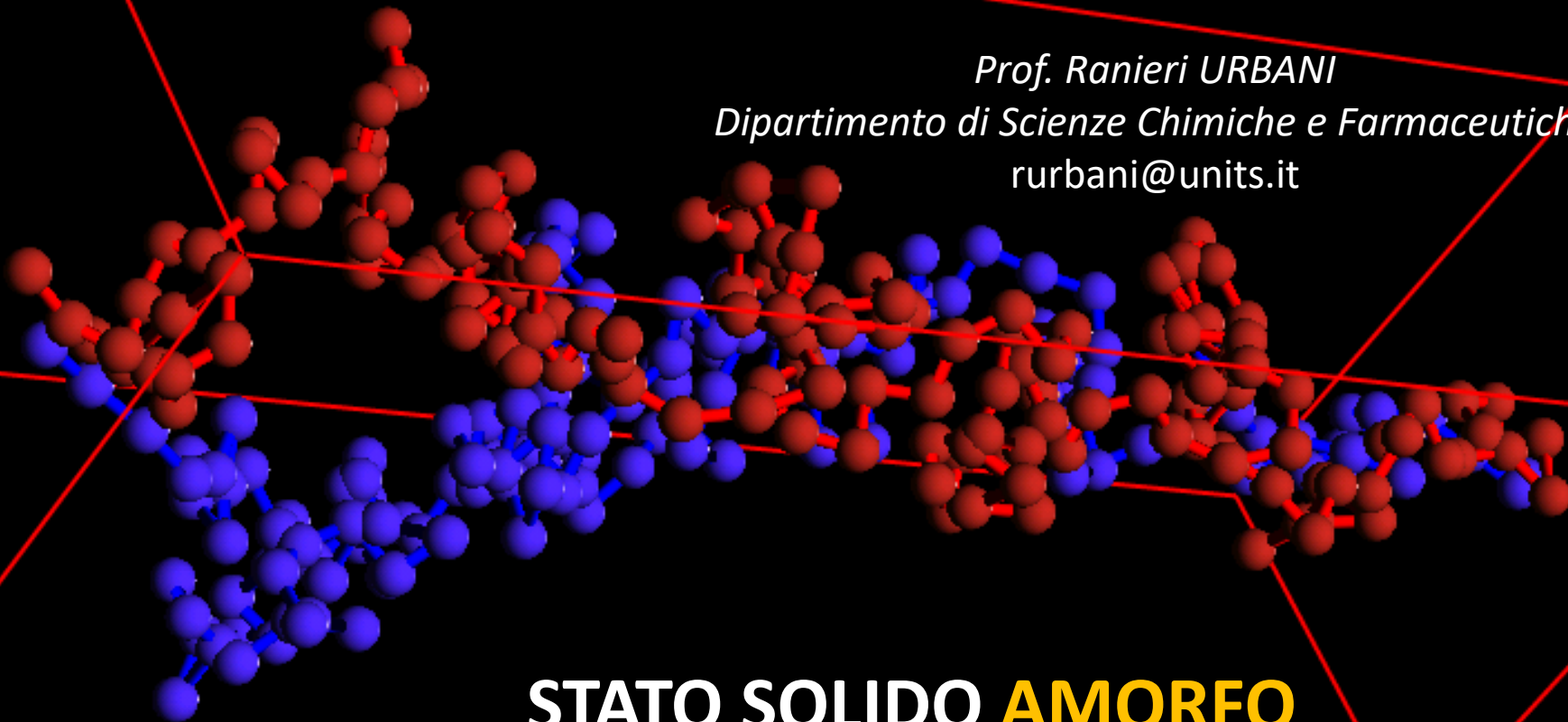


Corso di Chimica delle Macromolecole I

Prof. Ranieri URBANI

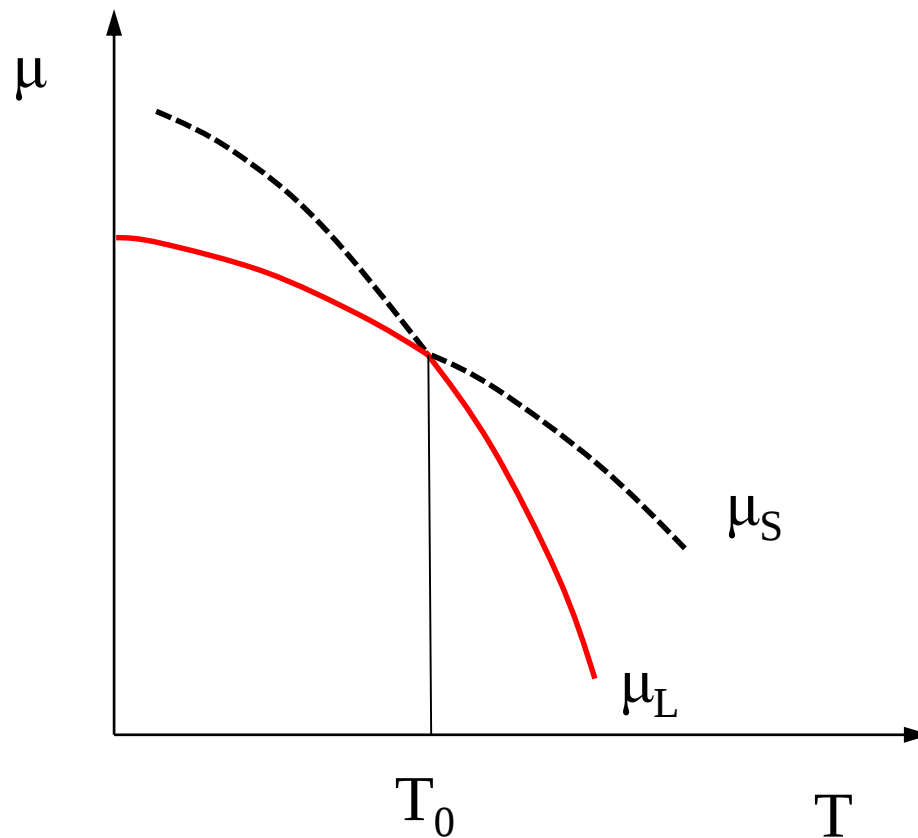
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
rurbani@units.it



STATO SOLIDO AMORFO
DI POLIMERI

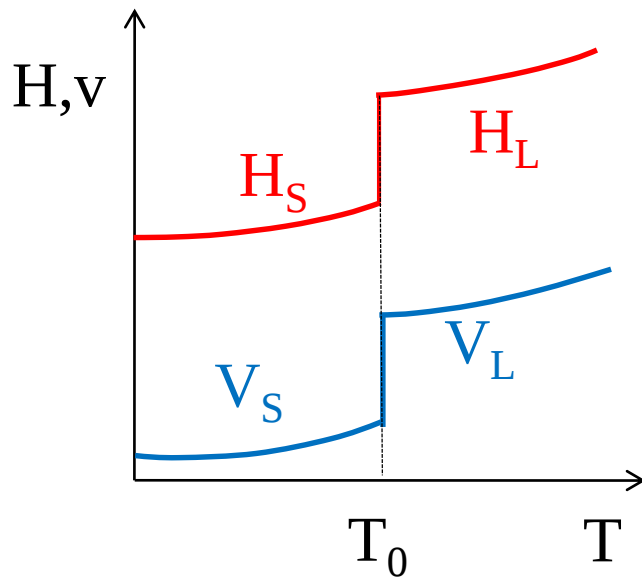
Derivate del potenziale chimico

- Durante una transizione di fase il potenziale chimico è continuo, le sue derivate no



Transizioni del primo ordine

- In una transizione del primo ordine la discontinuità riguarda la derivata prima del potenziale
- Essendo l'entalpia $H \approx \frac{d\mu}{dT}$ ed il volume specifico $v \approx \frac{d\mu}{dP}$
- Le transizioni del primo ordine sono caratterizzate da una discontinuità di H e V



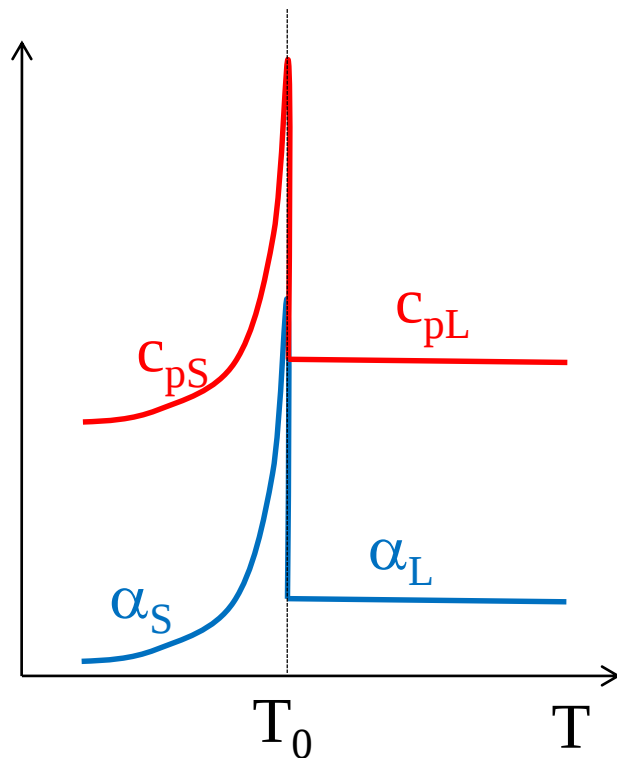
$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P &= -S \\ \left[\frac{\partial (G/T)}{\partial (1/T)} \right]_P &= H \\ \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T &= V \end{aligned}$$

Transizioni del primo ordine

- Le derivate delle derivate (derivate seconde) quindi divergono

$$c_p \approx \frac{dH}{dT} \quad \alpha_v \approx \frac{dv}{dT}$$

- Le transizioni del primo ordine coincidono con le trasformazioni di stato



$$-\left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right]_P = \left[\frac{\partial S}{\partial T}\right]_P = \frac{C_p}{T}$$

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial P}\right]_T = -\kappa \cdot V$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \right]_P = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha \cdot V$$

RIPASSO: TRANSIZIONI DI FASE

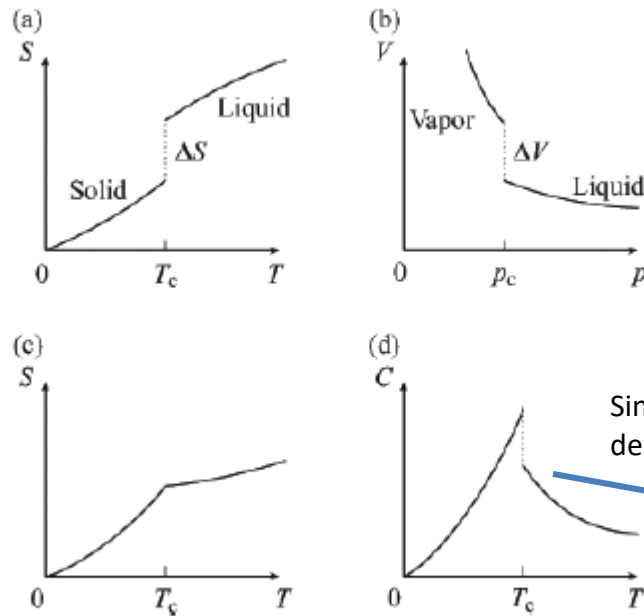


Figura 7: Comportamento singolare delle grandezze termodinamiche: (a) e (b) sono transizioni del primo ordine e (c) e (d) del secondo ordine

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V (T, V)$$

Singularità della
derivata prima di G

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T (T, P)$$

$$\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial G}{\partial T} \right) = - \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

$$\chi V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) = - \frac{\partial^2 G}{\partial P^2}$$

$$\text{con } \chi = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Le transizioni di fase sono classificate in due classi sulla base del tipo di grandezza termodinamica che è singolare. Malgrado le apparenze, i casi (a) e (b) di fig. 7 riguardano singolarità (discontinuità) delle **derivate prime della relazione fondamentale**, mentre nei casi (c) e (d) si hanno singolarità delle **derivate seconde della relazione fondamentale**.



Arriviamo così alla classificazione moderna (introdotta da M.E. Fisher):

- Una transizione di fase è detta **discontinua** o del primo ordine se una o più derivate prime della relazione fondamentale ha un salto, cioè una discontinuità finita.
- Una transizione di fase è detta **continua** o del secondo ordine se le derivate prime della relazione fondamentale sono continue e quelle del secondo ordine (o di ordine più elevato) sono singolari.

