

La struttura dei polimeri allo stato solido

Stefano Turri, Giuseppe Tieghi

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, Politecnico di Milano
Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano
stefano.turri@polimi.it

1. Sistemi disordinati

In questo capitolo si illustrerà come la microstruttura della singola macromolecola, a sua volta legata alla natura dei monomeri e alle caratteristiche del processo di polimerizzazione che l'hanno generata, influenza la natura dello stato solido dei materiali polimerici.

È noto come per le sostanze non macromolecolari gli stati di aggregazione di riferimento siano quello solido-cristallino, liquido ed eventualmente gassoso. Nel caso dei polimeri lo stato gassoso non è normalmente accessibile (poiché avviene prima la degradazione termica), ma si aggiunge invece lo stato vetroso-amorfo, che è impropriamente definito solido e che tuttavia corrisponde più precisamente a quello di un liquido sottoraffreddato ad altissima viscosità. Tale stato trova corrispondenza nel caso dei vetri inorganici, ed è rappresentabile come un aggrovigliamento disordinato di più catene polimeriche, ciascuna con conformazione a gomito statistico.

Lo stato amorfo è caratteristico di polimeri privi di regolarità a uno o più dei livelli compositivo, costitutivo, configurazionale descritti nella lezione precedente; è inoltre quello tipicamente esibito dai polimeri reticolati (i termoindurenti), che non hanno in genere i gradi di libertà conformazionali sufficienti per cristallizzare.

Da un punto di vista fenomenologico, è utile osservare le transizioni di comportamento fisico-meccanico che i polimeri amorfi subiscono con la temperatura. A tale scopo è opportuno considerare il diagramma modulo elastico (E)-temperatura. Come mostrato nella figura 1 per il caso esemplificativo del polistirene, nella zona delle alte temperature (zona E-F) il materiale termoplastico si trova nello stato di liquido viscoso, con le catene polimeriche caratterizzate da alta mobilità termica e sostanzialmente tra loro disagganciate. È in questo intervallo di temperature che vengono normalmente eseguite le operazioni tecnologiche di trasformazione dei polimeri, come per esempio l'estrusione o lo stampaggio.

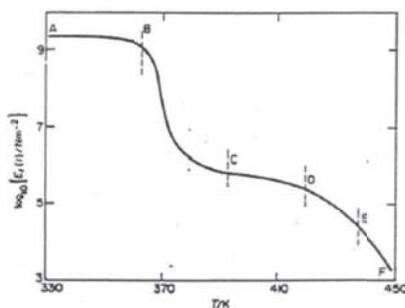


Figura 1 - Diagramma modulo-temperatura per il polistirene

Raffreddando e passando al settore D-E diminuisce l'agitazione termica e si formano progressivamente gli agganciamenti (*entanglement*) tra le macromolecole. Come conseguenza della formazione degli *entanglement*, tra C-D il polimero entra nel cosiddetto *plateau* gommoso, dove le catene mantengono un'elevata mobilità ma con forti interazioni vincolari reciproche. In queste condizioni il materiale è facilmente deformabile (basso modulo), ma può esibire una reazione elastica (cioè recupero della deformazione imposta) al cessare della sollecitazione meccanica. L'estensione del *plateau* gommoso cresce con il peso molecolare del polimero, fino a diventare al limite indefinitamente esteso nel caso dei polimeri reticolati, come schematicamente mostrato nella Figura 2.

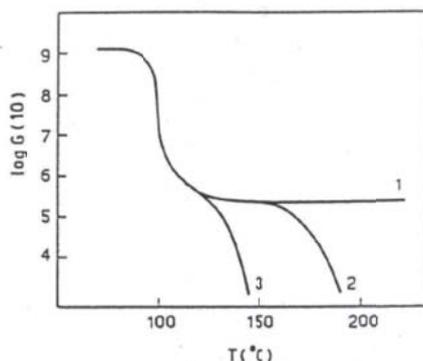


Figura 2 - Variazione dell'estensione del *plateau* gommoso in funzione del peso molecolare del materiale polimerico: struttura reticolata con basso grado di reticolazione (1), polimero lineare amorfo ad alto peso molecolare (2), polimero lineare amorfo a basso peso molecolare (3)

Raffreddando ulteriormente, il polimero nel tratto B-C passa dallo stato gommoso a quello vetroso, con brusco innalzamento del modulo elastico da valori tipicamente attorno al MPa a valori attorno al GPa. La temperatura alla quale avviene questa transizione di comportamento si chiama temperatura di transizione vetrosa o T_g , ed è una temperatura caratteristica sempre presente nei polimeri, l'unica presente nel caso dei polimeri amorfi. La T_g corrisponde a un congelamento delle catene macromolecolari, che pure rimangono allo stato disordinato. Da un punto di vista reologico, in corrispondenza della T_g la viscosità del polimero η tende all'infinito.

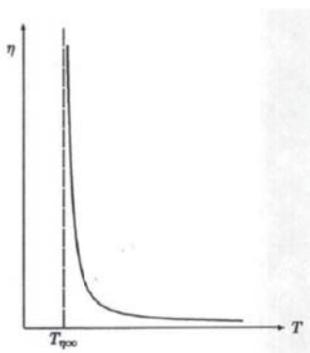


Figura 3 - Andamento qualitativo della viscosità di un polimero in funzione della temperatura e in corrispondenza della T_g

La T_g è spesso definita transizione del secondo ordine, poiché fenomenologicamente corrisponde a una discontinuità non nelle grandezze termodinamiche primarie (H , V) bensì nelle loro derivate, per esempio, nel coefficiente di espansione termica del materiale α_T , oppure nel suo calore specifico o capacità termica C_p , come illustrato in figura 4:

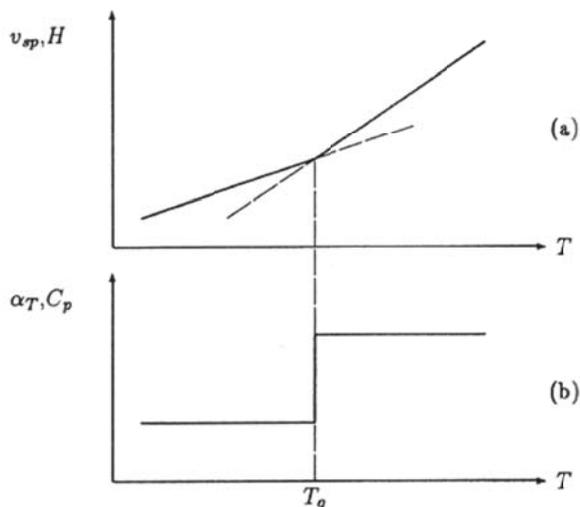


Figura 4 - Variazione di entalpia e volume specifico (a) e di calore specifico e coefficiente di dilatazione termica (b) in funzione della temperatura per un sistema che subisce transizione vetrosa

In realtà la T_g è essenzialmente una transizione cinetica, e come tale il suo valore numerico dipende dalla modalità di prova e tipicamente dalla velocità di riscaldamento o raffreddamento in un esperimento dilatometrico o calorimetrico. Ciò si può ben vedere nella Figura 5 dove sono illustrati gli andamenti della curva volume specifico-temperatura per un generico polimero amorfo. Le curve di riscaldamento e raffreddamento, condotte a velocità diverse, non si sovrappongono, come tipico di un fenomeno cinetico. L'area sottesa dal ciclo è detta isteresi della T_g .

