crescita degli sferuliti di Nylon 6 in funzione della temperatura

### 3.8 Cinetica della cristallizzazione isoterma

In condizioni isoterme il decorso temporale del processo di cristallizzazione può essere ben descritto, escludendo la fase terminale, mediante una equazione di tipo fenomenologico detta di Avrami; l'adattamento è reso necessario dal fatto che per una sostanza polimerica la trasformazione dell'intera massa del materiale da liquido a solido porta a ottenere un materiale parzialmente cristallino, cioè con grado di cristallinità non unitario.

Indicando con  $\chi(t)$  la frazione ponderale di materiale che subisce la trasformazione liquido-solido, per cui  $1 - \chi(t) = \frac{W_L(t)}{W_0}$  è la frazione di materiale non cristallizzato, l'equazione di Avrami ha la seguente espressione generale:

$$1 - \chi(t) = \exp(-k t^n)$$

ove  $k$  è la costante (cinetica) di Avrami e il parametro  $n$  è, secondo la teoria, un numero intero dipendente dal meccanismo di nucleazione e accrescimento: nel caso di morfologia sferulitica il suo valore è 4 se la nucleazione è omogenea e 3 se eterogenea.

Gli andamenti teorici previsti dalla equazione di Avrami sono riportati in Figura 23 per alcuni valori del parametro  $n$ .

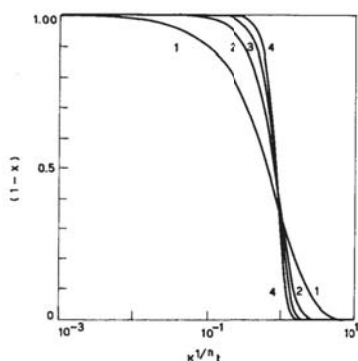


Figura 23 - Andamento della cristallizzazione isoterma in base all'equazione di Avrami per vari valori del parametro  $n$

Si può notare che esiste una fase iniziale, denominabile di induzione, durante la quale non si registrano modificazioni macroscopiche del sistema, che è tanto più prolungata quanto maggiore è il valore di  $n$ .

Il decorso della cristallizzazione può essere osservato sperimentalmente misurando nel tempo la variazione di una proprietà fisica sensibile alla modificazione strutturale subita dal materiale in conseguenza del cambiamento di stato. Tra le misure più frequentemente utilizzate vi è quella del volume specifico, facilmente correlabile al procedere della trasformazione (la cristallizzazione comporta, salvo rare eccezioni, una diminuzione del volume specifico). Indicando con  $v(t)$ ,  $v_0$  e  $v_\infty$  rispettivamente i volumi specifici attuale, iniziale e finale del materiale, supponendo valida l'additività dei volumi, vale la relazione:

$$1 - \chi(t) = \frac{v(t) - v_\infty}{v_0 - v_\infty} = \exp(-k t^n)$$

I valori dei parametri  $k$  ed  $n$  possono facilmente essere ricavati dai dati sperimentali dilatometrici, rispettivamente, come intercetta all'origine e pendenza della retta che si ottiene nel "diagramma di Avrami" riportando la grandezza  $\ln[-\ln(1-\chi)]$  in funzione di  $\ln t$ . In Figura 24 sono riportati dati sperimentali relativi alla cristallizzazione isoterma a  $126^\circ\text{C}$  di due frazioni di polietilene.

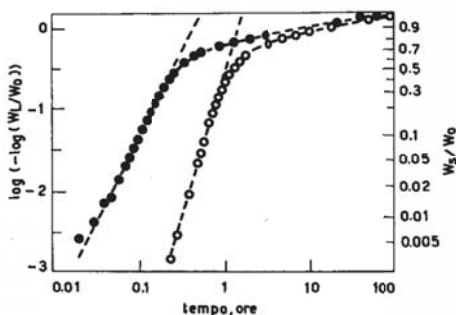


Figura 24 - Dati sperimentali di cristallizzazione isoterma di due frazioni di polietilene a  $126^\circ\text{C}$

I punti sperimentali iniziali seguono molto bene l'andamento teorico lineare, mentre si notano successivamente marcate deviazioni che si possono attribuire al fatto che alla cristallizzazione primaria segue la cristallizzazione secondaria, assai più lenta della precedente, con andamento di tipo asintotico. La cristallizzazione secondaria è un processo di natura complessa che avviene all'interno della massa polimerica già trasformata in solido semicristallino; il fenomeno è assai lento, data la scarsissima mobilità posseduta delle catene; e la sua entità è più o meno accentuata a seconda della natura del polimero e delle condizioni di cristallizzazione. Da un punto di vista strutturale, la cristallizzazione secondaria può comportare sia una diminuzione della difettosità dei cristalliti già formati, sia un'ulteriore parziale cristallizzazione delle frazioni di materiale essenzialmente amorfo presente nelle zone interfibrillari all'interno degli sferuliti.