Transizioni termiche - Considerazioni termodinamiche

Transizioni di PRIMO ordine

Fusione

Cristallizzazione

Transizioni di SECONDO ordine

Transizione vetrosa

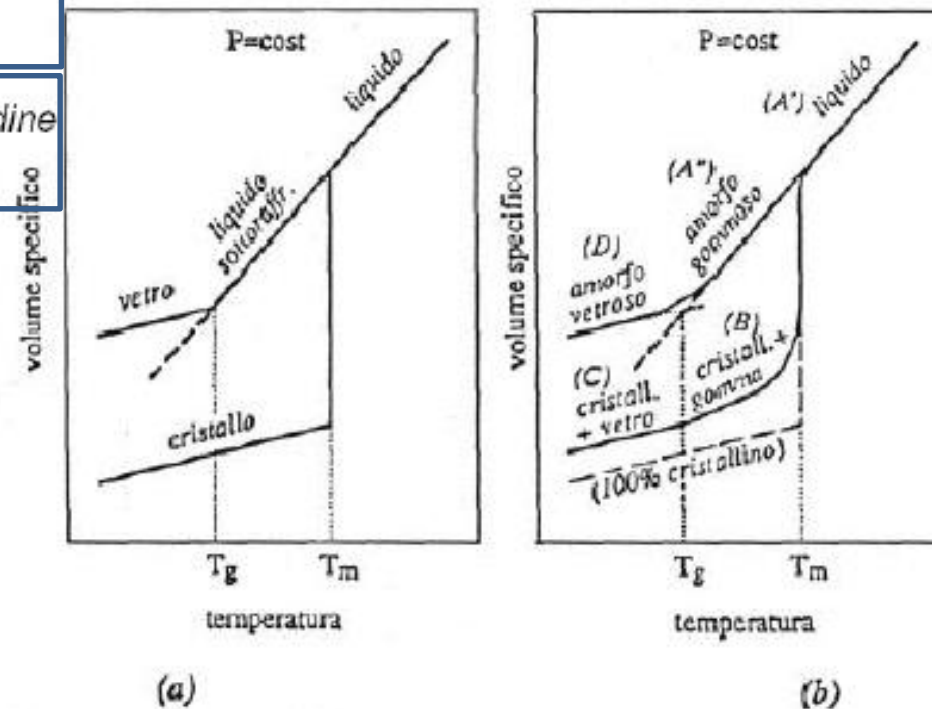
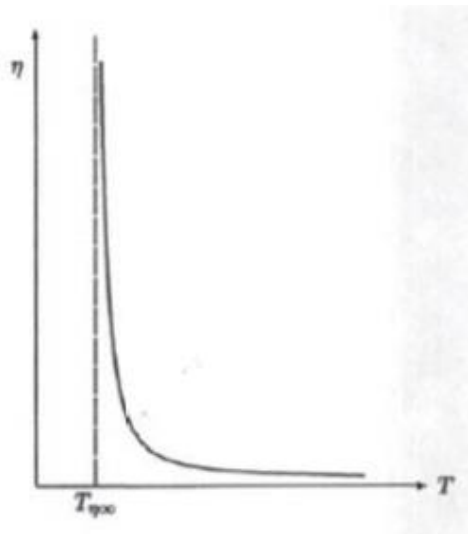


Illustrazione schematica di relazioni volume-temperatura tipiche di una sostanza ordinaria (a) di un polimero (b). Sono indicati i diversi stati fisici nei campi delimitati dalle temperature di transizione vetrosa, T_g , e di fusione, T_m

Stati fisici di un polimero

- **SOLIDO**; un polimero allo stato solido può essere:
 - **Completamente amorfo vetroso**: Assenza di rotazioni intorno ai legami nella catena principale e traslazioni. Le molecole restano intrappolate in uno stato completamente disordinato
 - **Parzialmente cristallino**; Struttura ordinata, con ordine a lungo raggio; Le molecole si impacchettano in modo che le forze di attrazione intermolecolari stabilizzino le catene in un reticolo regolare; **La frazione amorfa di un polimero semicristallino può essere vetrosa o liquida (fuso polimerico)**. In quest'ultimo caso può avere un comportamento da liquido o da gomma.
- **LIQUIDO**
 - Allo stato liquido, è consentita la **mobilità rotazionale** di almeno 50-100 segmenti della catena principale intorno ai legami
 - Le molecole possono facilmente scivolare una sull'altra (**mobilità traslazionale**).
- **GOMMOSO**
 - È lo stato fisico di un polimero reticolato o di un termoplastico sopra la T_g
 - Anche in questo stato è consentita la mobilità rotazionale dei tratti lineari del reticolo intorno ai legami
 - Le molecole possono scivolare una sull'altra nei limiti permessi dalla reticolazione



Fenomenologia della transizione vetrosa: **viscosità**

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

Eq. semiempiriche

Eq. di Cohen-Turnbull

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_{\infty}}$$

Eq. di Williams-Landel-Ferry
(WLF)

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

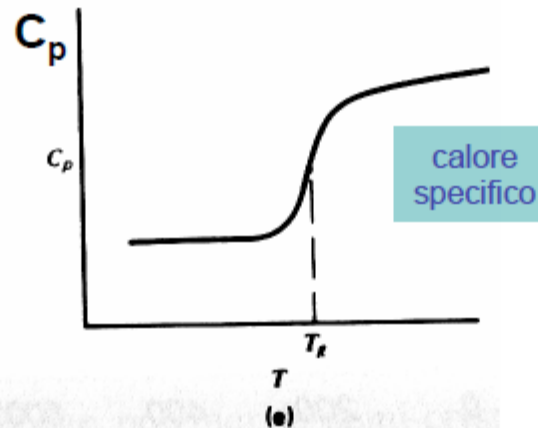
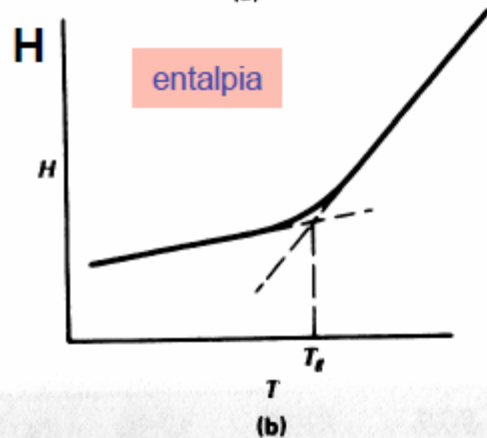
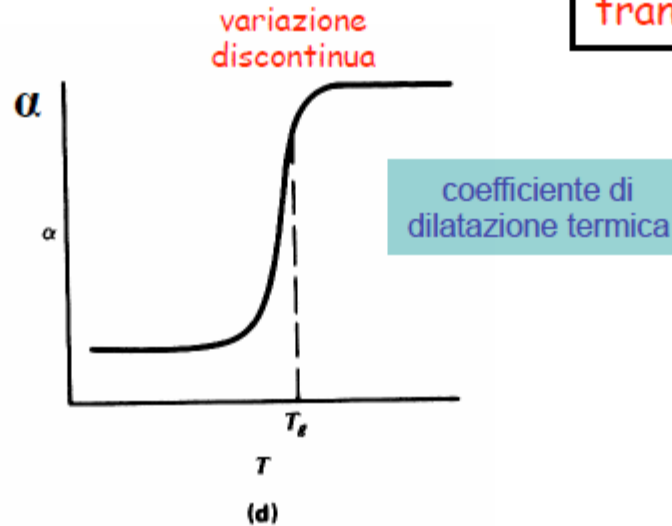
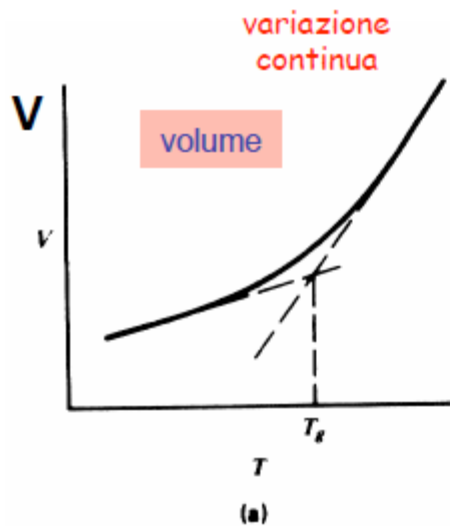
$$C_1 = 17.44$$

$$C_2 = 51.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Fenomenologia della transizione vetrosa:

Entalpia e volume specifico

andamento simile ad una
transizione del secondo ordine



C_p ed α simili
al cristallino

simile vibrazione
dei baricentri

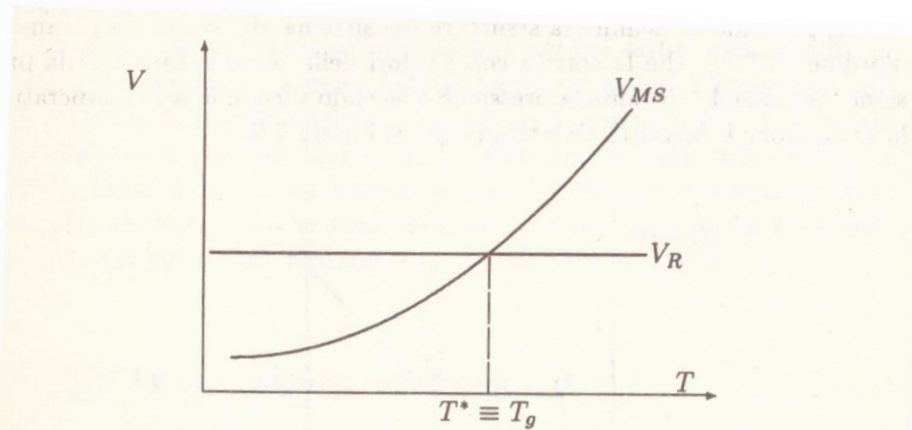
simile ordine
a corta distanza

$$\alpha = dV/dT$$
$$C_p = dH/dT$$

... grandezze usate nella determinazione sperimentale della T_g

Fenomenologia della transizione vetrosa:

Storia termica



V_R = velocità di raffreddamento

V_{MS} = velocità modificazioni strutturali

Figura 7.3. Andamento relativo della velocità di raffreddamento V_R e della velocità delle modificazioni strutturali V_{MS} durante una esperienza.

Isteresi

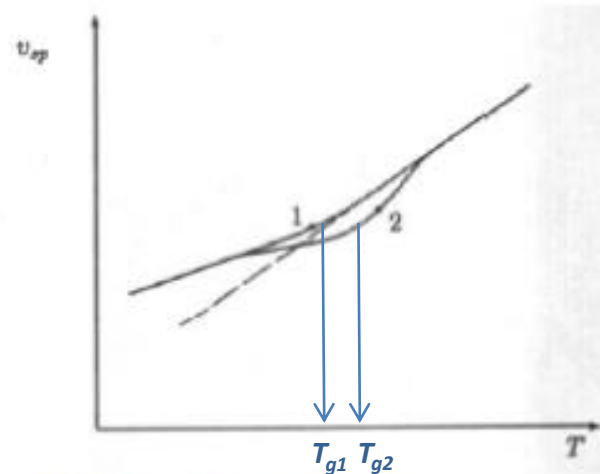
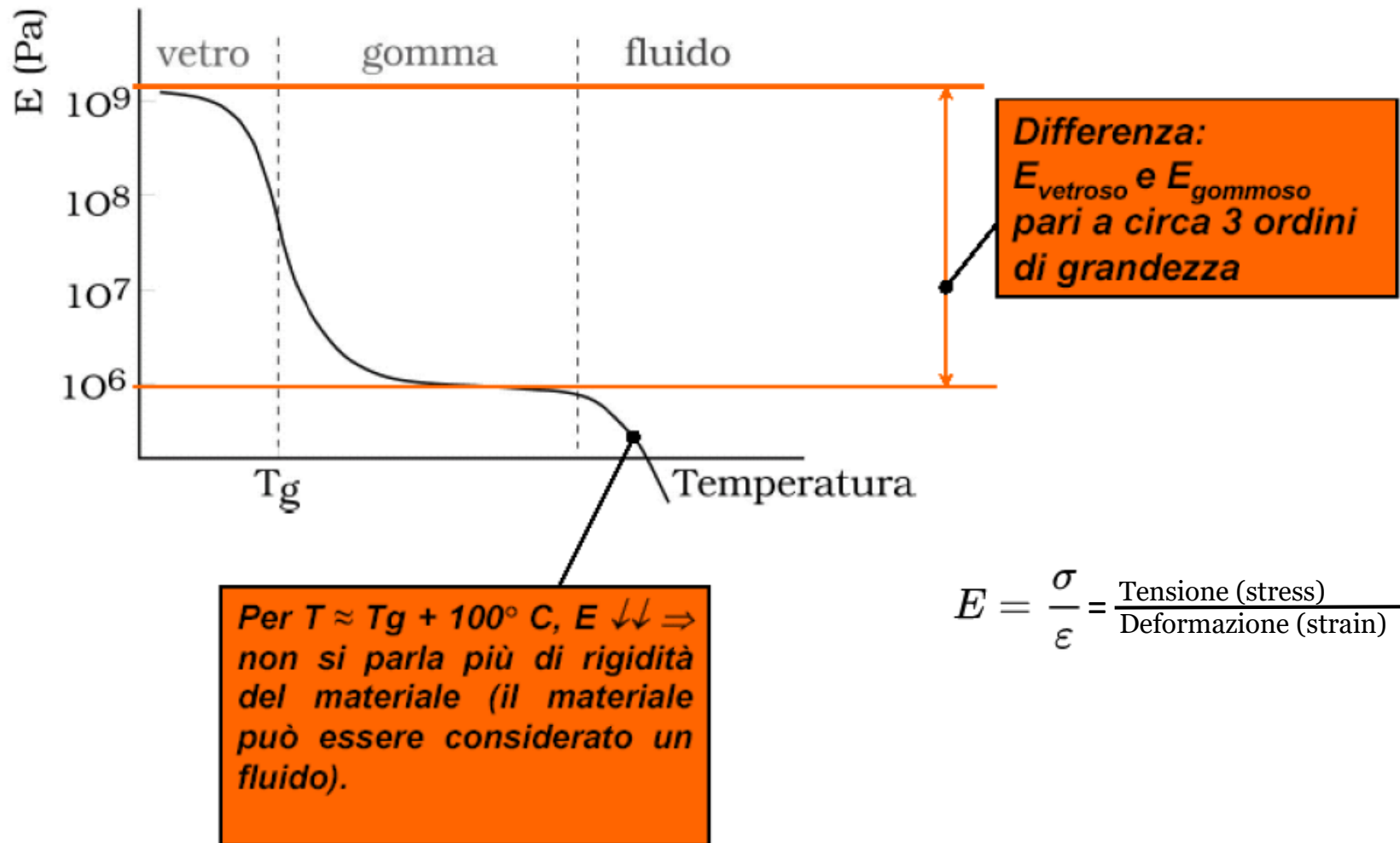


Figura 5 - Isteresi della T_g : effetto del raffreddamento lento (1) e riscaldamento veloce (2)