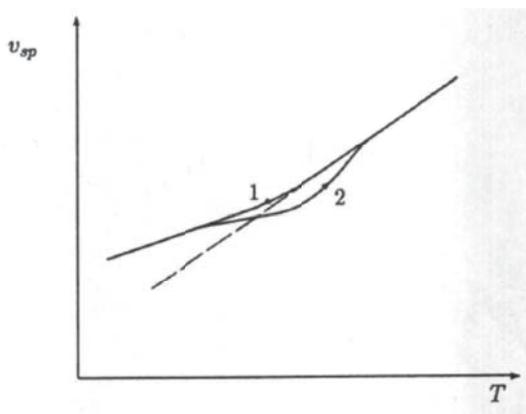


Figura 5 - Isteresi della T_g : effetto del raffreddamento lento (1) e riscaldamento veloce (2)

Esistono varie interpretazioni per descrivere il fenomeno della transizione vetrosa. Secondo la teoria del volume libero, il volume specifico del polimero è dato dalla somma del volume proprio V_o , o occupato, della macromolecola (incluso lo spazio per i moti vibrazionali) e del volume libero V_f inteso come spazio tra le molecole accessibile ai moti roto-traslazionali delle stesse.

Poiché V_o e V_f sopra la T_g aumentano secondo i rispettivi coefficienti di espansione, che risultano sensibilmente diversi tra loro, raffreddando il polimero si ha una progressiva espulsione di volume libero sino a un valore critico, teoricamente calcolabile attorno al 2-3% del totale, al di sotto del quale le macromolecole sono così ravvicinate da non poter attivare i moti rotazionali dei segmenti di catena. A tale punto avviene la transizione vetrosa caratterizzata dalla T_g , ossia il congelamento delle catene, evidenziabile come cambio di pendenza nella curva dilatometrica volume-temperatura.

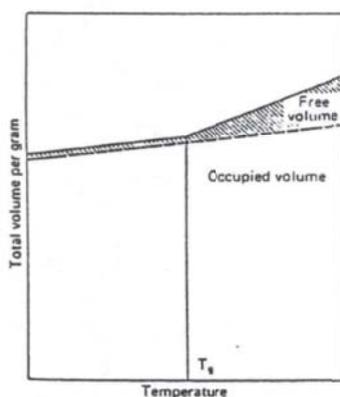


Figura 6 - Andamento del volume totale e del volume occupato in funzione della temperatura

La legge che esprime la variazione di volume libero con la temperatura è del tipo:

$$V_f = V_{f0} + (T - T_g) \frac{\partial V_f}{\partial T}$$

dove V_{f0} rappresenta il valore del volume libero del vetro. Tale legge viene ulteriormente semplificata passando al volume libero frazionario $V_f/V = f$

$$f = f_g + \alpha_f(T - T_g)$$

I termini f_g volume libero frazionario alla T_g e α_f coefficiente di dilatazione termica differenziale tra sopra e sotto la T_g , sono delle costanti universali valide per un buon numero di polimeri.

I valori di T_g dei polimeri variano da circa -100°C dei polisilossani sino a ben oltre $+200^\circ\text{C}$ per alcune plastiche speciali (per esempio, alcune poliimmidi o poliarilati). È evidente inoltre come, nonostante la T_g sia normalmente espressa attraverso un singolo valore numerico, questo fenomeno di vetrificazione sia progressivo e possa completarsi attraverso anche alcune decine di gradi di temperatura. A fronte di ciò risulta interessante

valutare quali siano i fattori intra e intermolecolari che influenzano la T_g ; tra questi si possono ricordare:

- la flessibilità di catena del polimero; la T_g è correlata alla distanza quadratica media testa-coda $\langle r^2 \rangle_0$ e al rapporto caratteristico C_∞
- la polarità di catena e le interazioni coesive delle stesse; la T_g è proporzionale al parametro di solubilità del polimero δ , definito come la radice quadrata della densità di energia coesiva (CED) della sostanza.

$$\delta = CED^{0.5}$$

$$CED = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V}$$

- il peso molecolare all'interno di una serie omologa di macromolecole della stessa specie; in genere la T_g aumenta col peso molecolare nel campo degli oligomeri, tendendo a un valore asintotico limite al crescere del peso molecolare secondo la relazione di Flory:

$$T_g = T_{g\infty} - K/M_n = T_{g\infty} - 2 \rho N_A \theta_{ecc} / \alpha_f M_n$$

dove θ_{ecc} rappresenta un parametro che descrive il contributo del terminale di catena come eccesso di volume libero, ρ è la densità, N_A il numero di Avogadro e α_f il coefficiente di espansione del volume libero.

- la composizione monomerica delle specie A e B nei copolimeri statistici, per esempio secondo la relazione di Fox -Flory dove con w si intende la frazione ponderale:

$$1/T_g = w_A/T_{gA} + w_B/T_{gB}$$

- il grado di reticolazione, cioè il numero di nodi chimici del materiale per unità di volume; all'aumentare del grado di reticolazione si assiste a un aumento del valore della T_g causato dalla diminuzione dei gradi di libertà conformazionali delle catene (Figura 7).

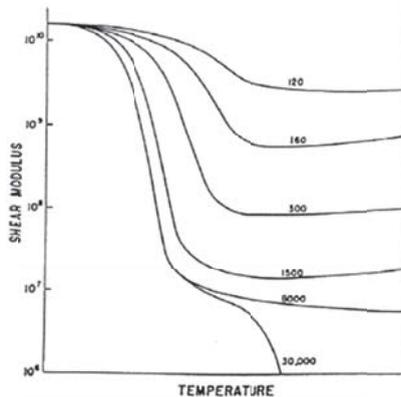


Figura 7 - Effetto della reticolazione per polimeri amorfi; i numeri indicano la lunghezza media del segmento tra nodi chimici

Esistono diverse tecniche sperimentali per la misura della T_g : dalle misure dilatometriche già citate, a misure dinamico-meccaniche (risposta del materiale a sollecitazioni sinusoidali a bassa ampiezza), dielettriche e calorimetriche. Queste ultime sono le più diffuse per la rapidità e la semplicità del metodo, che per contro non sempre è il più sensibile. Nell'esperimento DSC la T_g , in quanto fenomenologicamente simile a una transizione del secondo ordine, appare come discontinuità sigmoide endoterma della linea di base. Il valore numerico di T_g è convenzionalmente assunto come la temperatura alla quale si ha la metà del salto di c_p , oppure come il punto di flesso della curva.

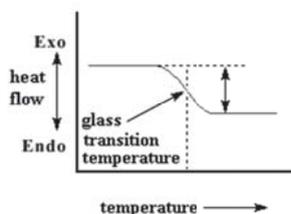


Figura 8 - Determinazione della T_g via DSC

Essendo la T_g una transizione cinetica, anche nell'esperimento DSC il suo valore numerico dipenderà dalla velocità di riscaldamento o raffreddamento con cui è impostata la prova.

La posizione della T_g sulla scala delle temperature determina il campo di applicazione del materiale. Se il valore di T_g è inferiore alla temperatura ambiente, il polimero normalmente troverà applicazione come gomma, mentre se la T_g è superiore all'ambiente si avranno le materie plastiche vetrose. Va infine sottolineato come i polimeri amorfi omogenei siano caratterizzati da un unico valore di T_g , mentre sistemi eterogenei come miscele di polimeri, copolimeri a blocchi o aggraffati normalmente esibiscono due o più transizioni vetrose. Per i polimeri cristallini, come sarà spiegato nei prossimi capitoli, la T_g è sempre accompagnata dalla fusione del materiale (T_f) a temperatura più alta.