L'equazione di Avrami viene anche utilizzata per la costruzione dei diagrammi denominati TTT, cioè Trasformazione-Temperatura-Tempo. Le curve tracciate nel diagramma, e calcolate sulla base dei dati cinetici di cristallizzazione del polimero considerato, consentono di valutare il tempo necessario per ottenere un certo grado di trasformazione liquido-solido (per esempio le curve di semitrasformazione indicano il tempo necessario per cristallizzare il 50% della massa fusa). Nell'esempio di diagramma TTT di Figura 25 sono indicate unicamente le due curve relative ai tempi di inizio (macroscopicamente apprezzabile)  $\chi=0$  e di fine della trasformazione  $\chi=1$ .

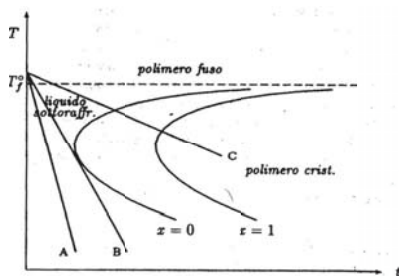


Figura 25 - Esempio di diagramma TTT con linee di raffreddamento

Sul diagramma TTT può anche essere riportata la linea rappresentativa del raffreddamento imposto al sistema a partire dallo stato fuso (si tratta di una retta nel caso di velocità di raffreddamento costante). Se il raffreddamento è sufficientemente veloce (caso A), la retta non incontra la curva di inizio cristallizzazione e quindi il materiale rimarrà allo stato di liquido sottoraffreddato, per passare poi allo stato vetroso quando la temperatura scende sotto la  $T_g$ . Per avere una cristallizzazione almeno parziale è necessario che il raffreddamento sia abbastanza lento in modo che la retta di raffreddamento sia almeno tangente alla curva di inizio cristallizzazione (caso B). Per avere la cristallizzazione completa è infine necessario che la retta di raffreddamento (caso C) non esca dal campo di esistenza del solido cristallino, delimitato dalla curva di fine trasformazione.

### 3.9 Fusione dei polimeri cristallini

Dato che il processo di cristallizzazione non consente di ottenere cristalli polimerici di grandi dimensioni e privi di difetti, risulta impossibile determinare sperimentalmente la temperatura termodinamica di equilibrio  $T_f^0$ ; per ottenere una valutazione di questo parametro è quindi necessario ricorrere a metodi indiretti.

Poiché la temperatura massima di fusione di un polimero reale aumenta, per effetto della diminuzione della difettosità, all'aumentare della temperatura  $T_c$  alla quale è avvenuta la cristallizzazione, si possono effettuare varie cristallizzazioni di un campione polimerico a temperature crescenti determinando successivamente la corrispondente temperatura (massima) di fusione  $T_f$ . Naturalmente la  $T_c$  non può salire oltre un certo limite, perché altrimenti la cinetica risulterebbe così lenta da non consentire la cristallizzazione in tempi sperimentalmente accettabili. Come si può vedere in Figura 26, i valori di  $T_f$  ottenuti alle diverse  $T_c$  possono essere estrapolati linearmente fino a incontrare la retta che nel diagramma rappresenta la condizione (di teorico equilibrio)  $T_c = T_f$ .

Il valore della temperatura teorica di fusione così ottenuto risulta superiore di diversi gradi rispetto al valore massimo misurabile sperimentalmente (anche di una decina di gradi per polimeri di difficile cristallizzazione).

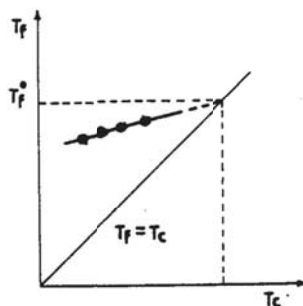


Figura 26 - Metodo grafico per la determinazione della temperatura termodinamica di equilibrio di fusione

Un altro importante parametro relativo a un ipotetico cristallo polimerico perfetto è l'entalpia di fusione, la cui conoscenza consente, come si vedrà in seguito, la determinazione del grado di cristallinità mediante una misura calorimetrica. Si può sfruttare il fatto che la temperatura di fusione di un cristallo viene diminuita (per effetto crioscopico) quando la fusione stessa avviene in presenza di un solvente; il polimero in soluzione ha infatti una energia libera inferiore di quella del polimero fuso puro (vedi indicazione schematica in Figura 27), dipendente dalla concentrazione di solvente, che può essere valutata in base alla equazione di Flory-Huggins.

