

Corso di Laurea in Chimica

Chimica delle macromolecole
prof. Roberto Rizzo

Stato cristallino

Luca Buiatti e Axel Di Bert

L'elemento che caratterizza lo stato cristallino perfetto è l'esistenza di un ordine tridimensionale a lunga distanza degli elementi strutturali che costituiscono il composto, con la ripetizione regolare lungo i tre assi spaziali di un parallelepipedo che prende il nome di cella elementare.

È noto che le singole macromolecole non sono incluse in una sola cella elementare bensì ne attraversano diverse lungo la direzione del loro asse, diversamente da quanto accade per le molecole di piccole dimensioni.

Questo è stato osservato inizialmente da Meyer, Mark e Misch tra il 1929 e il 1937 quando hanno risolto la struttura cristallina della cellulosa a partire dagli spettri di diffrazione, scoprendo che la sua cella elementare non contiene l'intera macromolecola bensì solamente due segmenti della stessa appartenenti a molecole diverse e costituiti dal cellobiosio.

Si può quindi concludere che la cella elementare nel polimero della cellulosa è un dimerico (omopolimero) costituito da due molecole di glucosio unite da un legame β -1,4-glicosidico, come mostrato in Figura 1:

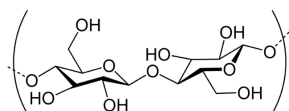


Figura 1: Monomeri di glucosio uniti a formare il cellobiosio.

In Figura 2 è possibile osservare che le unità monomeriche di glucosio sono tutte ruotate di 180° l'una rispetto all'altra e traslate lungo l'asse della macromolecola che si sviluppa lungo una direzione cristallografica ben precisa (asse di rototraslazione 2_1). Queste unità ripetitive di elementi strutturali lungo l'asse della catena sono rappresentabili nel complesso mediante un'elica che in questo caso è binaria.

La conformazione che assumono le macromolecole non è raggomitolata come nello stato fuso o in soluzione ma è sviluppata lungo una direzione precisa che convenzionalmente corrisponde a quella dell'asse c della cella elementare.

La cristallizzazione di una macromolecola può avvenire solamente se è presente una certa regolarità conformazionale che renda possibile l'esistenza di un periodo di ripetizione della cella cristallina. Inoltre, è necessario che vi sia una

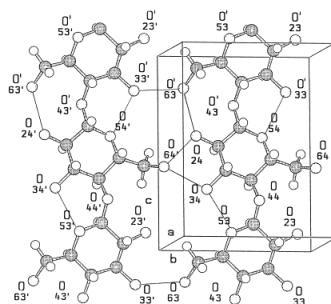


Figura 2: Struttura della cellulosa con evidenziata la cella elementare.

regolarità costituzionale e configurazionale all'interno della singola macromolecola, la cui mancanza preclude ogni possibilità di cristallizzazione.

Un altro aspetto da tenere in considerazione è la variazione del contributo entropico durante la cristallizzazione: **l'entropia non deve diminuire drasticamente in quanto si potrebbe avere una situazione di instabilità in cui l'energia libera di Gibbs è inferiore a zero.**

Un polimero ha una conformazione regolare se le unità di ripetizione sono tutte uguali tra loro e hanno un concatenamento invariante. Ad esempio, per i polimeri di addizione con unità di ripetizione asimmetriche, si ha una conformazione regolare in presenza di un concatenamento del tipo testa-coda che è quello maggiormente probabile. Per quanto riguarda la conformazione regolare, un esempio è l'elica ternaria del polipropilene isotattico che può formarsi solamente se la molecola ha una costituzione testa-coda e una conformazione isotattica.

Il passaggio dalla conformazione raggomitolata tipica di un liquido sottoraffreddato alla conformazione a elica regolare prende il nome di spiralizzazione.

Il processo di spiralizzazione di una molecola non è regolare in quanto avviene a caso lungo tutta la catena e non a partire da un estremo della stessa. Inoltre, il numero e la lunghezza delle eliche aumenta con il tempo fino a completa spiralizzazione.

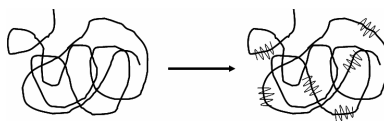


Figura 3: Schema generale di un processo di spiralizzazione.