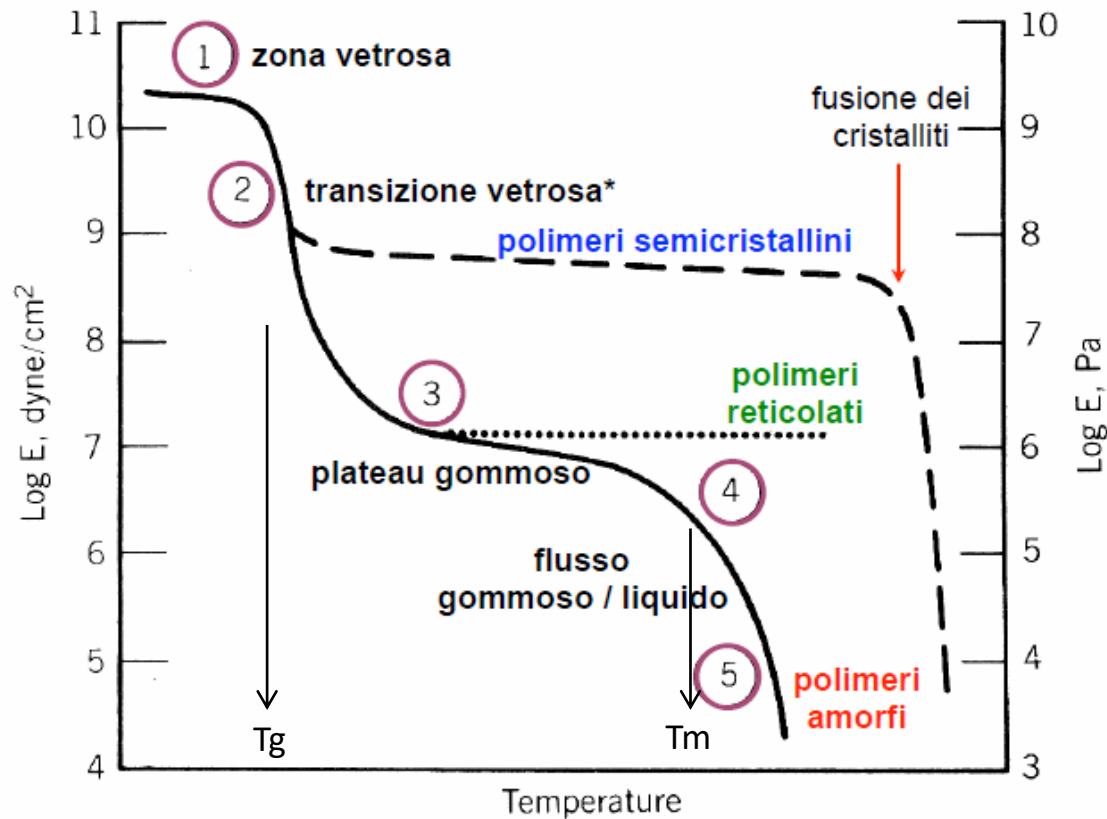
Diagrammi E-T

La variazione di mobilità delle catene polimeriche con la temperatura si traduce in una dipendenza della rigidità del materiale, ossia del suo modulo elastico (E) dalla temperatura



Fenomenologia della transizione vetrosa: Modulo elastico

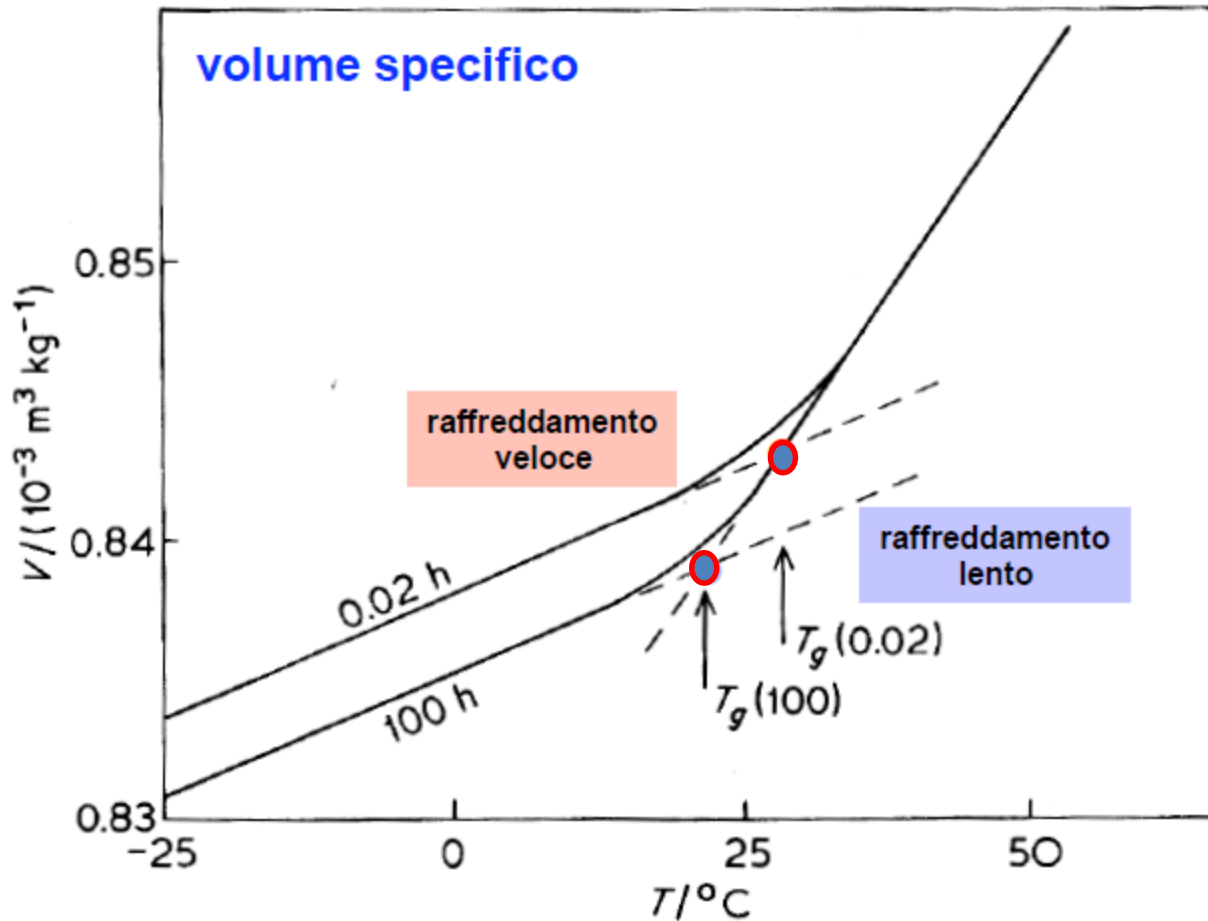
variazione della rigidità del materiale (modulo elastico)



- 1) moti molecolari ridotti
- 2) crolla il modulo = moti molecolari a lungo raggio
- 3)
 - amorfi: plateau dipende da PM
 - cristallini: plateau dipende da T_m
 - reticolati: plateau dipende da stabilità termica reticolo
- 4) comportamento visco-elastico
- 5) flusso viscoso

Fenomenologia della transizione vetrosa:

Storia termica



✱ T_g è funzione della velocità di misura (raffreddamento)

✱ T_g non è transizione termodinamica (vera e propria) ma fenomeno cinetico (rilassamento)

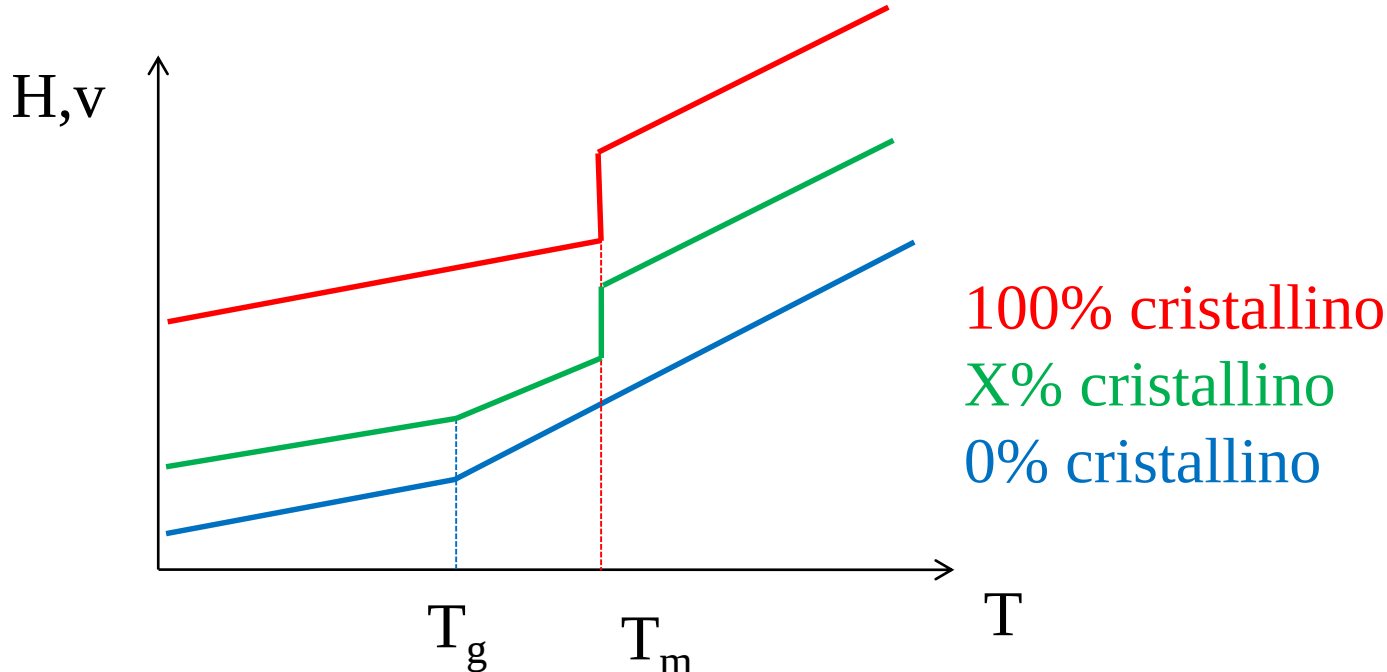
✱ prima e dopo la T_g non c'è equilibrio termico

alla T_g attivi movimenti cooperativi intermolecolari di segmenti di catena

il raffreddamento rapido impedisce il raggiungimento posizioni di equilibrio dei segmenti di catena

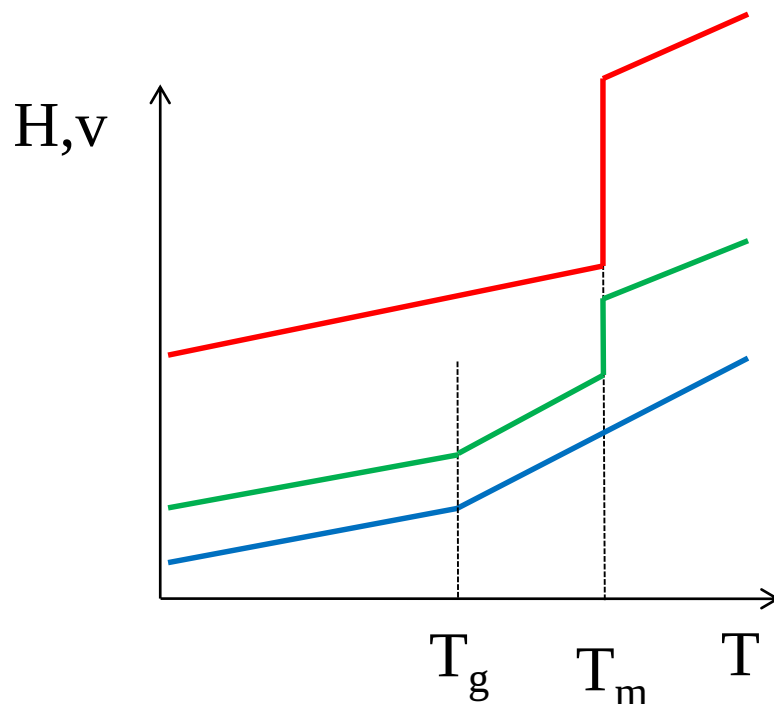
Cristalli e vetri

- Al raffreddamento un **materiale cristallino**, in corrispondenza della T_m di fusione, va incontro ad una discontinuità del suo volume specifico e dell'entalpia
- Al raffreddamento un **materiale amorfo** (vetro), in corrispondenza della T_g di transizione vetrosa, va incontro ad una discontinuità della derivata del volume specifico e della derivata dell'entalpia



Transizione vetrosa nei polimeri

- Per i materiali polimerici, la T_g (temperatura di transizione vetrosa) determina non solo la discontinuità del calore specifico, ma anche una modifica importante delle caratteristiche meccaniche