2. Lo stato gommoso

Lo stato gommoso è tipico dei materiali macromolecolari, certamente distinto dalla definizione classica di stato solido nella scienza dei materiali. Lo stato gommoso è tipicamente esibito da tutti i polimeri amorfi per $T > T_g$, e al di sotto della transizione di rammollimento (indicata come T_m in figura 9).

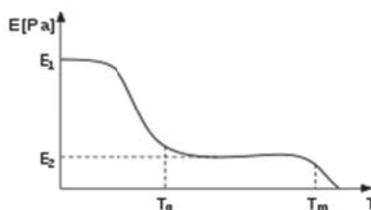


Figura 9 - Andamento del modulo vs. T e plateau gommoso tra T_g e T_m

I polimeri nello stato gommoso esibiscono proprietà fisico-meccaniche molto particolari, in quanto capaci di subire deformazioni rilevanti per effetto di sforzi relativamente piccoli, e di recuperare rapidamente la forma e le dimensioni originali non appena lo sforzo viene rimosso.

La Figura 10 illustra visivamente il meccanismo di deformazione e recupero elastico di un elastomero, e il ruolo del processo di reticolazione (vulcanizzazione).



Figura 10 - Deformazione di una gomma, effetto della reticolazione, variazione di entropia con la deformazione (da ref.1)

Il materiale gommoso allo stato imperturbato si trova alcune decine di gradi al di sopra della propria T_g , ed esibisce una situazione conformazionale media tipo gomitolo statistico, con varie conformazioni accessibili e con probabilità di esistenza delle stesse pesata da diversi pesi statistici, funzione dell'energia interna della conformazione stessa. In queste condizioni il contenuto di disordine, e quindi di entropia, del materiale è elevato poiché l'entropia S è correlata al numero di conformazioni accessibili al sistema Ω secondo la relazione di Boltzman, $S = k_B \ln \Omega$. Il processo di deformazione meccanica induce delle transizioni conformazionali dallo stato di gomitolo statistico (stato a) a quello di catena allungata nella direzione dello stiro (stato b). È un processo di ordinamento delle catene, e quindi la deformazione provoca una diminuzione di entropia e un conseguente aumento di energia libera del sistema, essendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Se il materiale sotto carico non è reticolato (polimero lineare), le catene per moto termico spontaneo ritornano alla situazione di gomitolo statistico (stato c) annullando il processo di diminuzione di entropia. Di fatto l'energia meccanica viene dissipata in fenomeni viscosi (attrito) e la gomma, una volta rimosso il carico, non ha nessun recupero elastico e risulta deformata permanentemente (stato d). Se invece il materiale possiede nodi chimici di legame tra le catene (stato e), sufficientemente blandi da non disturbare la possibilità delle stesse di assumere una conformazione media a gomitolo statistico, la sollecitazione meccanica provoca ancora una deformazione del materiale e un allineamento delle catene nella direzione dello stiro con calo di entropia (stato f), ma in questo caso le macromolecole non possono scorrere perché sono reticolate e l'energia meccanica viene immagazzinata elasticamente (stato g). In queste condizioni, una volta rimosso il carico, il materiale tende a tornare al suo minimo di energia libera e a suo massimo di entropia recuperando le dimensioni iniziali (elasticità entropica, stato h).

È quindi necessaria una blanda reticolazione (vulcanizzazione) per eliminare gli scorrimenti viscosi con dissipazione di energia meccanica in calore.

Esistono strutture elastomeriche dove i vincoli intermolecolari sono di tipo fisico, quindi reversibili. Si tratta degli elastomeri o gomme termoplastiche. Tali materiali sono infatti termoprocessabili, riciclabili, solubili, tuttavia presentano una limitata stabilità termica e chimica rispetto agli elastomeri vulcanizzati convenzionali. Si tratta di copolimeri a blocchi, ovvero materiali polifasici tipo *hard-soft*, basati sulla separazione di fase (immiscibilità termodinamica) di blocchi ad alto peso molecolare di polimero elastomerico ($T_g \ll T_{amb}$) e vetroso ($T_g \gg T_{amb}$), tra loro legati chimicamente. Un esempio tipico è rappresentato dai materiali stirene-butadiene-stirene (SBS) ottenuti da polimerizzazione vivente, dove la fase continua è polibutadienica a bassa T_g (circa il 70% del materiale) e si formano durante la solidificazione del polimero domini vetrosi di polistirene. Tali domini *hard* funzionano sia da sito di vulcanizzazione, poiché i segmenti elastomerici polibutadienici sono a essi legati chimicamente, sia da rinforzo del materiale. Questi effetti sono tuttavia presenti solo finché le fasi polistireni sono solide, ovvero per $T < T_g$ (che nel polistirene è a circa $+100^\circ\text{C}$), mentre ad alta temperatura il materiale si comporta come un normale polimero termoplastico e si comporta quindi come un liquido viscoso. Esistono varie morfologie di copolimeri a blocchi (*di-triblock, star, graft*) come mostrato nella Figura 11.

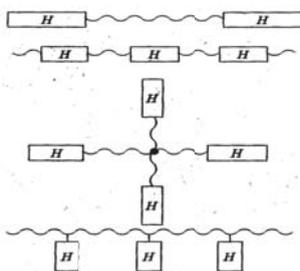


Figura 11- Diverse tipologie di copolimeri a blocchi tipo hard-soft

A temperature sufficientemente elevate sopra la T_g (oppure sopra al punto di fusione nel caso di polimeri cristallini), i polimeri passano in uno stato liquido viscoso (stato fuso); la temperatura è sufficientemente elevata da provocare il disagganciamento tra le catene per moto termico, senza però entrare nel campo della degradazione termica che può alterare in maniera irreversibile la struttura dei polimeri. Il comportamento fisico dei polimeri allo stato fuso, o reologia dei polimeri, è tecnologicamente molto importante perché la maggior parte delle operazioni ingegneristiche di trasformazione dei materiali polimerici, come lo stampaggio, l'estrusione, la soffiatura etc., avviene nello stato di polimero fuso. La caratterizzazione reologica dei polimeri fusi verrà descritta in una delle lezioni successive.

3. Sistemi ordinati

L'alta viscosità e la sostanziale anisotropia dei materiali macromolecolari ha una fondamentale influenza anche sui fenomeni di cristallizzazione, sul processo cioè che comporta la trasformazione del polimero fuso e disordinato in una fase solida caratterizzata dalla disposizione spaziale ordinata delle unità strutturali.

Per ottenere la cristallinità in un polimero è condizione necessaria che le catene siano dotate di regolarità microstrutturale fino al livello configurazionale (assenza di isomerie strutturali e geometriche). In tale situazione, le macromolecole possono assumere conformazioni regolari a minima energia interna, che inducono la formazione del cristallo.

Tale condizione non è però in sé sufficiente perché in taluni casi, essenzialmente a causa di una scarsa flessibilità e mobilità delle catene nello stato fuso, le macromolecole non riescono a raggiungere la conformazione regolare nel tempo disponibile per il processo di cristallizzazione.

Il processo di cristallizzazione può avvenire quando si porta la temperatura al di sotto della temperatura di equilibrio di fusione, e può essere concettualmente distinto in due diverse fasi:

1) assunzione della conformazione elicoidale regolare; la catena si sviluppa lungo un asse (asse dell'elica), rispetto al quale le unità di ripetizione dei parametri hanno tutte posizione equivalente;

2) aggregazione regolare ("impacchettamento") delle catene assializzate in disposizione parallela, in modo tale da realizzare, mediante le interazioni intermolecolari, il maggior grado di coesione possibile. Dato che le catene assializzate hanno un ingombro trasversale di tipo cilindrico, generalmente il massimo grado di impacchettamento può essere raggiunto con una loro disposizione di tipo quadrato oppure di tipo esagonale, a seconda della simmetria elicoidale delle catene e dell'ingombro sterico dei gruppi laterali in catena.

