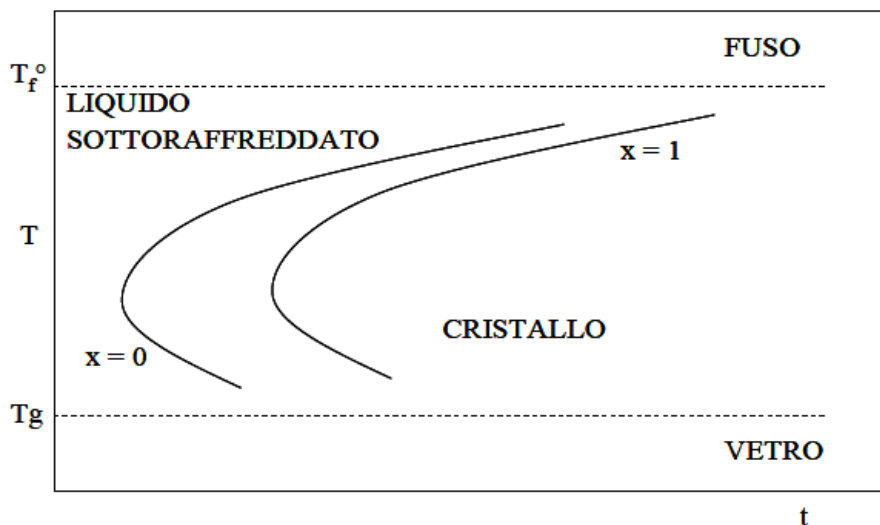


LO STATO VETROSO

Per studiare lo stato fisico del sistema ed introdurre quindi la discussione sullo stato vetroso si può descrivere come esso varia al variare della temperatura.

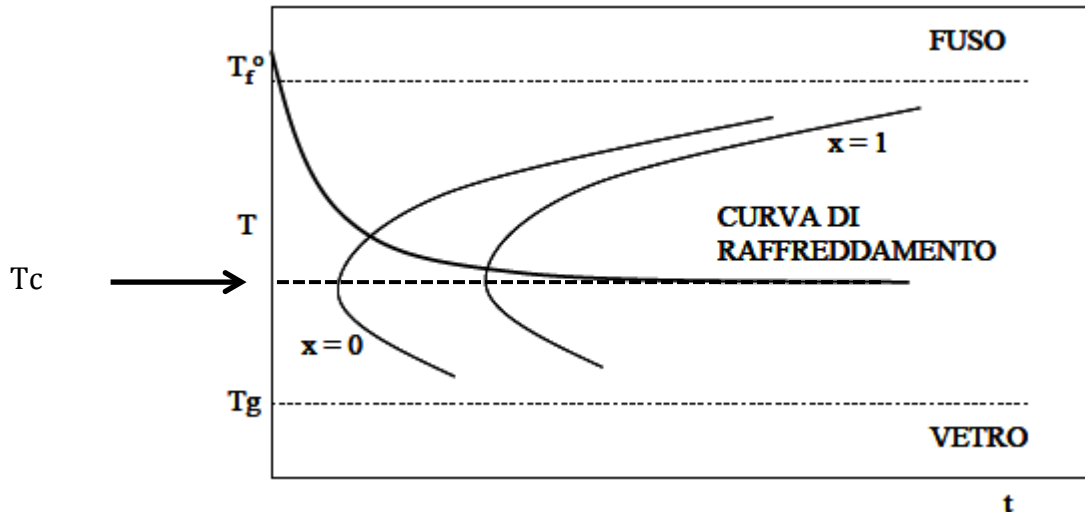
- partendo dal cristallo e riscaldandolo:
aumentano le vibrazioni reticolari, i difetti e il volume specifico. Quando l'energia è sufficientemente alta la fusione avviene **alla temperatura termodinamica di fusione** T_f° .
- partendo invece dal fuso (materiale amorfo) e raffreddandolo:
bisogna prendere in considerazione il parametro tempo
 - Se il polimero è regolare e il processo avviene in un tempo sufficientemente lungo avviene la cristallizzazione.
 - Se il processo avviene rapidamente si possono avere due stati metastabili:
 - Liquido sottoraffreddato: fase liquida che permane al di sotto della T_f° .
 - Vetro: solido amorfo che mantiene il disordine della fase liquida.