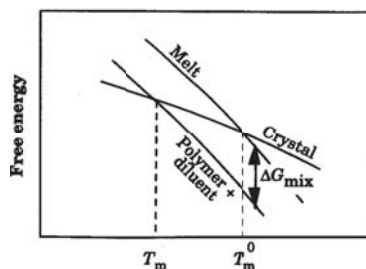


Figura 27 - Energia libera del sistema polimero fuso - cristallo - soluzione

È quindi possibile ricavare una relazione teorica che consente di calcolare la variazione della temperatura di fusione della fase cristallina  $T_f$ , rispetto alla temperatura termodinamica di equilibrio  $T_f^0$ , per effetto della presenza del solvente:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^0} = \frac{R}{\Delta H_u^0} \frac{V_2}{V_1} (1 - \chi \varphi_1) \varphi_2$$

ove:

$V_2$  = volume molare del polimero (per unità monomerica)

$V_1$  = volume molare del solvente

$\Delta H_u^0$  = entalpia di fusione (per mole di unità monomerica) del cristallo polimerico perfetto

$\chi$  = parametro di interazione polimero-solvente

$\varphi_1$  = frazione in volume del solvente nella soluzione

$\varphi_2$  = frazione in volume del polimero nella soluzione

Misurando sperimentalmente i valori di  $T_f$  per vari valori di  $\varphi_2$ , è possibile ricavare, in base all'equazione sopra riportata, la grandezza incognita  $\Delta H_u$  e anche, se non nota,  $\chi$ .

Esistono diversi metodi sperimentali che possono essere utilizzati per determinare il grado di cristallinità in un polimero semicristallino. Oltre al metodo dilatometrico (vedi Figura 16) e alla diffrattometria di raggi X, la tecnica più usata è, come per la determinazione della  $T_g$ , la calorimetria differenziale a scansione (DSC). L'analisi calorimetrica consente di evidenziare e valutare gli effetti termici relativi al processo di fusione o di cristallizzazione; in particolare l'area del picco endotermico di fusione di un polimero cristallino (si veda un esempio in Figura 28, dove  $T_m = T_f$ ) corrisponde al valore della variazione di entalpia di fusione  $\Delta H$ . Tale valore può essere utilizzato per il calcolo del grado di cristallinità in base alla relazione:

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_u^0}$$

dove  $\Delta H_u^0$  è l'entalpia di fusione di un cristallo polimerico perfetto; è ovviamente una grandezza che non può essere determinata sperimentalmente, ma può essere ricavata indirettamente sfruttando l'effetto crioscopico di cristallizzazione in presenza di solvente come precedentemente descritto.

Per ottenere una misura sufficientemente accurata dell'entalpia di fusione è necessario operare con velocità di riscaldamento piuttosto basse, dell'ordine di circa 5-10°C/min.

È da tenere presente che il riscaldamento del campione potrebbe comportare, nel campo di temperature comprese fra la  $T_g$  e la  $T_f$ , effetti di ricottura in grado di produrre un aumento del grado di cristallinità, soprattutto se la cristallizzazione del campione era avvenuta con velocità abbastanza elevata; il campione può cioè modificare il proprio assetto morfologico durante la misura, e quindi il valore di grado di cristallinità che si ottiene può non corrispondere esattamente a quello del campione nelle condizioni originali.

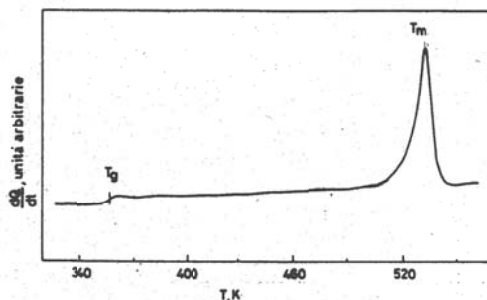


Figura 28 - Tracciato DSC di un campione di polietilentereftalato

Per ottenere una misura sufficientemente accurata dell'entalpia di fusione è necessario operare con velocità di riscaldamento piuttosto basse, dell'ordine di circa 5-10°C/min.