In realtà assializzazione e impacchettamento sono processi simultanei e cooperativi, che portano alla realizzazione della struttura cristallina di minima energia libera. In genere nello stato cristallino le catene conservano la conformazione, con relative simmetrie, che corrisponde a quella di minima energia della catena isolata, e ciò perché le interazioni intermolecolari che si instaurano con l'impacchettamento cristallino sono relativamente deboli (legami secondari tipo van der Waals); ciò può non essere vero quando le catene portano gruppi laterali particolarmente ingombranti che condizionano notevolmente l'impacchettamento delle catene stesse, oppure quando le catene possono formare legami secondari intermolecolari di maggior forza, quali tipicamente i legami a idrogeno; in questo secondo caso le catene assumono nello stato cristallino una conformazione che può essere diversa da quella di minima energia della catena isolata, e tale da favorire, per la particolare posizione dei gruppi interessati, la massima possibile interazione intermolecolare.

La struttura di un cristallo è caratterizzata dalla ripetizione traslazionale nelle tre direzioni dello spazio di un insieme di unità strutturali contenute nella cella elementare, costituita da un parallelepipedo geometricamente definito da sei parametri, cioè i tre lati a, b, c e i tre angoli α, β, γ compresi fra i lati $b-c, a-c, a-b$, rispettivamente. I vertici della cella elementare, replicati dalle traslazioni $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, generano un sistema infinito di punti che costituisce il reticolo cristallino. Le celle elementari presentano forme geometriche e simmetrie diverse, che dipendono dai valori dei rapporti fra le dimensioni dei lati e da valori particolari (90° e 60°) degli angoli α, β, γ ; si possono classificare in 7 sistemi cristallini, denominati *triclino*, *monoclino*, *ortorombico*, *tetragonale*, *trigonale* o *rombico*, *esagonale* e *cubico*. Ciascun sistema presenta simmetrie caratteristiche che consentono di classificare i corrispondenti reticoli in 14 diversi tipi, noti come i reticoli traslazionali di Bravais.

Ogni cella elementare, in base alla sua forma e quindi al relativo tipo di reticolo, è compatibile con un insieme (o gruppo) di simmetrie interne che determinano la disposizione entro la cella elementare delle unità strutturali equivalenti costituenti la sostanza cristallina. La combinazione, geometricamente compatibile, delle simmetrie del reticolo con quelle della cella elementare determina il gruppo spaziale di simmetria del cristallo; esistono complessivamente 230 diversi gruppi di simmetria cristallografica. Ogni sostanza cristallina è quindi caratterizzabile mediante il proprio gruppo di simmetria, uno fra i 230 possibili, e i valori dei 6 parametri che definiscono la cella elementare; sostanze cristalline diverse

possono appartenere allo stesso gruppo di simmetria, ma i valori dei 6 parametri della loro cella elementare saranno diversi e tipici di ogni sostanza.

Per i polimeri cristallini a catena lineare si stabilisce convenzionalmente che l'asse della catena coincida sempre con la direzione dell'asse c della cella elementare. Poiché l'asse c (così come gli assi a e b) costituisce un asse di ripetizione traslazionale, le catene devono assumere allo stato cristallino conformazioni elicoidali che comportano anche simmetria traslazionale (simmetria elicoidale razionale); il passo dell'elica, passo di ripetizione traslazionale, coincide con il valore dell'asse c della cella elementare. Nella direzione dell'asse c della cella elementare devono quindi essere contenute unità di ripetizione dei parametri (che possono coincidere o non coincidere con le unità monomeriche) in numero tale da produrre, a seconda della conformazione elicoidale assunta dalla catena, la ripetizione traslazionale lungo l'asse dell'elica. Come esempio si riportano le caratteristiche della struttura cristallina del polietilene

unità monomerica:	$-CH_2-$ oppure $-CH_2-CH_2-$
conformazione elicoidale:	elica 2_1 (zig-zag planare)
numero di unità lungo c :	2 unità $-CH_2-$
gruppo spaziale:	ortorombico $Pnma$
parametri della cella:	Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

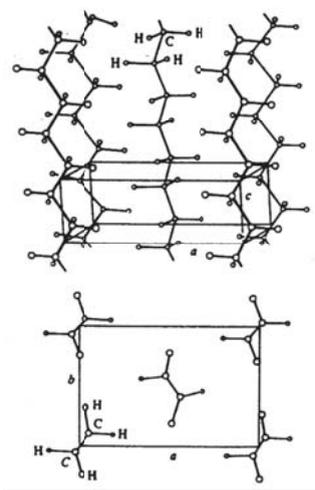


Figura 12 - Cella elementare del polietilene cristallino

La nomenclatura usata per indicare la conformazione di un polimero nello stato cristallino è del tipo $A\mu/t$, dove A indica la "classe" dell'elica, cioè il numero di atomi in catena contenuti nell'unità asimmetrica, μ è il numero di unità monomeriche nell'elica di "passo" c , e t è il numero di giri dell'elica lungo c . Per esempio, la struttura cristallina del polipropilene isotattico è rappresentabile come una elica $23/1$, cioè l'unità asimmetrica ripetente contiene 2 atomi di carbonio in catena, l'elica è costituita dalla ripetizione di 3 di queste unità, e lungo l'asse cristallografico c si ha 1 solo giro dell'elica.

In alcuni casi si osserva più di una struttura cristallina possibile per lo stesso tipo di polimero. Questo fenomeno prende il nome di polimorfismo, e si riferisce all'esistenza di più strutture cristalline stabili o metastabili per lo stesso polimero. I cristalli polimorfi (si

veda l'esempio del Nylon 6,6 in Figura 13) presentano alcune proprietà fisiche diverse, come punto di fusione e costante dielettrica, e possono essere indotte dal *processing* del materiale (per esempio, dalle condizioni di stampaggio).

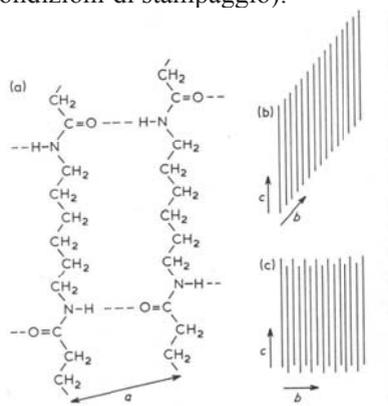


Figura 13 - Polimorfismo nel Nylon 6,6

La ripetizione traslazionale nelle tre direzioni spaziali di una cella elementare, con il suo contenuto atomico, genera un unico cristallo, detto cristallo singolo, teoricamente illimitato. In pratica, evidentemente un cristallo singolo reale non potrà che essere di sviluppo limitato, perché presenta una forma macroscopica di tipo regolare che riflette le simmetrie del sistema cristallino cui la sostanza appartiene.

Normalmente i materiali polimerici cristallini sono costituiti dall'aggregazione di tanti cristalli singoli, di piccole o piccolissime dimensioni (materiali policristallini), con orientazione relativa di tipo casuale. Mentre, generalmente, i cristalli singoli presentano anisotropia delle proprietà, a causa della diversa disposizione spaziale delle unità strutturali nelle direzioni dei tre assi della cella elementare, i materiali policristallini, a una scala macroscopica o comunque di grandezza superiore a quella delle dimensioni medie dei cristalli che li costituiscono, presentano isotropia delle proprietà, dato che queste vengono mediate nello spazio per effetto dell'orientazione casuale dei cristalli.