#Le transizioni descritte si possono rappresentare tramite un grafico Temperatura Tempo Trasformazione (TTT):



Definito il **grado di cristallinità** (x) come il rapporto tra la massa del materiale in fase cristallina e la massa totale di campione, il processo di cristallizzazione è rappresentato da due curve relative alle condizioni di inizio ($x = 0$) e fine della cristallizzazione (idealmente $x = 1$).

Sul grafico TTT è possibile aggiungere la curva di lavoro che rappresenta il processo di raffreddamento seguito in pratica per realizzare la transizione a partire dal fuso.



Per semplificare la trattazione si può assumere che la velocità di raffreddamento sia costante (la curva di lavoro è una retta).

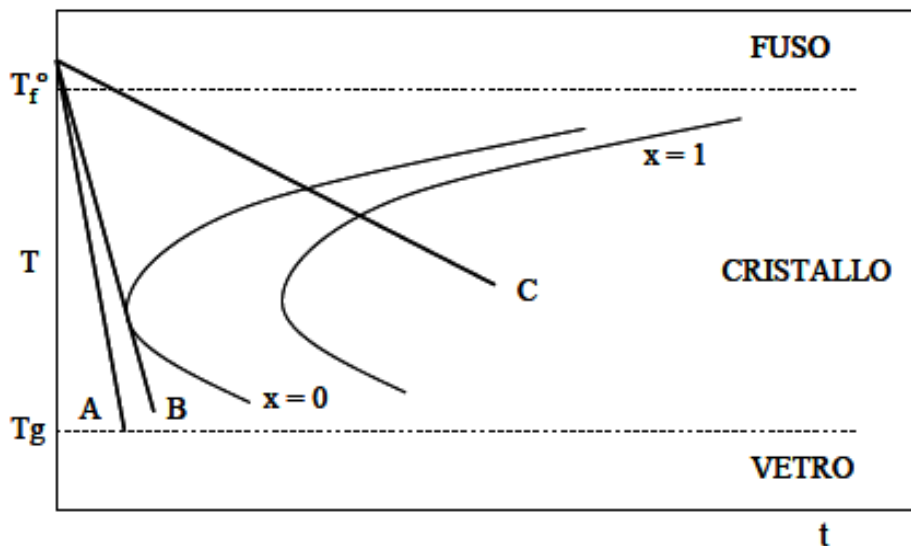
Nel grafico sotto riportato sono rappresentate tre diverse velocità di raffreddamento:

A = velocità di raffreddamento alta

B = velocità critica

C = velocità di raffreddamento bassa

Si osserva che al di sotto della velocità critica non può avvenire il processo di cristallizzazione.



TRANSIZIONE VETROSA

È una transizione di natura cinetica legata alla maggiore o minore facilità di movimenti rotazionali e traslazionali delle macromolecole, dovuta alla diversa struttura di vetro e liquido sottoraffreddato.

- **Liquido sottoraffreddato:** sono permessi movimenti rotazionali e traslazionali.
- **Vetro:** i movimenti degli elementi strutturali sono impediti. È ancora permessa tuttavia una certa mobilità che porta a stati vetrosi con diverse proprietà aspettando tempi lunghi ("INVECCHIAMENTO FISICO")


Una proprietà caratteristica dello stato vetroso è la **viscosità** (η) che ha forma:

$$\eta = k e^{\frac{B}{RT}}$$

dove:

k = costante empirica

B = energia di attivazione dei movimenti strutturali

L'andamento della curva sperimentale è dato dall'equazione di COHEN - TUMBUL 

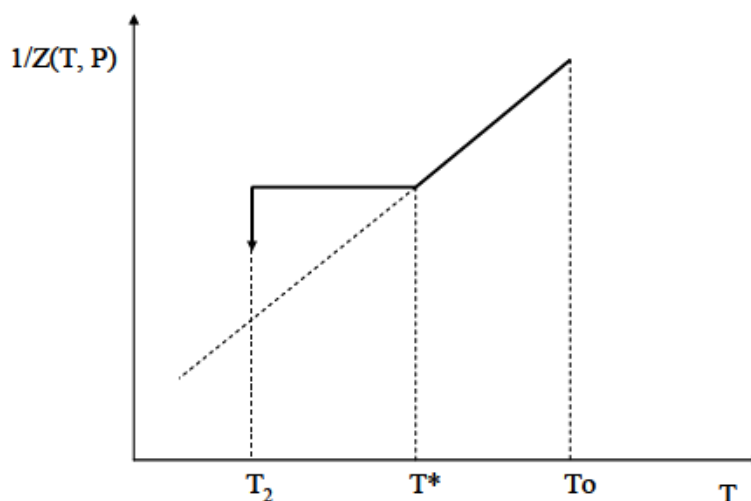
$$\log \eta = A + \frac{B'}{(T - T_{\infty})}$$

dove:

A = ln k.