100% cristallino

X% cristallino

0% cristallino

Transizioni termiche - Considerazioni termodinamiche

Transizioni di PRIMO ordine

Fusione

Cristallizzazione

Transizioni di SECONDO ordine

Transizione vetrosa

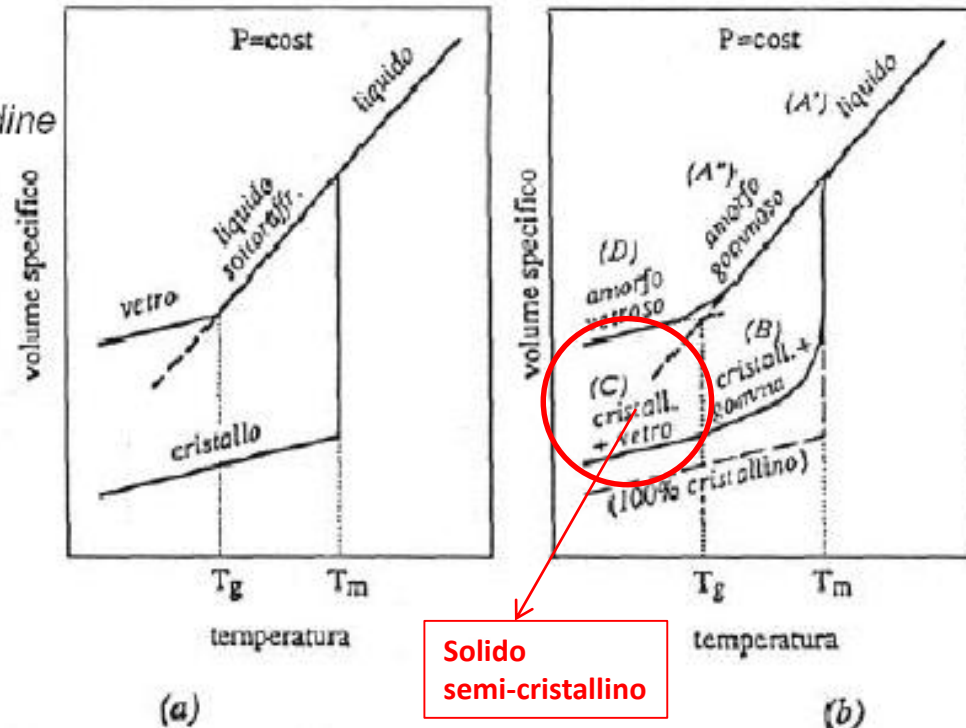
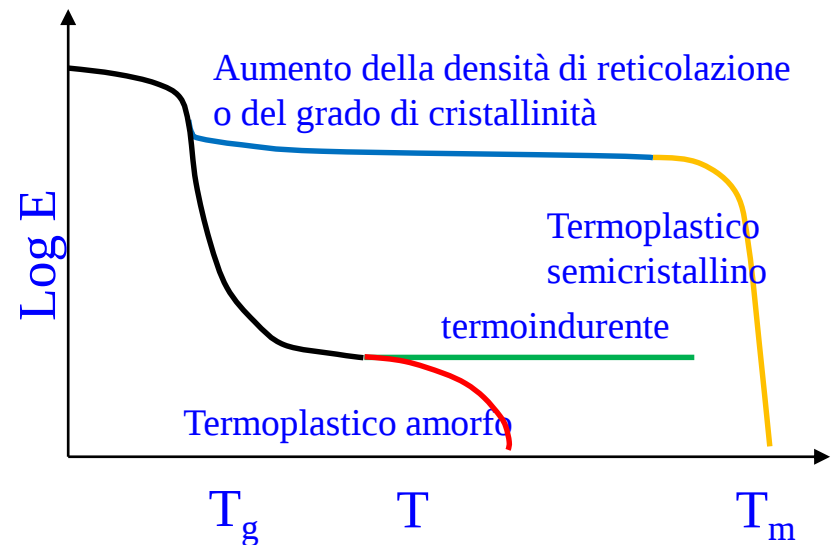
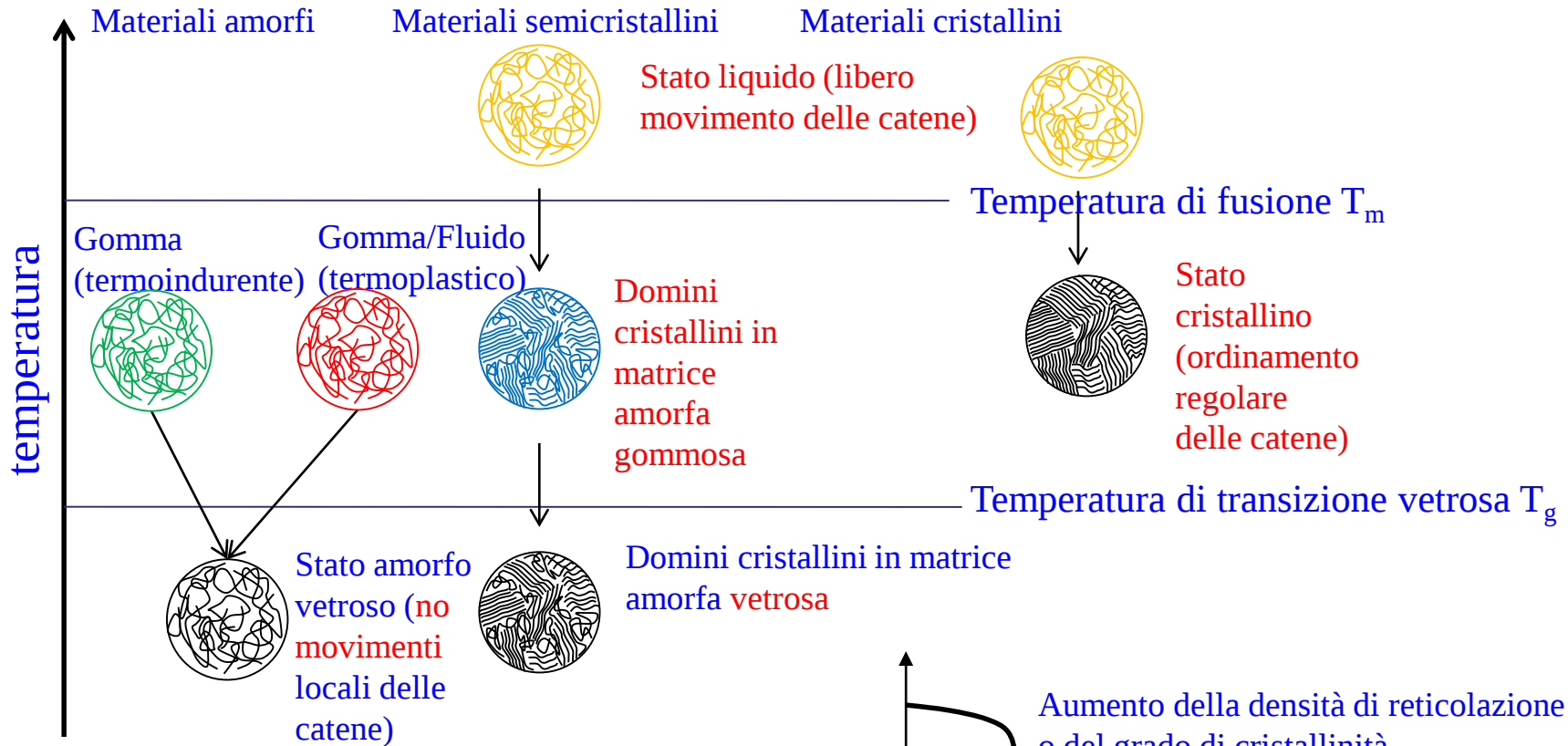


Illustrazione schematica di relazioni volume-temperatura tipiche di una sostanza ordinaria (a) di un polimero (b). Sono indicati i diversi stati fisici nei campi delimitati dalle temperature di transizione vetrosa, T_g , e di fusione, T_m

Stati dei polimeri



Le proprietà del sistema sottoraffreddato e di quello vetroso sono diverse e si può (quasi) parlare di due fasi separate da una transizione:

LA TRANSIZIONE VETROSA.

C'è una diversa possibilità di movimento degli elementi strutturali del sistema al di sopra ed al di sotto della transizione vetrosa.

Liquido sottoraffreddato: gli elementi strutturali si possono spostare, sono permesse rotazioni attorno a legami di valenza e movimenti traslazionali

La struttura può raggiungere l'equilibrio dato dalle condizioni al contorno di temperatura e pressione.

Solido vetroso: i movimenti degli elementi strutturali sono parzialmente bloccati, sono possibili vibrazioni, ma non rotazioni e traslazioni. Il sistema è bloccato in una situazione di non-equilibrio.

La ***transizione vetrosa*** è una transizione di ***natura cinetica*** legata alla maggiore e minore facilità dei movimenti rotazionali e traslazionali della macromolecola.

**DAL PUNTO DI VISTA STRUTTURALE IL VETRO HA LA STESSA
STRUTTURA DISORDINATA E AMORFA
DEL LIQUIDO SOTTORAFFREDDATO.**

Parametri che influenzano la T_g

importanza nel controllo tecnologico del materiale polimerico.

Material	T_g (°C)	T_g (°F)	Commercial name
Tire rubber	-70	-94 ^[19]	
Polyvinylidene fluoride (PVDF)	-35	-31 ^[20]	
Polypropylene (PP atactic)	-20	-4 ^[21]	
Polyvinyl fluoride (PVF)	-20	-4 ^[20]	
Polypropylene (PP isotactic)	-0	32 ^[21]	
Poly-3-hydroxybutyrate (PHB)	15	59 ^[21]	
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	30	86 ^[21]	
Polychlorotrifluoroethylene (PCTFE)	45	113 ^[20]	
Polyamide (PA)	47–60	117–140	Nylon-6,x
Poly(lactic acid) (PLA)	60–65	140–149	
Polyethylene terephthalate (PET)	70	158 ^[21]	
Poly(vinyl chloride) (PVC)	80	176 ^[21]	
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	85	185 ^[21]	
Polystyrene (PS)	95	203 ^[21]	
Poly(methyl methacrylate) (PMMA atactic)	105	221 ^[21]	Plexiglas
Acrylonitrile butadiene styrene (ABS)	105	221 ^[22]	
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	115	239 ^[23]	Teflon
Poly(carbonate) (PC)	145	293 ^[21]	Lexan
Polysulfone	185	365	
Polynorbornene	215	419 ^[21]	

Parametri interni, dovuti alla natura molecolare del materiale.

Parametri esterni, controllabili e sui quali l'operatore può intervenire.

Se un parametro **riduce** la facilità con cui avvengono le modificazioni strutturali, esso determina un innalzamento nel valore numerico della T_g di un polimero.

I fattori che controllano la T_g sono gli stessi che incidono sul valore della T di fusione quando il polimero cristallizza:

- Massa molecolare
- Grado di reticolazione
- Grado di cristallinità
- Effetto del solvente

Parametri interni più importanti sono:

- *la flessibilità della catena macromolecolare*
- *le forze di interazione intermolecolari*
- *Ramificazione*
- *Cristallinità*
- *Tatticità*

In generale polimeri con alta mobilità interna (bassi impedimenti alla rotazione) hanno bassi valori della temperatura di transizione vetrosa: es. polidimetilsilossano T_g di -127°C .

L'inserimento di monomeri meno flessibili fa aumentare la T_g : il polietilene ha una T_g più elevata (tra -80 e -125°C) che aumenta in modo notevole inserendo gruppi molto rigidi nella catena (polietilentereftalato, $T_g = 70^{\circ}\text{C}$).

Parametri esterni, controllabili e sui quali l'operatore può intervenire sono:

- *Reticolazione*
- *Massa molecolare*
- *Composizione del polimero*
- *Plastificanti*
- *Pressione*
- *Velocità di raffreddamento/riscaldamento*
- *Velocità di deformazione*
-

Parametri che influenzano la T_g ★

parametri che influenzano le interazioni intra/inter molecolari



parametri interni

dipendono da caratteristiche strutturali del polimero

- ① gruppi polari; legami idrogeno, gruppi laterali ingombranti e rigidi
- ② flessibilità della catena; gruppi laterali a catena lunga e/o simmetrici

Table 8.12 Factors affecting T_g (103)

Increase T_g	Decrease T_g
① { Intermolecular forces	In-chain groups promoting
② { High CED*	flexibility (double-bonds
{ Intrachain steric hindrance	and ether linkages)
{ Bulky, stiff side groups	Flexible side groups
	Symmetrical substitution

* CED = densità di energia coesiva $\approx$ energia di interazione intermolecolare

Forze intermolecolari



- presenza gruppi polari
- legami idrogeno
- ioni metallici



- Aumento della solubilità, δ

Parametro di solubilità di Hildebrand $\delta = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{\frac{M_0}{\rho}} \right)^{1/2} = (CED)^{1/2}$
 $(J/m^3)^{1/2}$

Energia/volume

Aumento della T_g

fattori che riducono/incrementano l'energia di attivazione dei moti molecolari
(riducono/incrementano T_g)

L'interazione tra le catene di polimero può essere quantificata tramite la densità di energia di coesione (CED).

La CED di un polimero è legato al quadrato del suo parametro di solubilità e caratterizza la forza di attrazione (o interazione) tra le catene di polimero.

$$\delta = \left(\frac{\Delta H_{vap} - RT}{\frac{M_0}{\rho}} \right)^{1/2} = (CED)^{1/2}$$

Il polietilene (PE), per esempio, con le sue catene flessibili possiede una bassa CED. La matrice molecolare fornisce una bassa resistenza alla diffusione del gas e quindi tale polimero è contraddistinto da un'elevata permeabilità all'ossigeno. Per tale motivo un metodo per ridurre la flessibilità delle catene e quindi la permeabilità del polimero è quello di aggiungere gruppi sostituenti alla catena idrocarburica.

Sostituenti non polari come il gruppo metilico determinano un moto ostacolato delle catene e quindi minori permeabilità.

L'introduzione di un gruppo estereo polare, invece, incrementa la CED, determinando una riduzione del volume libero.

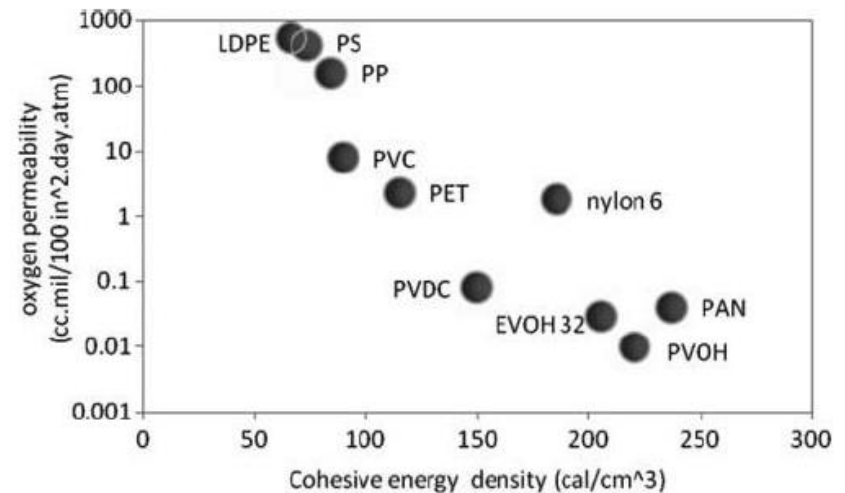
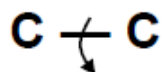


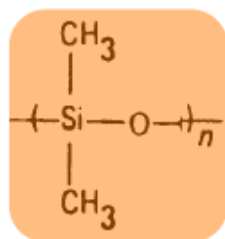
Figura 2.2 – Relazione tra la permeabilità all'ossigeno (misurata a 23°C e allo 0% di umidità relativa) e la CED di alcuni polimeri

Flessibilità molecolare

ΔE rotazionale

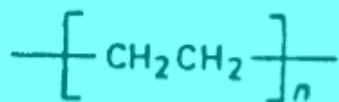


0.2 ÷ 1.2 Kj / mol

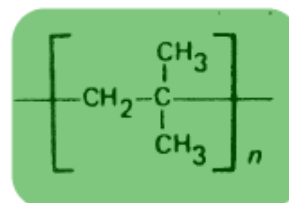


$T_g \approx -120^\circ\text{C}$

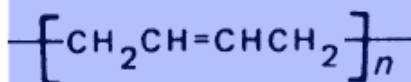
legami Si – O – Si (gomme siliconiche)