A parità di composizione chimica, i materiali polimerici cristallini presentano in genere una migliore resistenza ambientale e una maggiore tenacità degli amorfi, ma anche una più o meno elevata perdita di trasparenza per lo scattering causato dai cristalliti, che dal punto di vista ottico si presentano come inclusioni di materiale a maggior indice di rifrazione (maggiore densità). Alcune proprietà dei polimeri cristallini sono intrinsecamente anisotropiche, ma sono anche molto influenzate dagli orientamenti molecolari eventualmente indotti dal *processing*, per esempio il modulo elastico è più elevato in direzione longitudinale (legami covalenti) anziché trasversale (forze di van der Waals), come nelle fibre, mentre il coefficiente di espansione termica è negativo in direzione c e positivo in direzione a,b.

3.1 Morfologia dei cristalli polimerici

Passando ora a esaminare più dettagliatamente la morfologia, si deve osservare che il solo fatto che le catene costituenti la sostanza polimerica siano di diversa lunghezza (a causa della dispersione dei pesi molecolari) comporta l'impossibilità di formare cristalli singoli

perfetti; anche la presenza delle unità terminali, di struttura necessariamente diversa dalle unità in catena, costituisce un difetto di regolarità e comunque un ostacolo a una organizzazione spaziale totalmente regolare delle unità strutturali. Si deve anche considerare che comunque la regolarità strutturale delle catene non potrà mai essere assoluta, in quanto possono essere presenti difetti strutturali ai vari livelli di osservazione. In generale, quindi, è da prevedere che la notevole difettosità strutturale, per tutte le cause ora considerate, tipica delle sostanze polimeriche, ne condiziona notevolmente il comportamento di cristallizzazione. I principali fatti che risultano dalle osservazioni sperimentali, effettuate su polimeri cristallizzati per raffreddamento della massa fusa, si possono così riassumere:

1) i polimeri cristallizzati risultano sempre policristallini e le dimensioni medie dei domini cristallini, i cristalliti (cristalli privi di superfici di delimitazione regolari), sono in genere molto piccole (ordine di grandezza di circa $10^2 \div 10^4$ Å);

2) la cristallinità del materiale non è mai totale, ed esiste sempre, assieme a quella cristallina, una parte che può essere ritenuta amorfa (la quantità ponderale della porzione cristallina ottenibile per un certo polimero dipende, oltre che dalla sua struttura molecolare, anche dalle condizioni in cui è stata effettuata la cristallizzazione);

3) non si può separare fisicamente, ad esempio con solventi selettivi, la parte cristallina da quella amorfa.

È possibile allora definire, come parametro caratteristico, il grado di cristallinità del polimero χ , cioè il rapporto fra il peso della porzione cristallina W_c e il peso totale W_0 (o peso della porzione cristallina e della porzione amorfa W_a):

$$\chi = \frac{W_c}{W_0} = \frac{W_c}{W_c + W_a}$$

Poiché, come si è detto, il grado di cristallinità risulta sempre inferiore all'unità, i polimeri, oltre che policristallini, devono anche essere considerati materiali semicristallini.

3.2 Cristallizzazione dei polimeri da soluzioni diluite

Per raffreddamento di soluzioni polimeriche (con concentrazione inferiore all'1%) in opportuni solventi, si possono ottenere precipitati costituiti da piccoli cristalli di forma piuttosto regolare e diversa da polimero a polimero, denominati cristalli lamellari (Figura 14). Le loro dimensioni maggiori sono in genere dell'ordine di qualche μm , mentre lo spessore è tipicamente di circa 100-200 Å. Per la loro forma quasi regolare sono anche stati indicati, pur se impropriamente, come "cristalli singoli polimerici". In soluzione diluita le catene hanno una elevatissima mobilità che consente loro, nel processo di cristallizzazione, di evolvere dalla conformazione di gomito statistico, tipica delle macromolecole in soluzione, a quella elicoidale del cristallo nel modo più regolare possibile, riducendo cioè al minimo i difetti conformazionali e anche di impacchettamento; i cristalli lamellari sono di fatto le strutture cristalline più regolari che si possono ottenere con una sostanza polimerica.

Studiando la struttura dei cristalli lamellari a livello molecolare è stato possibile accertare che al loro interno le catene sono sempre disposte con l'asse parallelo alla direzione dello spessore del cristallo. Dato che tale spessore è normalmente dell'ordine di 100-200 Å, non può esservi contenuta un'intera catena completamente assializzata (nel caso del polietilene, per esempio, in una catena con conformazione a zig-zag planare lunga 100 Å sono

contenute solamente circa 40 unità). È quindi necessario ammettere che sulla superficie del cristallo lamellare le catene si ripieghino (meccanismo di *chain folding*), uscendo e rientrando nel cristallo. La zona di ripiegamento delle catene comporta necessariamente l'assunzione di conformazioni locali con energia superiore a quella minima corrispondente alla forma elicoidale regolare; di conseguenza l'energia complessiva del cristallo risulta superiore a quella associabile a una ipotetica struttura in cui le catene fossero tutte completamente assializzate: questo eccesso di energia è però ampiamente compensato dalla riduzione di energia superficiale del cristallo dovuta alla possibilità di formazione di superfici, abbastanza regolari, costituite da catene ripiegate; è infatti impossibile formare superfici di delimitazione stabili con catene completamente assializzate, dato che ciascuna di esse è di diversa lunghezza.

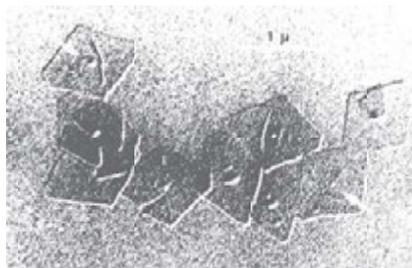


Figura 14 - Immagine SEM (Microscopia Elettronica a Scansione) di cristalli lamellari di polietilene ottenuti per cristallizzazione da soluzione diluita in xilene

La lunghezza di ripiegamento, che determina di fatto lo spessore del cristallo lamellare, dipende dalla temperatura e dal tempo di cristallizzazione: tanto più la temperatura è elevata (cioè tanto più è prossima a quella di fusione che rappresenta la condizione di equilibrio termodinamico) e tanto maggiore risulta la lunghezza di ripiegamento; all'aumentare di questa diminuisce il numero di ripiegamenti per catena e quindi l'eccesso di energia conformazionale (si tende cioè a una situazione più vicina a quella teorica di minima energia costituita da catene completamente estese). Alcune diverse possibilità di *chain folding* sono riportate nella Figura 15.

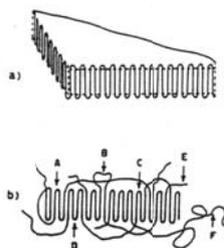


Figura 15 - Modelli di ripiegamento delle catene sulla superficie di un cristallo lamellare: (a) ripiegamenti regolari e adiacenti, (b) possibili tipi di ripiegamenti non regolari

3.3 Cristallizzazione dei polimeri dal fuso

L'evolvere del processo di cristallizzazione di un polimero da massa fusa può essere direttamente seguito mediante un microscopio ottico; infatti, contrariamente a quanto accade

di solito per le sostanze a basso peso molecolare, con i polimeri i tempi necessari per la trasformazione da liquido a solido sono generalmente piuttosto lunghi e tali da consentirne un'agevole osservazione del decorso. La prima fase del processo di cristallizzazione consiste nella formazione di germi cristallini stabili di piccolissime dimensioni (nuclei), invisibili al microscopio ottico, che si formano all'interno della massa fusa con una velocità che dipende dalla temperatura di cristallizzazione T_c ; tale fase è chiamata nucleazione primaria. I nuclei si possono formare per aggregazione spontanea di segmenti di una stessa catena, o di catene diverse, (nuclei omogenei), oppure possono essere di natura eterogenea, costituiti cioè da piccole particelle solide di vario tipo (quali residui di catalizzatori, frammenti di pulviscolo atmosferico, ecc.) inevitabilmente presenti entro la massa polimerica (nuclei eterogenei).