Se si vuole caratterizzare il sistema in base al grado d'ordine della sua struttura si introduce il **parametro d'ordine Z** (T,P) il quale è maggiore a basse temperature.

Se ne osserva l'andamento con il seguente grafico il quale rappresenta un processo di raffreddamento a pressione costante seguito da un trattamento isoterma.



- $T=T_0$: il sistema polimero è in equilibrio con l'ambiente esterno.
- $T_0 \rightarrow T^*$: la struttura evolve mantenendosi in equilibrio con l'esterno fino alla temperatura critica al punto T^* ($T^*=T_g$).

- $T^* \rightarrow T_2$: il sistema non può adeguarsi alle condizioni esterne.
- $T_2 = \text{costante}$: il sistema evolve verso il valore di equilibrio di $Z(T, P)$.

Siccome il vetro non è uno stato di equilibrio termodinamico, esso non ha condizioni termodinamiche ben definite. Il valore di T_g dipende infatti dalla cinetica del sistema andando ad aumentare all'aumentare della velocità di raffreddamento.

DETERMINAZIONE DELLA TRANSIZIONE VETROSA

Può essere determinata a partire da misure di:


- VOLUME SPECIFICO
- CONTENUTO ENTALPICO
- MODULO ELASTICO

Volume specifico e contenuto entalpico sono correlati alla struttura intermolecolare e alle sue variazioni con la temperatura.

DATI SPERIMENTALI

Si definisce il coefficiente di espansione:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Esso subisce una brusca variazione nel valore numerico alla T_g . 

Siccome le misure sperimentali si effettuano per via calorimetrica ed è più comodo operare a pressione costante, si definisce il calore specifico a pressione costante C_p :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Esso si misura tramite il calorimetro differenziale a scansione.

MODULO ELASTICO: descrive la tendenza di un oggetto a deformarsi elasticamente quando si applica una forza.

Il **MODULO DI YOUNG (E)** è il modulo di elasticità longitudinale e si definisce come:

$E = \text{forza} / \text{deformazione}$

Di conseguenza un materiale molto rigido che si deforma poco avrà un modulo di Young molto alto.

PARAMETRI CHE INFLUENZANO IL VALORE NUMERICO DELLA TRANSIZIONE VETROSA

I parametri si dividono in due classi:

- PARAMETRI INTERNI (dovuti alla natura macromolecolare) che sono:
 1. FLESSIBILITA' DELLA CATENA MACROMOLECOLARE: viene migliorata dall'inserimento di:
 - monomeri rigidi
 - sostituenti laterali rigidi e stericamente ingombrati
 2. FORZE DI INTERAZIONE TRA LE UNITA' MOLECOLARI: forze forti di coesione (dovute ad esempio a legami a idrogeno o gruppi polari) fanno aumentare la Tg.
- PARAMETRI ESTERNI (controllabili) che sono:
 1. MASSA MOLECOLARE: la dipendenza di Tg da essa è data dall'equazione di FLORY – FOX. La massa molecolare inizialmente aumenta rapidamente con la massa per poi rallentare la velocità di crescita fino a un valore costante
 2. INTRODUZIONE DI UNITA' CON FUNZIONALITA' > 2:
 - catene non lineari: a parità di peso Tg diminuisce all'aumentare delle ramificazioni
 - reticolazione: determina un aumento di Tg
 3. PARZIALE CRISTALLINITA': all'aumentare del suo grado aumenta Tg (aumentano i vincoli fisici al movimento)
 4. EFFETTO DI PLASTIFICAZIONE: aggiungendo un prodotto detto "plastificante" dotato di Tg minore si abbassa la Tg del polimero per renderlo più modificabile.