$T_g \approx -100^\circ\text{C}$



$T_g \approx -73^\circ\text{C}$



ridotta T_g per effetto della maggiore libertà rotazionale

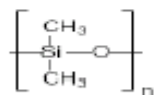
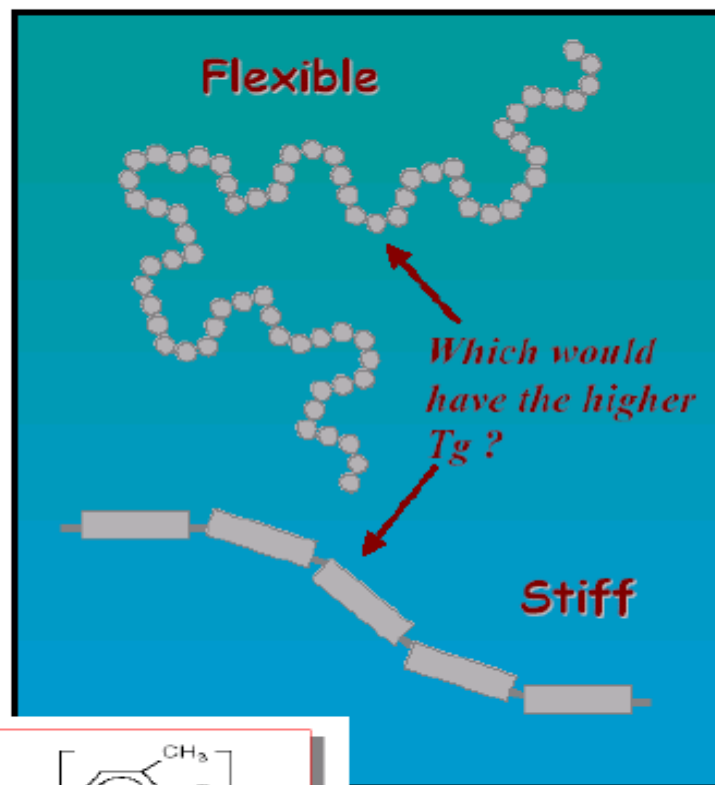
Polimero	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)
Polidimetilsilossano	-123	-65
Polibutadiene	-85	—
Poliisobutilene	-73	10
Caucciù	-73	28
Polietilene (bassa densità)	—	120
Polietilene (alta densità)	—	145
Polipropilene isotattico	-10	176
Nylon-6,6	54	264
Polietilentereftalato	67	256
Polivinilcloruro	80	—
Polistirene	100	—
Polimetilmetacrilato	105	—

aumenta
rigidità
gruppi laterali

Effetto su T_g : flessibilità della catena

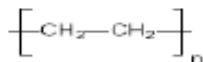
Facilità di rotazione intorno ai legami della catena principale

Polymers	Repeat unit	T_g/K
poly(dimethylsiloxane)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	150
polyethylene	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	180
cis-polybutadiene	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_n$	188
poly(oxyethylene)	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_n$	206
Poly(phenylene oxide)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O} \right)_n$	356
Poly(arylene sulphone)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2 \right)_n$	523
poly(p-xylylene)	$\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	about 553



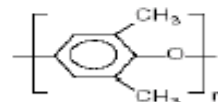
Poly(dimethyl siloxane)

$$T_g \equiv -120^\circ\text{C}$$



Polyethylene

$$T_g \approx -80^\circ\text{C}$$



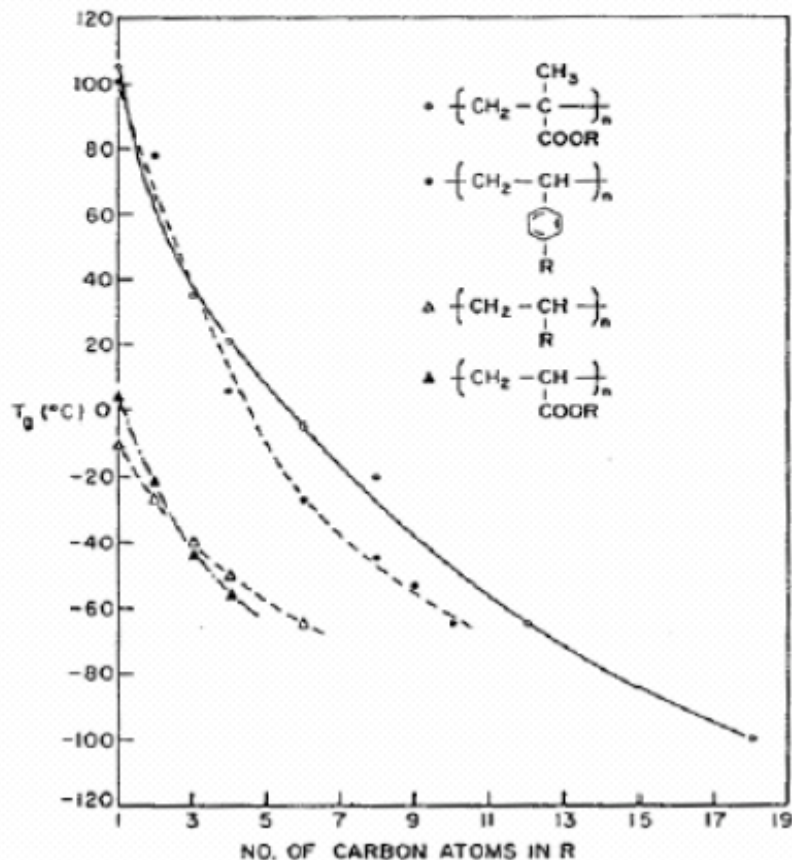
Poly(phenylene oxide)

$$T_g \equiv +200^\circ\text{C}$$

Increasing Chain Stiffness →

Effetto su T_g :

- presenza di gruppi laterali di elevata rigidità diminuisce la mobilità per effetto sterico)
- presenza di gruppi laterali flessibili



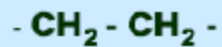
Polymer	Chemical Structure	T_g
Polyethylene	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	$\approx -80^\circ\text{C}$
Atactic Polypropylene	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx -10^\circ\text{C}$
Atactic Polystyrene	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx 100^\circ\text{C}$
Atactic Poly(α -methyl styrene)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	$\approx 175^\circ\text{C}$
Atactic Poly(i-vinyl naphthalene)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_{10}\text{H}_7}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx 135^\circ\text{C}$
Atactic Poly(vinyl biphenyl)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_{12}\text{H}_9}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx 145^\circ\text{C}$

Presenza di legami intermolecolari e simmetria di catena

		T_i
Polyethylene	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	$\approx -80^\circ\text{C}^*$
Atactic Polypropylene	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx -10^\circ\text{C}$
Atactic Poly(vinyl chloride)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx 87^\circ\text{C}$
Poly(acrylonitrile)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx 105^\circ\text{C}$

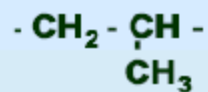
La presenza di gruppi polari tende ad alzare la T_g

		T_g
PVC	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	$\approx 87^\circ\text{C}$
PVDC	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} \right]_n$	$\approx -18^\circ\text{C}$
PVDF	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{C}}} \right]_n$	$\approx -45^\circ\text{C}$
PTFE	$\left[\underset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{C}}} - \underset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{C}}} \right]_n$	$\approx -113^\circ\text{C}$



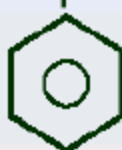
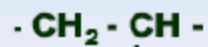
Polyethylene

$$T_g \sim -80^\circ\text{C}$$



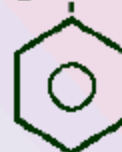
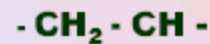
Atactic Polypropylene

$$T_g \sim -10^\circ\text{C}$$



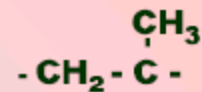
Atactic Polystyrene

$$T_g \sim 100^\circ\text{C}$$



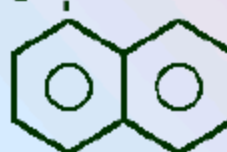
$$T_g \sim 100^\circ\text{C}$$

Atactic Polystyrene



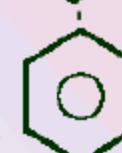
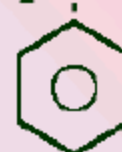
$$T_g \sim 175^\circ\text{C}$$

Atactic Poly(α -methyl styrene)



$$T_g \sim 135^\circ\text{C}$$

Atactic Poly(1-vinyl naphthalene)



$$T_g \sim 145^\circ\text{C}$$

Atactic Poly(vinyl biphenyl)

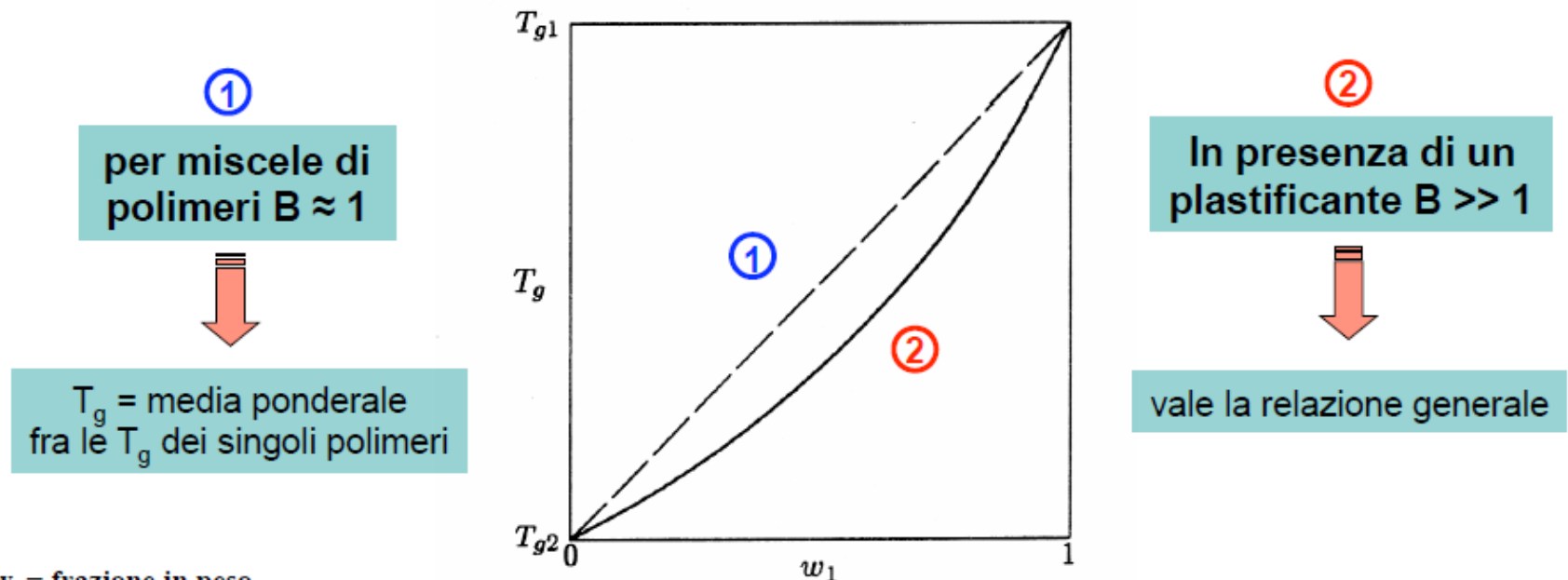
Effetto di un diluente sulla T_g

diluente: 1) bassi pesi molecolari 2) differente polimero 3) plastificante

relazione generale (eq. di Kelley –Bueche)

$$T_g = \frac{T_{g1} w_1 + B T_{g2} w_2}{w_1 + B w_2} \quad \text{in cui:} \quad B = \frac{\rho_1}{\rho_2} \frac{\Delta\alpha_{f2}}{\Delta\alpha_{f1}}$$

variazione della T_g al variare della composizione del polimero



w_i = frazione in peso

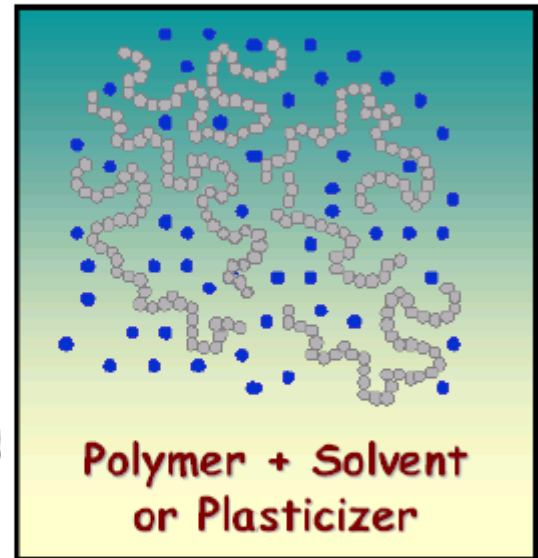
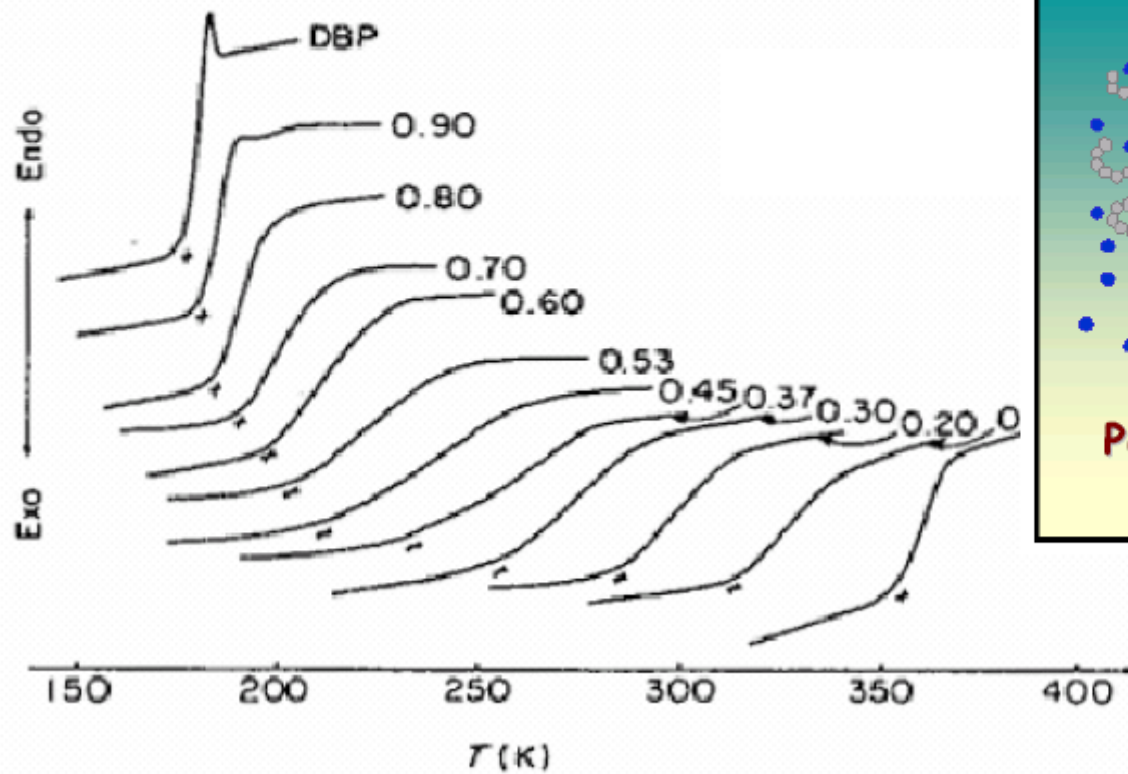
$\Delta\alpha_f$ = coefficiente di dilatazione termica*