Dopo che all'interno della massa polimerica, alla temperatura $T_c < T_m$, si è formato un nucleo primario stabile, inizia la seconda fase del processo, cioè l'accrescimento, che comporta lo sviluppo spaziale delle superfici cristalline del nucleo mediante l'apporto di materiale cristallizzabile dalla massa fusa. La crescita del nucleo, e più in generale del cristallo, si realizza mediante la formazione, sulle superfici cristalline preesistenti, di nuclei secondari stabili e il loro successivo accrescimento.

L'osservazione al microscopio ottico evidenzia che a partire da ogni nucleo si formano dei corpi di forma sferica, gli sferuliti, che aumentano progressivamente il loro diametro nel tempo fino a occupare l'intera massa polimerica. Gli sferuliti non sono cristalli singoli, ma sono costituiti da fibrille disposte radialmente; la loro densità è comunque costante, all'aumentare del raggio, poiché le fibrille, durante il loro sviluppo, si ramificano consentendo un riempimento spaziale pressoché uniforme. A loro volta le fibrille risultano formate da aggregati di cristalliti lamellari, simili a quelli ottenibili da soluzione diluita, con spessore dell'ordine di 100 Å. All'interno delle fibrille i cristalliti lamellari sono disposti in modo tale che gli assi di catena risultano perpendicolari alla direzione di sviluppo radiale delle fibrille; fra i cristalliti esistono zone amorfe costituite da porzioni di catena con conformazione non regolare che entrano ed escono dai diversi cristalliti, legandoli fra loro.

All'interno dello sferulita sono presenti in quantità più rilevante negli spazi interfibrillari porzioni amorfe, per cui esso risulta costituito da zone che presentano gradi di regolarità strutturale ampiamente variabili, da quelle interne dei cristalliti, assimilabili al cristallo perfetto, a quelle quasi totalmente amorfe delle zone interfibrillari.

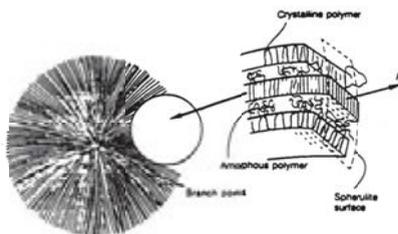


Figura 16 - Rappresentazione schematica della struttura di uno sferulita. La zona ingrandita rappresenta la struttura interna di una fibrilla che si sviluppa radialmente (nella direzione R)

Al termine del processo di cristallizzazione gli sferuliti occupano l'intera massa polimerica e quindi risultano a contatto fra loro; ciò impedisce il mantenimento della forma

sferica e quindi di fatto, quando si osserva al microscopio ottico un sottile strato di polimero completamente cristallizzato, gli sferuliti presentano contorni poligonali.

La struttura fibrillare radiale degli sferuliti è facilmente riconoscibile all'osservazione al microscopio ottico con luce polarizzata. La luce polarizzata, nella quale cioè il campo elettromagnetico associato alla radiazione visibile vibra in un'unica direzione nel piano normale alla direzione di propagazione, si può ottenere da una comune sorgente luminosa (lampadina) utilizzando un sistema ottico, come per esempio il "prisma di Nicol" (polarizzatore). Se la luce polarizzata, dopo aver attraversato il campione, viene fatta passare attraverso un secondo prisma di Nicol (analizzatore), disposto in modo otticamente perpendicolare al polarizzatore (si utilizzano cioè i polarizzatori in modo "incrociato"), si possono avere diversi effetti in funzione della struttura del campione:

a) la luce passa attraverso l'analizzatore, non viene cioè estinta, se il campione attraversato è cristallino, in quanto i cristalli, a causa della loro anisotropia ottica, producono rotazione del piano di polarizzazione della luce;

b) la luce non passa attraverso l'analizzatore, viene cioè estinta, quando il campione è amorfo (e quindi otticamente isotropo), oppure quando la zona attraversata dal fascio di luce è cristallina, ma è costituita da uno o più cristalli che sono tutti orientati in modo tale da presentare uno degli assi ottici (le cui direzioni nei cristalli coincidono con gli assi della cella elementare) orientato parallelamente o perpendicolarmente al piano di polarizzazione della luce.

Osservando allora gli sferuliti con luce polarizzata e polarizzatori incrociati, essi appariranno luminosi, in quanto essenzialmente costituiti da elementi cristallini, ma presenteranno una figura di estinzione (cioè non luminosa) dalla caratteristica forma a "croce di Malta", i cui bracci corrispondono alla direzione parallela e perpendicolare a quella del piano di polarizzazione della luce (Figura 17).

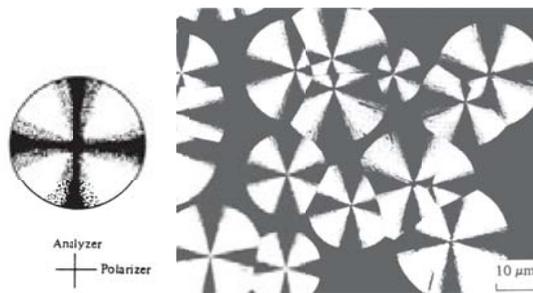


Figura 17 - Figura di estinzione a "croce di Malta" degli sferuliti al microscopio ottico con polarizzatori incrociati. Sin: rappresentazione schematica. Dx: immagine di sferuliti durante la loro crescita

La formazione di questa figura di estinzione è dovuta al fatto che, come già precedentemente osservato, i cristalliti contenuti nelle fibrille radiali sono orientati in modo che gli assi di catena, e quindi gli assi c delle celle elementari, sono disposti parallelamente o perpendicolarmente al piano di polarizzazione.

Si deve osservare che non sempre è possibile riconoscere al microscopio ottico la morfologia sferulitica di un materiale polimerico cristallizzato. Se la velocità del processo di nucleazione è molto elevata, all'interno della massa cristallizzante si formano numerosissimi nuclei e quindi, poiché da ogni nucleo si origina uno sferulita, gli sferuliti

non potranno assumere dimensioni sufficienti per essere visibili al microscopio ottico. In questo caso sarà necessario ricorrere al microscopio elettronico.

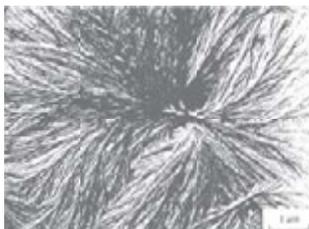


Figura 18 - Immagine SEM della porzione centrale di uno sferulita

3.4 Termodinamica della cristallizzazione

Al processo di cristallizzazione, che comporta il passaggio di stato liquido-cristallo, è associata una variazione di energia libera:

$$\Delta G = G^c - G^l = \Delta H - T\Delta S$$

La variazione di entalpia è sempre negativa, dato che si tratta di un processo esotermico (le interazioni intermolecolari nel cristallo sono più forti di quelle presenti nel fuso liquido, per cui la cristallizzazione libera energia), e anche la variazione di entropia è sempre negativa, poiché nel cristallo si ha un grado di ordine maggiore che nel liquido. La cristallizzazione avviene quindi spontaneamente ($\Delta G < 0$) al di sotto della temperatura di equilibrio termodinamico, alla quale $\Delta G = 0$:

$$T_f^0 = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

La condizione di equilibrio termodinamico è riferita alla formazione di un cristallo perfetto, privo cioè di difetti, e di dimensioni teoricamente infinite, o comunque sufficientemente grandi da rendere trascurabile il contributo di energia libera associabile alla formazione delle superfici di delimitazione.