Come già accennato in precedenza, è necessario che i diversi tratti spiralizzati si succedano in modo ordinato. Tuttavia, quando due eliche si incontrano non è detto che la sequenza delle conformazioni dei legami della catena nel punto di giunzione sia quella desiderata. A questo si aggiunge il fatto che le eliche sono delle unità chirali e quindi si può avere una spiralizzazione in senso orario (destrogira) o antiorario (levogira).

Questo rappresenta un ulteriore problema nella cristallizzazione di un polimero: infatti, molto spesso si avranno delle porzioni di macromolecola cristallizzati in modo diverso.

Durante la formazione di un cristallo, le macromolecole di un qualsiasi polimero si impaccano nel modo più efficiente possibile così da minimizzare lo spazio occupato e massimizzare le interazioni: le catene, nella conformazione a elica o zig-zag planare, si devono avvicinare tra loro a distanze intermolecolari dello stesso ordine di grandezza (cioè a distanza di van der Waals) di quelle che si riscontrano nei composti a basso peso molecolare.

Nel caso più comune in cui la catena abbia un ingombro pressoché cilindrico, si ha un impaccamento di tipo esagonale compatto con numero di coordinazione 6. Invece, nel caso di eliche più complicate (ad esempio in presenza di catene laterali che si ripetono), l'impaccamento migliore si ha quando l'elica centrale ha una spiralizzazione opposta rispetto a quelle esterne.

La forma macroscopica dei cristalli (morfologia) dipende dalle condizioni in cui è avvenuta la cristallizzazione: per raffreddamento da fuso, per riscaldamento di un vetro, per raffreddamento di soluzione diluita o per evaporazione di solvente.

Effettuando una cristallizzazione mediante raffreddamento di soluzioni diluite si evita la compenetrazione delle macromolecole e si ottengono cristalli singoli con architettura lamellare aventi uno spessore di poche centinaia di ångström, come visibile in Figura 4:



Figura 4: Cristalli a lamella singola ottenuti per autonucleazione di una soluzione diluita di polietilene.

Un cristallo può essere suddiviso in una zona centrale ordinata in cui le eliche sono impaccate regolarmente (zona cristallina) e da due zone esterne disordinate (zone amorfe) che permettono alla catena di ripiegarsi.

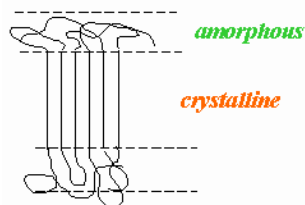


Figura 5: Suddivisione di un cristallo nella zona amorfa e in quella cristallina.

Quando si effettua una cristallizzazione da fuso, si ha una maggiore compenetrazione delle macromolecole e si ottengono degli elementi a forma sferoidale che caratterizzano la morfologia del cristallo chiamati sferuliti.

Gli sferuliti sono costituiti da aggregati tridimensionali di unità cristalline disposte radialmente che prendono il nome di fibrille, come visibile in Figura 6, le quali non sono altro che delle lamelle disposte radialmente.

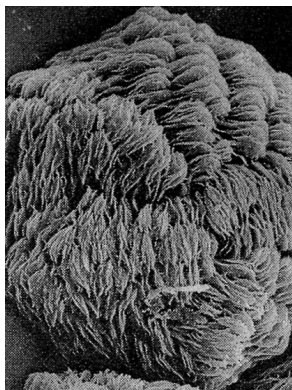


Figura 6: Microfotografia di sferuliti di polistirene isotattico.

Sperimentalmente si osserva che le lamelle che costituiscono gli sferuliti sono collegate tra loro da tratti di catena che hanno origine da una zona cristallina, attraversano una zona amorfa e si legano alla zona cristallina adiacente, agendo come una sorta di collante che evita la separazione tra le due diverse tipologie di zone, con notevoli vantaggi tecnologici. Le molecole responsabili di questi legami intercristallini prendono il nome di *tie molecules*.

Dalla cristallizzazione di polimeri da fuso si ottiene un materiale parzialmente cristallino con la presenza di polimero amorfo tra i cristalli.

Il grado di cristallinità è il rapporto percentuale tra la quantità di materiale che si trova allo stato cristallino rispetto al totale e può assumere valori compresi tra il 20 e il 60%. Sotto alcune approssimazioni, può essere espresso operativamente dall'equazione:

$$x = \frac{P_c}{P}$$

dove x è il grado di cristallinità, P_c è il contributo della parte cristallina e P il valore globale della grandezza misurata.

I metodi maggiormente utilizzati per determinare il grado di cristallinità sono la densimetria, la diffrattometria a raggi X e la calorimetria.