È da tenere presente che il riscaldamento del campione potrebbe comportare, nel campo di temperature comprese fra la  $T_g$  e la  $T_f$ , effetti di ricottura in grado di produrre un aumento del grado di cristallinità, soprattutto se la cristallizzazione del campione era avvenuta con velocità abbastanza elevata; il campione può cioè modificare il proprio assetto morfologico durante la misura, e quindi il valore di grado di cristallinità che si ottiene può non corrispondere esattamente a quello del campione nelle condizioni originali.

#### 4. Strutture liquido-cristalline

Per completezza, in questo capitolo conclusivo si farà breve cenno alle strutture polimeriche di tipo liquido-cristallino. Si tratta di polimeri con stati liquidi parzialmente ordinati che possono essere ottenuti sia da soluzione (strutture liotropiche) che da fuso (strutture termotropiche). I polimeri liquido-cristallini mostrano un interesse tecnologico oltre che scientifico per la possibilità di filare fibre orientate ad alto modulo e resistenza meccanica (ad esempio aramidi e poliarilati). La caratteristica microstrutturale necessaria è

la presenza di gruppi mesogenici (in catena o laterali) costituiti da almeno 2 anelli aromatici o cicloalifatici rigidi legati tra loro in posizione para, come mostrato nella Figura 29:

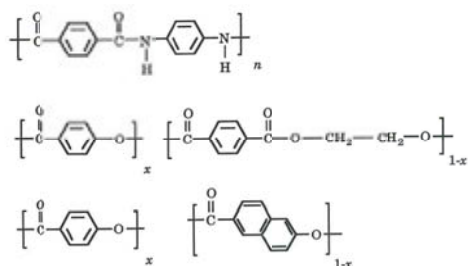


Figura 29 - Unità ripetitiva di alcuni polimeri di tipo liquido-cristallino

I gruppi mesogenici possono essere presenti in catena o in posizione laterale, generando diverse tipologie di architetture macromolecolari. La caratteristica dei polimeri liquido-cristallini è quella di generare, per effetto della temperatura o del solvente, fasi liquide parzialmente ordinate prima di arrivare alla fusione completa del materiale (temperatura di isotropizzazione).

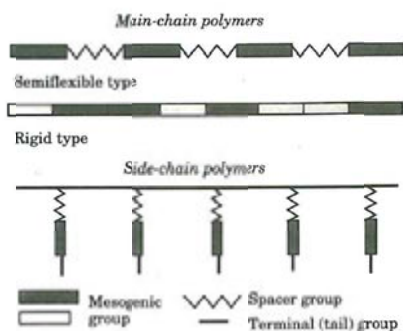


Figura 30 - Diverse possibili architetture molecolari di polimeri liquido-cristallini

Si parla di fasi nematiche quando il liquido mostra un ordine direzionale e mobilità dei baricentri molecolari, fasi smettiche (ordine direzionale e almeno parzialmente traslazionale) e fasi colesteriche, che mostrano una superstruttura chirale per sovrapposizione di strati nematici. La rappresentazione visiva è mostrata in Figura 31:

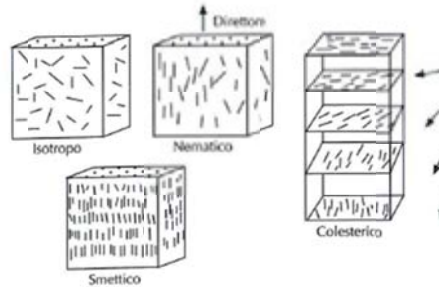


Figura 31 - Struttura delle fasi smettiche, nematiche e colesteriche

Il fattore di forma dei gruppi mesogenici influenza la temperatura di isotropizzazione, che può essere così elevata da non essere in pratica accessibile sperimentalmente. Il corrispondente diagramma volume-temperatura mostra quindi più transizioni del primo ordine, come mostrato nella Figura 32.

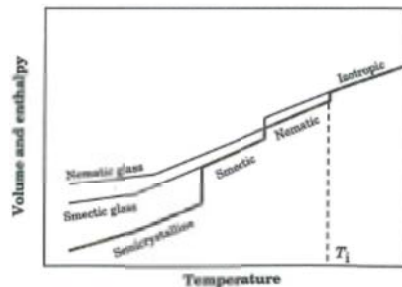


Figura 32 - Diagramma V-T per un generico polimero liquido-cristallino

### Riferimenti bibliografici generali

- [1] AA.VV., Fondamenti di Scienza dei Polimeri, Pacini Editore Pisa (1998)
- [2] S. Bruckner, G. Allegra, M. Pegoraro, F.P. La Mantia, Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici, Edises Napoli (2007)
- [3] U.W. Gedde, Polymer Physics, Chapman & Hall London (1995)