Come si è visto, i polimeri cristallizzati dal fuso producono una struttura policristallina con cristalliti di dimensioni assai piccole, e quindi nel computo della variazione totale di energia libera associata alla formazione di un cristallita è necessario considerare anche il contributo superficiale. Si ha allora:

$$\Delta G = V \Delta g + \sum A_i \sigma_i$$

ove V = volume del cristallita

$\Delta g = \Delta h - T\Delta s$ = variazione di energia libera di cristallizzazione per unità di volume

A_i = superficie di ogni faccia del cristallita

σ_i = energia interfacciale cristallo-liquido

Di conseguenza l'equilibrio liquido-cristallo non si verificherà più alla temperatura di equilibrio termodinamico T_f^0 , ma a una temperatura T_f alla quale risulta:

$$\Delta G = V(\Delta h - T_f \Delta s) + \sum A_i \sigma_i = 0$$

da cui:

$$T_f = \frac{\Delta h}{\Delta s} + \frac{\sum A_i \sigma_i}{V \Delta s}$$

Si può ritenere che i valori di Δh e Δs siano praticamente indipendenti dalla temperatura, almeno in un campo di temperature non troppo diverse dalla T_f^0 , per cui si può scrivere:

$$T_f = T_f^0 + \frac{\sum A_i \sigma_i}{V \Delta s}$$

Essendo $\Delta s < 0$ e tutte le altre grandezze positive, ne deriva che la temperatura massima di fusione di un cristallita è sempre inferiore a quella di equilibrio termodinamico. Tanto più piccolo è il cristallita, tanto più relativamente importante risulta il contributo superficiale e quindi tanto più bassa sarà la sua temperatura di fusione. Anche i difetti, inevitabilmente presenti nella struttura del cristallita comportano un aumento dell'energia libera del cristallita e quindi una diminuzione della sua temperatura di fusione. Ogni cristallita quindi, in relazione alle proprie dimensioni e alla propria difettosità, presenterà un proprio valore della temperatura di fusione, ovvero sarà generato, durante il processo di cristallizzazione dallo stato fuso, a una propria determinata temperatura.

Quanto sopra spiega perché la cristallizzazione e la fusione dei polimeri non avvengano a un'unica temperatura, ma in un intervallo di ampiezza piuttosto variabile e che dipende dalla struttura molecolare del polimero. Ciò è evidenziato per esempio dall'andamento del volume specifico con la temperatura riportato nella Figura 19; in essa, oltre all'andamento tipico di un reale polimero cristallizzabile, sono riportati, per la stessa sostanza polimerica, gli andamenti relativi a un ipotetico cristallo polimerico perfetto (tratto AB) e al polimero completamente amorfo (tratto CD) nello stato vetroso e gommoso.

Si può notare anche che la temperatura massima di cristallizzazione (T_c in Figura 19) del polimero policristallino, corrispondente a quella del cristallita più grande e meno difettoso in esso formatosi, è comunque inferiore a quella di equilibrio termodinamico di fusione. Si osserva infine che, dato che la cristallizzazione del polimero non è mai totale e quindi una parte del materiale rimane allo stato amorfo, il volume specifico del polimero stesso risulta sempre superiore a quello dell'ipotetico cristallo perfetto.

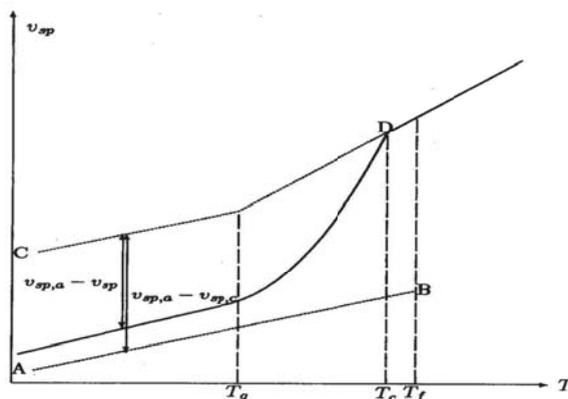


Figura 19 - Rappresentazione schematica dell'andamento del volume specifico con la temperatura per un sistema polimerico cristallizzabile (vedi testo)

Come già detto, per un polimero semicristallino può essere definito il grado di cristallinità χ come il rapporto fra il peso della parte cristallina presente e il peso totale di materiale:

$$\chi = \frac{W_c}{W_t} = \frac{W_c}{W_c + W_a}$$

Una tale definizione del grado di cristallinità presume evidentemente che il polimero cristallizzato possa essere concepito come un materiale bifasico, costituito da una parte totalmente (e perfettamente) cristallina e una parte completamente amorfa. Come si è visto, la realtà strutturale dei polimeri cristallini è assai più complessa in quanto caratterizzata da una varietà di situazioni che spaziano dal cristallo quasi perfetto all'amorfo quasi totalmente irregolare, per la descrizione del quale sarebbe più adeguato ricorrere al concetto di paracristallo, cioè di una struttura ancora basata sulla ripetitività traslazionale tipica dei cristalli, ma alterata dagli effetti di una difettosità di grado variabile fino al limite della perdita di regolarità, come è caratteristico di una struttura amorfa. La concezione bifasica del polimero cristallizzato, pur se poco aderente alla realtà fisica del materiale, ne consente tuttavia una facile e utile caratterizzazione quantitativa, dato che, come si vedrà in seguito, la valutazione sperimentale del grado di cristallinità può essere effettuata con misure abbastanza semplici.

3.5 Cinetica di cristallizzazione

La velocità con cui cristallizzano i polimeri è in genere molto più bassa di quella delle sostanze non macromolecolari; può essere comunque assai variabile in funzione delle caratteristiche strutturali delle macromolecole costituenti, e in particolare della loro flessibilità e mobilità allo stato fuso.

La conoscenza della cinetica di cristallizzazione è di fondamentale importanza per le tecnologie di trasformazione, in quanto, per esempio, determina il tempo di residenza in uno stampo, dopo il riempimento con il polimero fuso, necessario per ottenere il manufatto cristallizzato. Alcuni tipi di polimeri, come per esempio il polietilene, completano la cristallizzazione in tempi molto brevi anche a temperature poco inferiori a quella di fusione; altri necessitano invece di tempi molto più lunghi, ed è in questo senso emblematico il caso del polistirene isotattico che, a causa della elevata viscosità allo stato fuso e alla rigidità di catena, richiederebbe per cristallizzare tempi così lunghi da non consentire in pratica di ottenerlo in forma cristallina (di fatto il polistirene oggi prodotto industrialmente è quello atattico amorfo).

Il processo di cristallizzazione dei polimeri a partire dalla massa fusa, a una temperatura $T_c < T_f$, può essere suddiviso in due stadi successivi denominati *cristallizzazione primaria* e *cristallizzazione secondaria*; i due stadi non sono facilmente distinguibili nel decorso temporale del processo, anche se comportano meccanismi a leggi di evoluzione assai differenti.