ρ_i = densità *

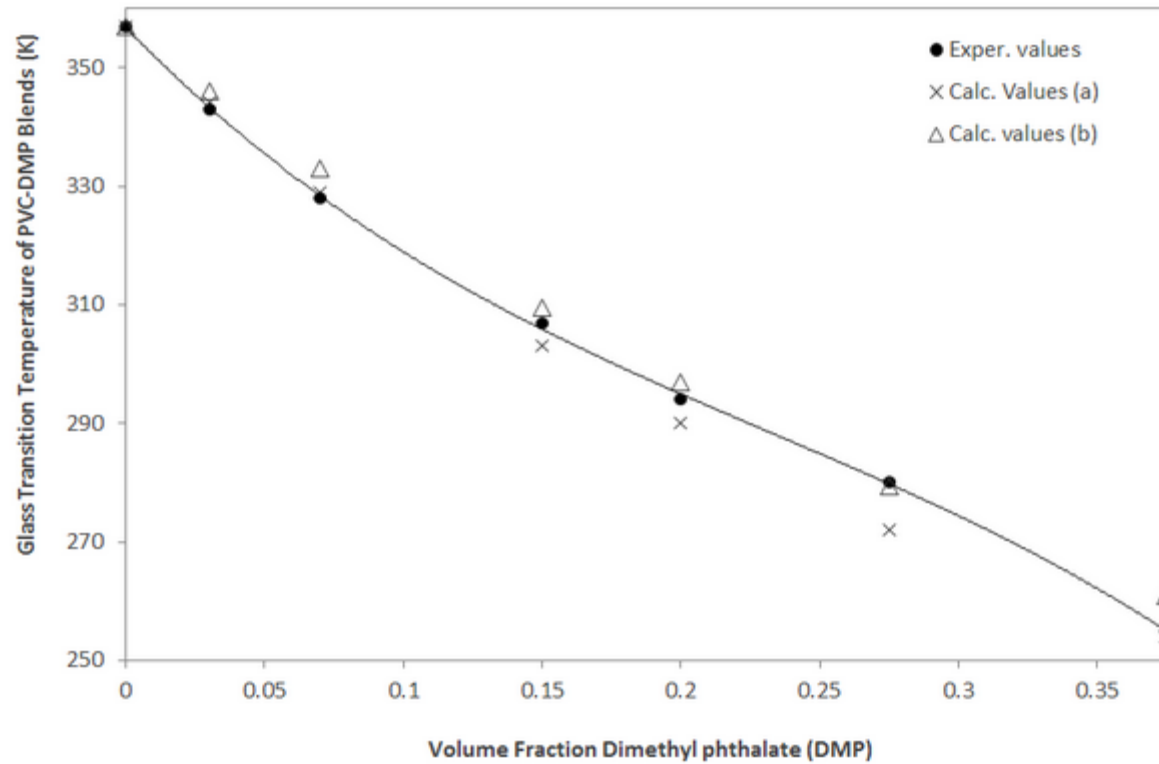
* circa simili in tutti i polimeri

PRESENZA DI DILUENTI (PLASTIFICANTI)

Miscela
Poli(vinil cloruro)(PVC) / Dibutilftalato (DBP)



GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF PVC-DMP BLENDS



Polimero vetroso o gommoso?

Dipende essenzialmente dalla temperatura di transizione vetrosa di un polimero:

se $T_g > T_{amb} \Rightarrow$ polimero vetroso

Es: Il polistirene (PS), il polimetilmetacrilato (PMMA), il polivinilcloruro (PVC), il policarbonato (PC)

se $T_g < T_{amb} \Rightarrow$ polimero gommoso

Es: Il copolimero butadiene – co – stirene (SBR)

	T_g (°C)
polistirene (PS)	100
polimetilmetacrilato (PMMA)	105
polivinilcloruro (PVC)	80
policarbonato (PC)	150
polibutadiene-co-stirene (SBR)	-50

Grado di cristallinità

Polimero semicristallino = sistema bifasico

Le proprietà sono additive (generica grandezza P)

$$P = P_c + P_a$$

Definendo le grandezze specifiche:

$$p = \frac{P}{m} \quad p_c = \frac{P_c}{m_c} \quad p_a = \frac{P_a}{m_a}$$

$$m = m_c + m_a$$

$$p = xp_c + (1 - x)p_a$$

Dove x è il *grado di cristallinità (ponderale)*:

$$x = \frac{p_a - p}{p_a - p_c}$$

Dilatometria

Il **grado di cristallinità volumetrico** può essere ricavato da misure dilatometriche sempre in base all'ipotesi dell'additività della grandezza per le fasi amorfa e cristallina:

$$x = (v_{sp,a} - v_{sp}) / (v_{sp,a} - v_{sp,c})$$

essendo v_{sp} , $v_{sp,a}$ e $v_{sp,c}$ i volumi specifici del campione, del polimero completamente amorfo e del cristallo perfetto.

Dilatometria

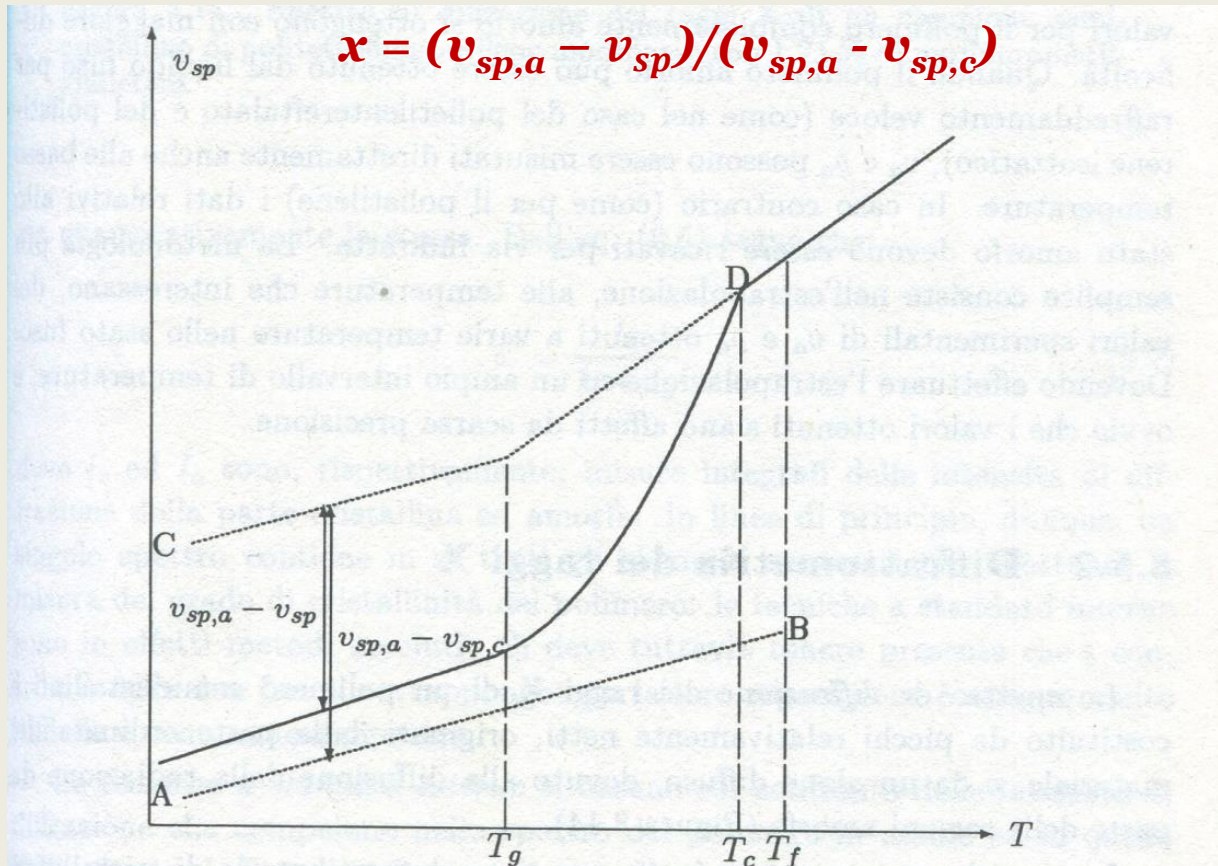


Figura 8.13. Rappresentazione schematica dell'andamento del volume specifico con la temperatura per un sistema polimerico cristallizzabile (curva continua). AB: Andamento del volume specifico per il polimero perfettamente cristallino. CD: Andamento del volume specifico per il polimero completamente amorfo, allo stato di vetro e di liquido sottoraffreddato.

Dilatometria

$$x = (v_{sp,a} - v_{sp}) / (v_{sp,a} - v_{sp,c})$$

$$d = \frac{m}{V} = 1/v_{sp}$$

$$x = \frac{\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d}}{\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_c}} = \frac{\frac{d - d_a}{d_a d}}{\frac{d_c - d_a}{d_a d_c}} = \frac{d_c}{d} \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

Determinazioni
dilatometriche

Determinazioni
densimetriche

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:

$$x = (H_a - H)/(H_a - H_c)$$

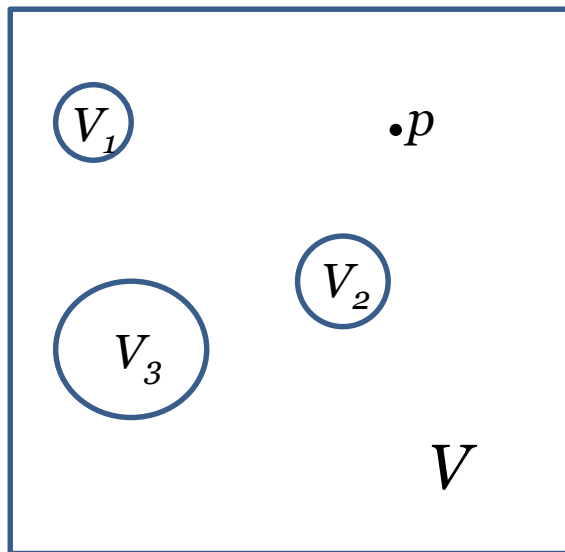
essendo H , H_a e H_c le entalpie specifiche del campione, del polimero completamente amorfo e del cristallo perfetto, cioè **di un cristallo senza difetti cristallografici, costituito da catene non ripiegate e con massa molecolare infinita.**

Grado di cristallinità in funzione del tempo (equazione di Avrami)

Consideriamo il **processo isoterma di cristallizzazione primaria**

Assumiamo che:

- 1) La nucleazione primaria è del tutto casuale nel liquido sottoraffreddato
- 2) I germi di cristallizzazione sono distribuiti omogeneamente in tutta la massa
- 3) A T costante il numero di nuclei per unità di volume del materiale non trasformato è $dN/dt \cdot t$



V_1 , V_2 e V_3 sono tre domini cristallini a diverso grado di accrescimento nella massa fusa di volume V

p : segmento polimerico

x_∞ : grado di cristallinità per t tendenti ad ∞

La frazione di V che al tempo t dall'inizio della cristallizzazione è occupata da domini cristallini sarà:

$$x(t) / x_\infty .$$

La probabilità P che un qualsiasi segmento polimerico p sia esterno a tutti i domini cristallini è data da:

$$P = 1 - x(t) / x_\infty$$

La probabilità P_i che un qualsiasi segmento polimerico p appartenga al dominio di volume V_i si può esprimere come rapporto V_i/V .

Pertanto $1 - V_i/V$ è la probabilità che p non faccia parte del dominio i -esimo.

La probabilità totale P che p non appartenga ad alcuno degli N domini cristallini in crescita è espressa come prodotto delle probabilità:

$$P = P_1 P_2 P_3 \dots P_n = \prod_{i=1}^N \left(1 - \frac{V_i}{V}\right)$$

$$\ln P = \sum_{i=1}^N \ln \left(1 - \frac{V_i}{V}\right) \quad \ln(1 - x) \cong -x$$

$$\text{definendo: } \begin{cases} \bar{V} = \sum_i \frac{V_i}{N} \\ \delta = N/V \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Volume medio dei domini cristallini} \\ \text{Numero di domini cristallini} \\ \text{per unità di volume} \end{array}$$

$$\ln P \cong -\delta \bar{V}$$

$$\ln P \cong -\delta \bar{V}$$

$$P = 1 - x(t) / x_{\infty}$$

$$x(t) / x_{\infty} = 1 - P = 1 - \exp(-\delta \bar{V})$$

Il grado di cristallinità del materiale, misurabile sperimentalmente, dipende dal **numero** ed il **volume medio** dei cristallini in accrescimento.

Vogliamo ora trovare la dipendenza di queste **grandezze** dal tempo.