Come si è già detto, la cristallizzazione primaria si realizza attraverso le fasi di nucleazione primaria (omogenea o eterogenea) e di accrescimento.

3.6 Nucleazione

Consideriamo dapprima il caso della nucleazione omogenea, con la quale la formazione dei germi cristallini avviene per aggregazione spontanea, a seguito di locali fluttuazioni di densità, di porzioni di catena appartenenti alla stessa macromolecola oppure a macromolecole diverse. Questi aggregati possono diventare stabili e costituire quindi nuclei primari di cristallizzazione quando superano una determinata dimensione critica.

Considerando per semplicità che gli aggregati abbiano forma sferica, la variazione di energia libera associata alla formazione di un aggregato di raggio r è esprimibile, in base alla relazione $\Delta G = V \Delta g + \sum A_i \sigma_i$, come segue:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g + 4 \pi r^2 \sigma$$

Al di sotto di T_f^0 si ha $\Delta g < 0$ e quindi il primo termine è negativo e costituisce perciò un contributo favorevole alla formazione dell'aggregato; il secondo termine è invece sempre positivo e quindi agisce in senso sfavorevole. L'andamento di ΔG , e di ciascuno dei due contributi, in funzione di r è riportato in Figura 20:

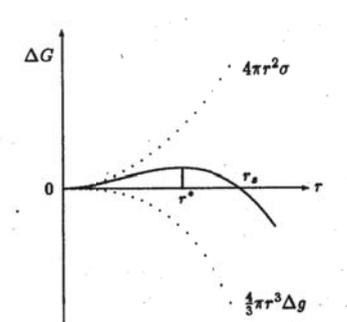


Figura 20 - Variazione dell'energia libera per la formazione di un nucleo sferico

Per $0 < r < r^*$ gli aggregati che si formano, detti embrioni, sono instabili sia dal punto di vista termodinamico, in quanto la loro energia libera è maggiore di quella dei singoli elementi costituenti separati ($\Delta G > 0$), che cinetico, dato che il loro accrescimento comporta un ulteriore aumento di energia libera; questi aggregati tendono quindi spontaneamente a ridisciogliersi nella massa fusa.

Per $r^* < r < r_s$ gli aggregati sono instabili solo termodinamicamente, perché la loro formazione comporta un aumento di energia libera, ma non cineticamente perché il loro accrescimento produce una diminuzione del ΔG ; tali aggregati sono denominati nuclei omogenei.

Infine per $r > r_s$ gli aggregati sono denominati nuclei stabili dato che sia la loro formazione che la loro crescita comporta una diminuzione di energia libera.

Il valore di r^* , dimensione critica che l'aggregato deve superare per diventare nucleo omogeneo, è facilmente ottenibile come punto di massimo della curva:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 4\pi r^{*2} \Delta g + 8\pi r^* \sigma = 0 \quad \text{da cui:} \quad r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta g}$$

Il valore di Δg , alla temperatura di cristallizzazione T_c , può essere espresso nel modo seguente:

$$\Delta g = \Delta h - T_c \Delta s \cong \Delta h^0 - T_c \frac{\Delta h^0}{T_f^0} = \Delta h^0 \left(1 - \frac{T_c}{T_f^0} \right) = \Delta h^0 \frac{\Delta T}{T_f^0}$$

ove $\Delta T = T_f^0 - T_c$ è il sottoraffreddamento. Risulta quindi:

$$r^* = -\frac{2\sigma T_f^0}{\Delta h^0 \Delta T}$$

da cui si ricava il valore della barriera di energia libera ΔG^* per la formazione di un nucleo omogeneo:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \sigma^3 \frac{T_f^{02}}{(\Delta h^0 \Delta T)^2}$$

Ricordando che Δh^0 è sempre negativo, si nota che sia r^* che ΔG^* aumentano al diminuire del sottoraffreddamento; in altre parole, quanto più la temperatura di cristallizzazione è prossima a quella termodinamica di equilibrio di fusione tanto più difficile risulta la cristallizzazione stessa, poiché i nuclei devono assumere dimensioni maggiori, e la barriera di energia da superare affinché il nucleo diventi cineticamente stabile si innalza. Relativamente all'aspetto termodinamico del fenomeno, risulta quindi che la velocità di nucleazione aumenta al diminuire della temperatura T_c , cioè all'aumentare del sottoraffreddamento.

Si deve ora considerare che per la formazione dei nuclei è necessario che gli elementi strutturali che li compongono, ossia i segmenti di catena, possiedano una mobilità sufficiente per poter diffondere dalla posizione occupata in seno alla fase liquida fino alla superficie dell'aggregato in via di formazione; tale mobilità diminuisce al diminuire della temperatura e si annulla in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa. Limitandosi a considerazioni di carattere puramente qualitativo, è facilmente comprensibile che la velocità di nucleazione sarà nulla alla T_g (ove la mobilità delle catene è nulla) e alla T_f^0 (condizione di equilibrio termodinamico), presentando quindi valore massimo per una temperatura intermedia fra T_g e T_f^0 .

Si può dimostrare che per una sostanza polimerica la velocità di nucleazione \dot{N} , cioè il numero di nuclei N per unità di volume formati nell'unità di tempo, può essere espressa mediante una relazione di questo tipo:

$$\dot{N} = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta E_D}{RT}\right)$$

dove C è una costante e ΔE_D è l'energia di attivazione della diffusione dei segmenti di catena. La relazione evidenzia la dipendenza della velocità di nucleazione dal fattore termodinamico (tramite la barriera di energia libera di formazione del nucleo critico ΔG^*) e dal fattore diffusivo (tramite ΔE_D).

La dipendenza dalla temperatura di ΔE_D può essere descritta in modo analogo a quello della viscosità, e quindi, per esempio, mediante l'equazione di Williams, Landel, Ferry:

$$\log \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} = \frac{c_1(T - T_g)}{c_2 + (T - T_g)}$$

ove c_1 e c_2 sono costanti universali, indipendenti dalla natura del materiale.

ΔE_D risulta perciò crescente al diminuire della temperatura, per diventare infinita alla T_g .

In definitiva l'andamento della velocità di nucleazione con la temperatura è schematicamente riportato nella Figura 21, ed è conseguenza del fatto che i due termini presenti nell'esponenziale hanno andamento opposto con la temperatura.

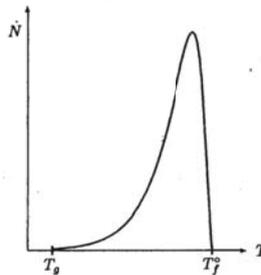


Figura 21 - Andamento schematico della velocità di nucleazione primaria omogenea con la temperatura

Nel caso della nucleazione eterogenea si può in prima approssimazione ritenere che tutte le particelle eterogenee capaci di funzionare come nuclei di cristallizzazione inizino a crescere istantaneamente e contemporaneamente non appena la temperatura scende al di sotto di T_f^0 ; il numero totale di nuclei formati N_0 risulta quindi costante nel tempo.

Il verificarsi della nucleazione eterogenea non impedisce comunque quella omogenea e quindi, in generale, la legge temporale di formazione dei nuclei, sia eterogenei che omogenei, sarà espressa da una relazione del tipo:

$$N(t) = N_0 + \int_0^t \dot{N}(t) dt$$

Per un processo di cristallizzazione realizzato a temperatura costante, la velocità di nucleazione omogenea può essere ritenuta costante e quindi:

$$N(t) = N_0 + \dot{N} t$$

Nei materiali polimerici in genere la nucleazione tende a essere prevalentemente di tipo eterogeneo e quindi il numero di nuclei formati durante il processo di cristallizzazione può