Nucleazione primaria eterogenea

Se G velocità di accrescimento (dr/dt)

CASO 1: Accrescimento nelle 3 direzioni $\rightarrow$ domini dei cristalliti di forma sferica

Il volume dei domini al tempo t : $\bar{V} = \frac{4}{3}\pi(Gt)^3$

quindi:

$$x(t)/x_{\infty} = 1 - \exp(-\delta\bar{V}) =$$

$$x(t) = x_{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi\delta G^3 t^3\right) \right]$$

CASO 2: Accrescimento in due dimensioni $\rightarrow$ domini a forma di disco di spessore costante h :

Il volume dei domini al tempo t : $\bar{V} = h\pi(Gt)^2$

quindi: $x(t) = x_{\infty} [1 - \exp(-h\pi\delta G^2 t^2)]$

CASO 3: Accrescimento in una sola dimensione → domini a forma di bacchetta di sezione costante a^2 e di lunghezza $l=G t$:

Il volume dei domini varia linearmente con t : $\bar{V} = a^2(Gt)$

quindi: $x(t) = x_{\infty} [1 - \exp(-a^2 \delta G t)]$

In conclusione, per una nucleazione primaria eterogenea, il grado di cristallinità aumenta esponenzialmente con una potenza del tempo che riflette il numero delle dimensioni del cristallo in accrescimento.

$$x(t)/x_{\infty} = 1 - \exp(-Ktn) \quad \text{Equazione di Avrami}$$

$$x(t)/x_{\infty} = 1 - \exp(-Ktn)$$

$$\log \left[-\ln \left(1 - \frac{x(t)}{x_{\infty}} \right) \right] = \log K + n \log(t)$$

K costante di Avrami, ingloba la velocità di nucleazione e quella di accrescimento

n indice di Avrami, assume valori diversi **a seconda del tipo di nucleazione (0, 1) e di accrescimento (1, 2, 3)**

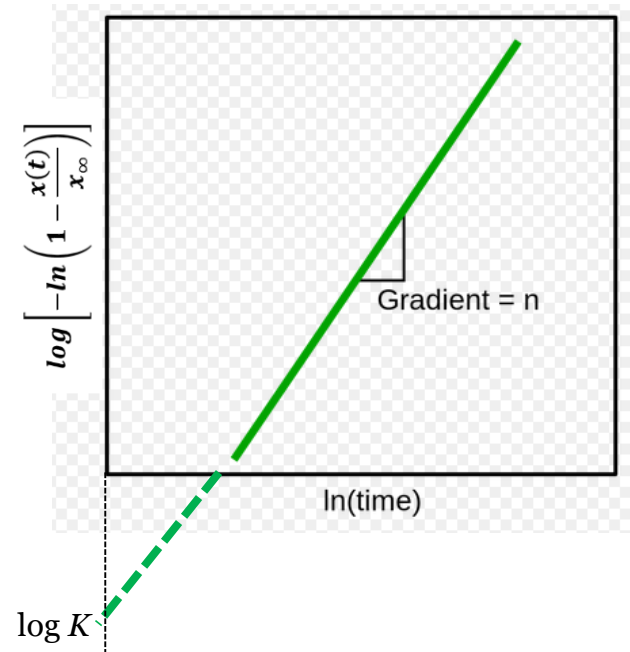
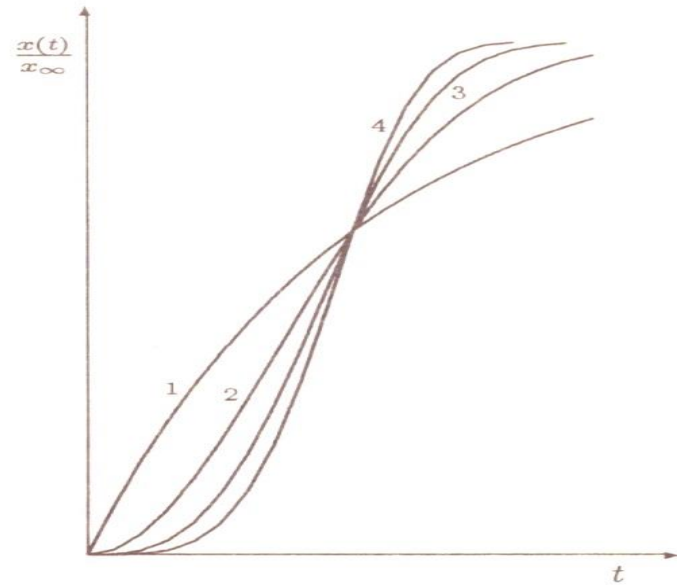
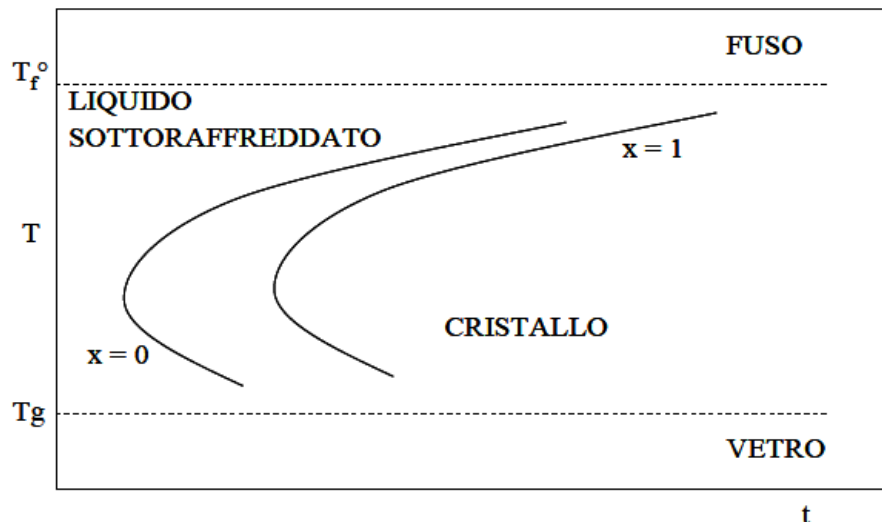


Diagramma di Bain (TTT)

Nel raffreddamento del fuso si può avere un **sottoraffreddamento**: una fase liquida permane al di sotto della T_f°

In un raffreddamento molto veloce (immersione in azoto liquido) il materiale rimane in uno stato disordinato: → **vetro**.

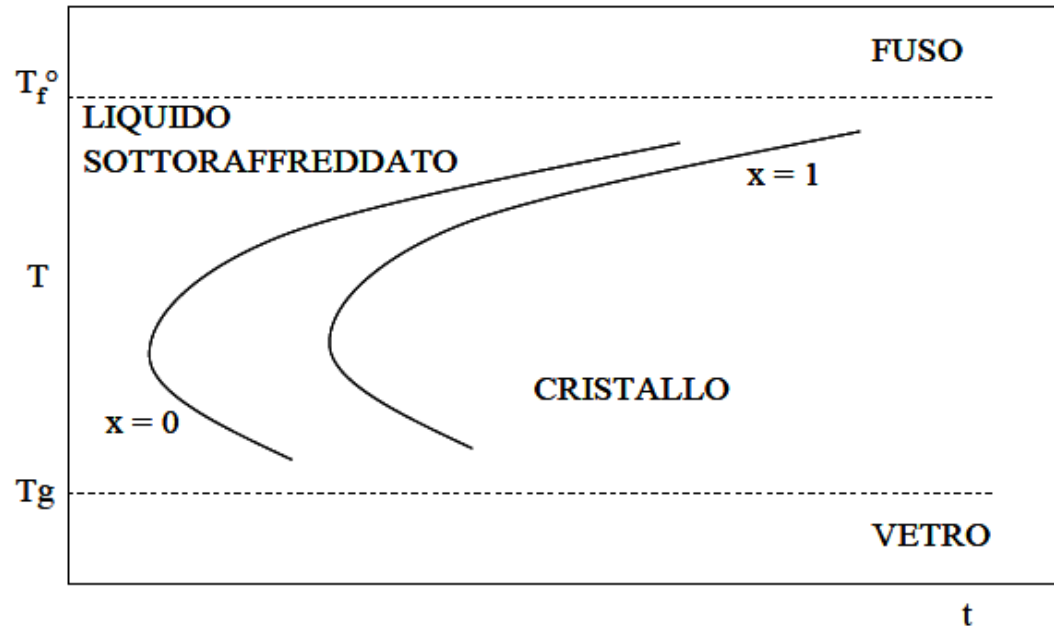
Diagramma di Bain o **TTT** (Temperatura – Tempo - Trasformazione): prende in considerazione anche il tempo. Il processo di cristallizzazione è rappresentato da due curve relative alle condizioni di inizio e di fine della trasformazione.



Grado di cristallinità **x**

inizio cristallizzazione: $x = 0$

fine cristallizzazione $x = 1$
(nei casi reali $x < 1$)



Nel campo delle alte temperature le due curve sono asintotiche al valore della temperatura termodinamica di fusione T_f^o .

Nel campo delle basse temperature, le due curve sono “tagliate” al di sotto di una temperatura a cui avviene la vetrificazione, che è caratteristica del materiale e che è indicata con T_g .

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

ΔH_f è **sempre** > 0 . La fusione è un processo endotermico: nel fuso le forze di interazione inter- ed intra-molecolari sono minori rispetto al solido cristallino (distanze tra molecole non corrispondono più al minimo della curva di potenziale).

ΔS_f è **sempre** > 0 . Nel fuso le molecole hanno maggiore mobilità e quindi maggiore disordine.

Il termine entalpico è sempre *sfavorevole* al processo di fusione; il termine entropico è invece sempre favorevole.

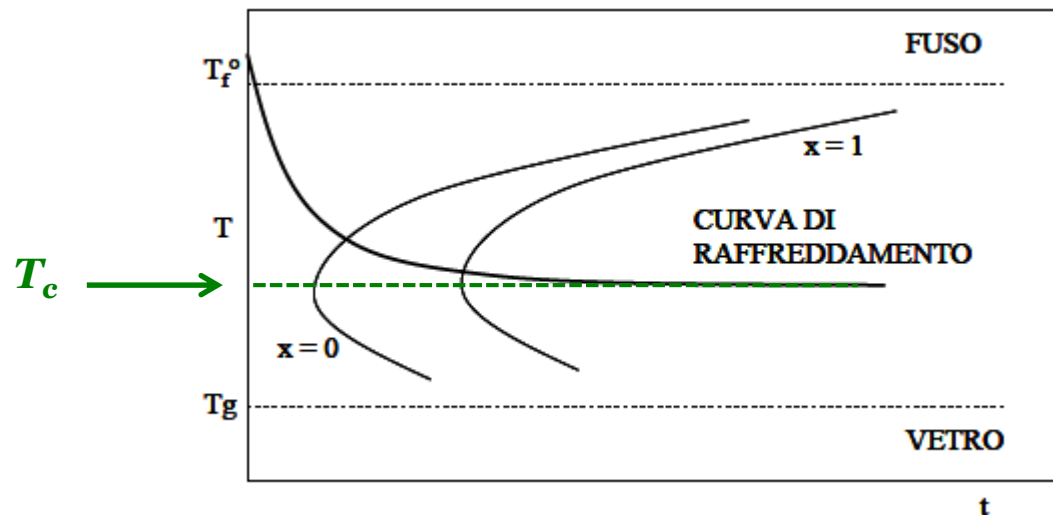
Il ΔH_f varia poco con la temperatura, ma non il ΔS_f (il disordine cresce con T anche in fase liquida), inoltre ΔS_f è moltiplicato per T nell'espressione del ΔG_f .

A basse T prevale l'entalpia e ΔG_f è positivo (la fusione non avviene), ad alte T il contributo entropico prevale, la fusione avviene e la fase liquida è stabile.

La trasformazione del fuso in cristallo ha una cinetica piuttosto lenta ed è possibile sottoraffreddare il materiale. Sia il sottoraffreddato che il vetro non sono stabili, **ma sono stabilizzati dalla cinetica**.

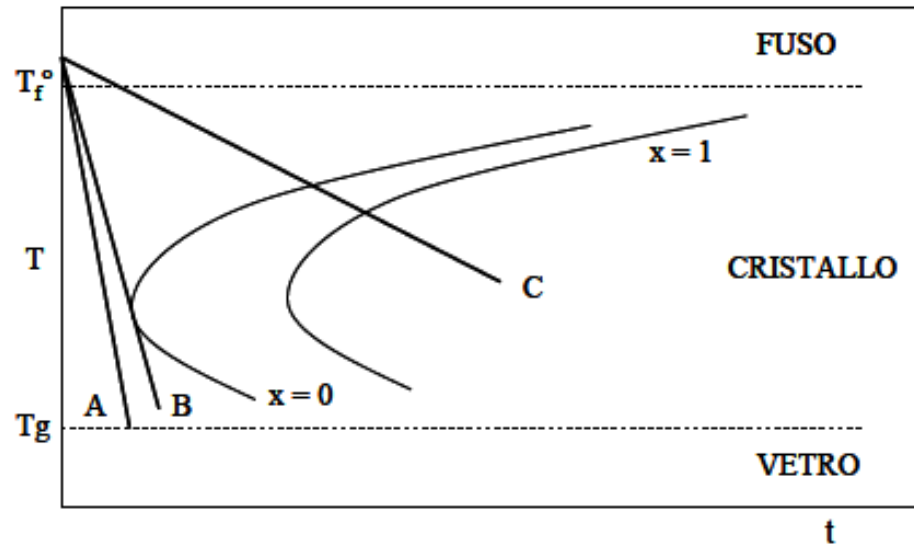
Tuttavia col tempo il sottoraffreddato cristallizza, il vetro ha tempi lunghissimi ed è praticamente stabile.

Se rappresentiamo la curva di lavoro che rappresenta il processo di raffreddamento otteniamo:



Se un provino è posto rapidamente a T_c , la curva di raffreddamento mostra che si ha prima un raffreddamento veloce e poi più lento (legge di Newton: $\frac{dT}{dt} = k\Delta T$).

Se la velocità di raffreddamento è costante:



A = velocità di raffreddamento alta, **C** = bassa e **B** = **critica**, tangente alla curva di inizio cristallizzazione.

Con velocità basse si ottiene il cristallo, ma con velocità alte si ha solo parziale cristallizzazione e sotto la velocità critica si ottiene un vetro.

Per i polimeri la natura macromolecolare implica una cristallizzazione con cinetica molto lenta (**le curve $x=0$ e $x=1$ sono spostate molto a destra**) e la vetrificazione è facile.

NB: I polimeri stereo-regolari sono in grado di cristallizzare, polimeri non stereo-regolari mantengono sempre lo stato disordinato del liquido.

La transizione vetrosa

Modello del volume libero

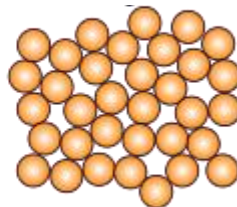
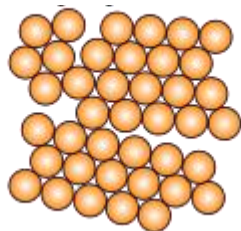
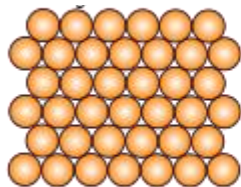
cristallino

Ordered Packing
of Spheres

amorfo

Random Close Packing
of Spheres

Semi-cristallino

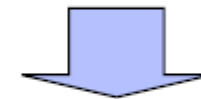


$$V_{\text{totale}} = V_{\text{molecole}} + V_{\text{vuoti}}$$

volume libero

volume libero distribuito uniformemente
(distribuzione gaussiana delle dimensioni dei vuoti)

i vuoti presenti nella fase amorfa
consentono la mobilità molecolare



$$V = V_0 + V_f$$

Il volume libero

Nel fluido il volume libero deve essere concepito come distribuito uniformemente nel sistema e costituito da un serie di cavità di diversa dimensione in continua evoluzione, nel senso che durante i moti molecolari le cavità piccole possono coagularsi in cavità di maggiori dimensioni e queste ultime si possono scindere in buchi più piccoli (Figura 4.14).

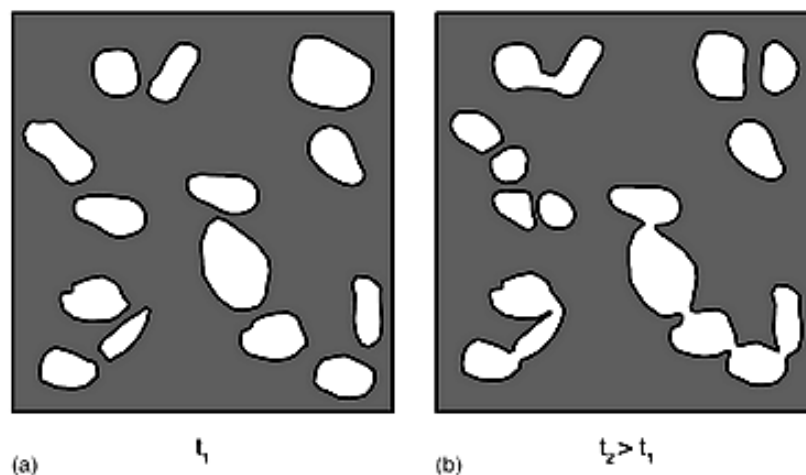
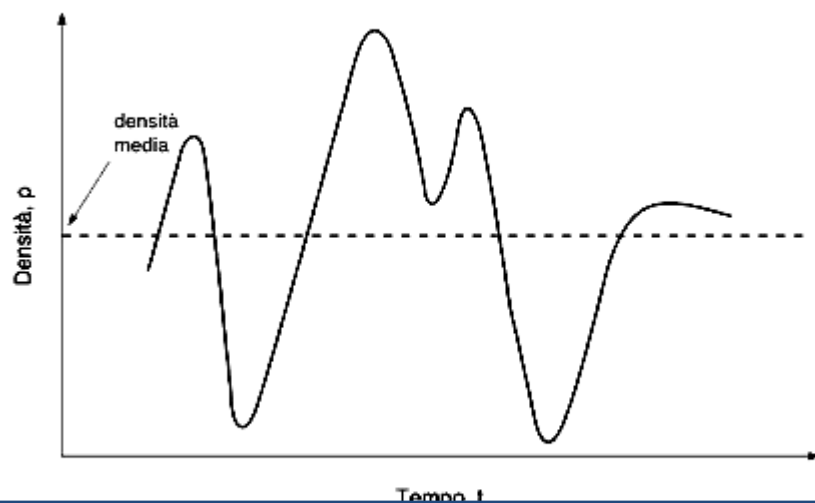


Figura 4.14: Rappresentazione schematica della distribuzione delle cavità in una massa polimerica fluida in due istanti successivi t_1 e t_2

Ciò avviene per effetto delle fluttuazioni di densità del polimero, per cui in ogni elemento di volume la quantità di materiale non è costante nel tempo ma varia tra valori massimi e minimi anche relativamente diversi tra loro (Figura 4.15).



E' evidente allora che, nel fluido, i movimenti traslazionali di tratti di catena delle macromolecole polimeriche possono avvenire a condizione che:

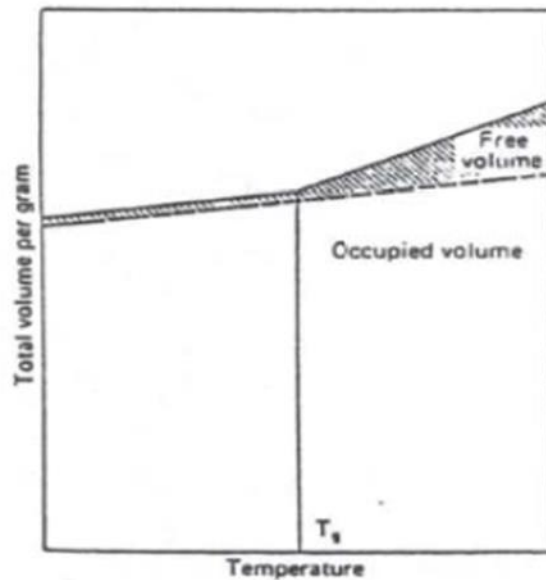
- a) il tratto di catena interessato al movimento abbia l'energia sufficiente per poter effettuare il passaggio ad una posizione contigua a quella occupata inizialmente; il che ad alta temperatura è probabile, in quanto l'energia interna delle unità strutturali costituenti un materiale aumenta al crescere della temperatura;
- b) sia disponibile una notevole quantità di volume libero, il che, ad alta temperatura, è realistico dal momento che il volume totale, e con esso il volume libero, aumenta con il crescere della temperatura;
- c) accanto ai tratti di catena interessati al movimento e dotati della sufficiente energia, si formino vuoti di dimensioni sufficienti per poterli accogliere: ciò è reso possibile dalle fluttuazioni della densità del polimero, che ad alta temperatura sono molto grandi.

E' ovvio che in mancanza di una di queste condizioni ogni evoluzione strutturale è impedita. Al diminuire della temperatura i movimenti traslatori si riducono drasticamente per tre motivi sostanziali:

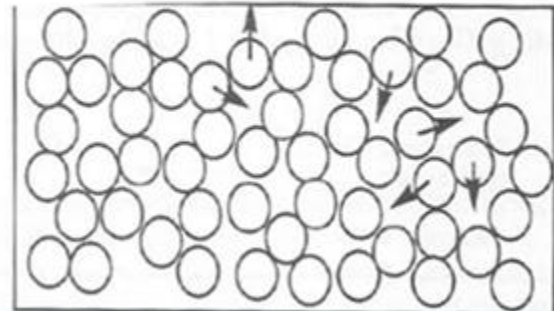
- a) si riduce la probabilità che un tratto di catena abbia l'energia sufficiente per compiere un movimento traslatorio, dal momento che l'energia media di cui una macromolecola è dotata diminuisce al diminuire della temperatura;
- b) si riduce la frazione di volume libero;
- c) si restringono le fluttuazioni di densità, per cui diminuisce la probabilità che, accanto al tratto di catena interessato al movimento, coaguli un vuoto di dimensioni appropriate.



Da $T > T_g$ la diminuzione della temperatura provoca una riduzione del V_f



I segmenti molecolari si muovono nei vuoti



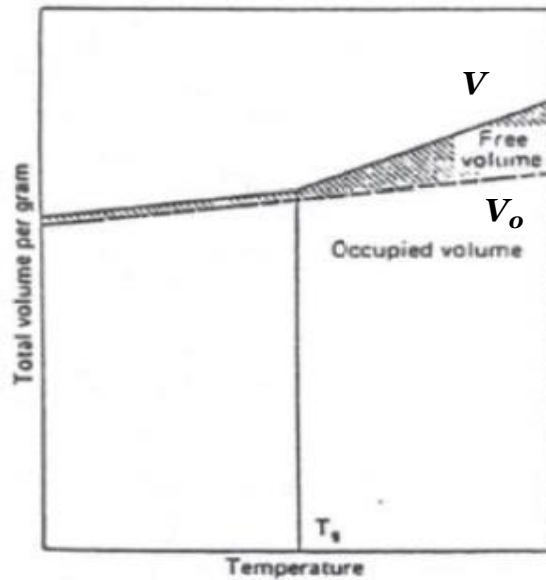
- Andamento del volume totale e del volume occupato in funzione della temperatura

diminuendo la Temperatura

- la probabilità dei movimenti si riduce
- il volume libero diminuisce

alla T_g il V_{libero} assume un valore critico che impedisce i movimenti dei segmenti molecolari

sotto la T_g
la frazione di V_{libero} è costante
consentiti solo movimenti vibrazionali



...pertanto:

La transizione vetrosa è caratterizzata dalla T_g ossia dal congelamento delle catene evidenziabile dal cambiamento di pendenza nella curva dilatometrica V-T

Secondo Flory e Fox la transizione avviene quando il volume libero raggiunge un dato valore critico che rimane costante man mano che la temperatura diminuisce e non permette movimenti molecolari di roto-traslazione

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

$$V = V_0 + V_f$$

Al di sotto della T_g la frazione di volume libero rimane costante; in base all'eq. (7.6) si può pertanto scrivere:

$$\frac{dV^{(g)}}{dT} = \frac{dV_0^{(g)}}{dT} \quad (7.7)$$

in cui l'apice (g) indica che ci si riferisce al materiale vetroso. A temperature superiori alla T_g , la variazione del volume del liquido è da ascrivere sia alla variazione di V_0 che di V_f , e quindi:

$$\frac{dV^{(l)}}{dT} = \frac{dV_0^{(l)}}{dT} + \frac{dV_f^{(l)}}{dT} \quad (7.8)$$

$$\frac{dV^{(l)}}{dT} - \frac{dV^{(g)}}{dT} = \frac{dV_f^{(l)}}{dT} \quad (7.9)$$

In considerazione degli andamenti lineari, al di sopra ed al di sotto della T_g , del volume totale in funzione della temperatura, mostrati in Figura 7.9, si può porre:

$$V^{(l)} = V_g \left[1 + \alpha_T^{(l)} (T - T_g) \right]$$

$$V^{(g)} = V_g \left[1 + \alpha_T^{(g)} (T - T_g) \right]$$

da cui si ottiene:

$$\frac{dV^{(l)}}{dT} = V_g \alpha_T^{(l)} \quad ; \quad \frac{dV^{(g)}}{dT} = V_g \alpha_T^{(g)} \quad (7.10)$$

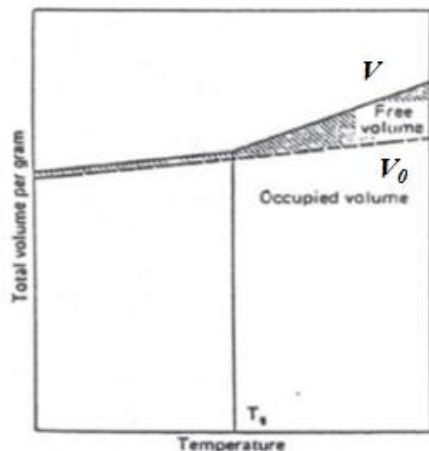
dove V_g è il volume totale alla temperatura di transizione vetrosa e $\alpha_T^{(l)}$ e $\alpha_T^{(g)}$ sono i coefficienti di dilatazione termica, (le pendenze delle rette di Figura 7.9) del liquido e, rispettivamente, del vetro. Introducendo le eq. (7.10) nell'eq. (7.9) e integrando da T_g a temperature superiori si ottiene:

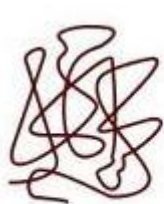
$$V_f = V_{fg} + V_g \Delta \alpha_f (T - T_g) \quad (7.11)$$

dove V_{fg} è il volume libero a T_g e $\Delta \alpha_f = \alpha_T^{(l)} - \alpha_T^{(g)}$ è il coefficiente di dilatazione termica del volume libero che, con buona approssimazione, può essere posto uguale a $5 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ per tutti i materiali polimerici. Dall'eq. (7.11) valida in un intervallo di almeno $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ sopra la T_g , si ha che la frazione f del volume libero è data da:

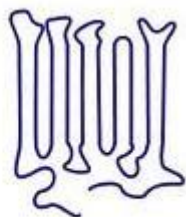
$$f = f_g + \Delta \alpha_f (T - T_g) \quad (7.12)$$

dove f_g è la frazione di volume libero alla T_g . Come già detto, f_g può essere considerata pressoché costante per tutti i materiali, con un valore di 0,025: il volume libero a T_g è un quarantesimo del volume totale.





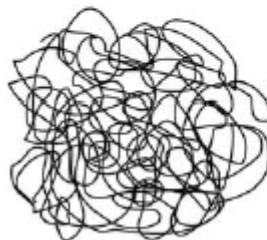
Amorfo



Semi-cristallino

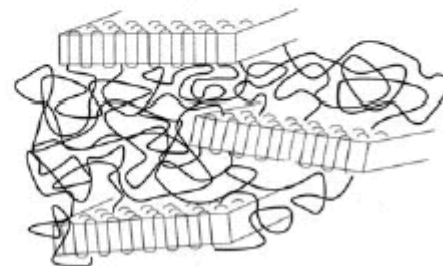
amorfo

catene disposte senza nessun ordinamento regolare



semicristallino

catene disposte secondo un ordine tridimensionale a lungo raggio separate da zone amorphe



Alcuni polimeri altamente cristallini

Polistirene sindiotattico

Nylon

Kevlar

Polichetoni

Alcuni polimeri altamente amorfi

Poli-metilmetacrilato

Polistirene atattico

Policarbonati

Poli-isoprene

Poli-butadiene

“La T_g è forse il parametro più importante che bisogna conoscere prima di poter decidere un' applicazione per un polimero non cristallino”

Eisemberg, “Physycal properties of polymers”, *Am.Chem.Soc.* **1984**