La densimetria è una tecnica semplice ed economica che basa la determinazione del grado di cristallinità sul volume delle diverse fasi e, di conseguenza, sulle loro densità:

$$x = \frac{v_a - v}{v_a - v_c} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_c)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

I valori del volume o della densità della fase cristallina possono essere ricavati a partire dalla struttura del polimero mentre quelli della fase amorfa sono ottenibili con maggiore difficoltà e minore precisione estrapolandoli a partire dai dati raccolti a varie temperature nello stato fuso.

Registando uno spettro di diffrazione di raggi X di un polimero semicristallino si ottengono dei picchi netti dovuti alla fase cristallina assieme a numerosi picchi a bassa intensità dovuti alla fase amorfa.

La determinazione del grado di cristallinità per via diffrattometrica può avvenire utilizzando due tipologie di tecniche:

- a *standard* interno, basate sull'ipotesi che l'intensità della diffrazione della zona cristallina e di quella amorfa sia quantitativamente la stessa (rispetto all'unità di massa) e che quindi si possa affermare che:

$$x = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

dove I_c e I_a sono le intensità di diffrazione rispettivamente del cristallo e dell'amorfo ottenute per integrazione dello spettro.

- a *standard* esterno, basate sul confronto delle intensità dello spettro di diffrazione del campione con lo spettro di uno *standard*. Nel caso in cui il polimero possa essere ottenuto allo stato perfettamente amorfo, si confronta l'intensità I_a del massimo dello spettro diffuso del campione con la grandezza I_a° del polimero amorfo. Il grado di cristallinità è dato da:

$$1 - x = \frac{I_a}{I_a^\circ}$$

Questa tecnica è soggetta a diverse fonti di errore dovute al fatto che le imperfezioni reticolari della fase cristallina apportano un contributo alla diffrazione continua della fase amorfa e che dimensioni dei cristalli troppo piccole possono far risultare una componente amorfa molto maggiore rispetto a quella reale.

La calorimetria permette di determinare il grado di cristallinità entalpico, basato sull'additività dell'entalpia delle fasi cristallina e amorfa:

$$x = \frac{H_a - H}{H_a - H_c}$$

dove H è l'entalpia specifica del campione, H_a è l'entalpia specifica del polimero completamente amorfo e H_c è l'entalpia specifica del cristallo perfetto (privo di difetti cristallografici, con catene non ripiegato e massa molecolare infinita).

La determinazione dell'entalpia alle varie temperatura viene effettuata attraverso la misura del calore specifico a pressione costante utilizzando tecniche di calorimetria differenziale che permettono di ottenere facilmente i valori dei calori di fusione (cioè le differenze $H_a - H$ alle temperature di fusione) per il campione ma non per il polimero cristallino, i cui valori devono essere ottenuti a partire da misure diffrattometriche.

Il passaggio dallo stato fuso allo stato perfettamente cristallino comporta sia una diminuzione dell'entalpia, in quanto le distanze tra gli elementi strutturali sono inferiori nel cristallo rispetto a quelle nel fuso ed è presente anche un numero maggiore di interazioni, che una diminuzione dell'entropia perché si ha un aumento dell'ordine.

Alla temperatura per cui la variazione di energia libera di Gibbs è nulla:

$$\Delta G = \Delta H - T_f^\circ \Delta S = 0$$

si ha che cristallo e fuso coesistono in equilibrio mentre al di sotto di tale temperatura T_f° avviene la cristallizzazione spontanea e al di sopra lo stato maggiormente stabile dal punto di vista termodinamico è quello fuso.

Nella realtà, la cristallizzazione non è mai perfetta ed è presente una certa quantità di materiale disordinato e i cristalli hanno dimensioni variabili. Questo comporta l'instaurazione di interfacce solido-liquido a cui può essere associato un contributo di superficie all'energia libera di Gibbs tanto maggiore quanto più piccole sono le dimensioni del cristallo.

Come conseguenza, si ha che l'equilibrio tra cristallo reale e fuso non si realizza alla temperatura T_f° (valida per un cristallo perfetto di dimensioni infinite) bensì a una temperatura inferiore T_f .

La fusione di un polimero cristallino avviene in un ampio intervallo di temperature molto inferiori a T_f° a causa dei disordini reticolari e delle dimensioni dei cristalli. Il processo di fusione non è quindi una transizione del primo ordine in quanto i cristalli che fondono a temperature inferiori a T_f danno origine a un fuso sottoraffreddato che può cristallizzare sotto forma di cristalli di dimensioni maggiori che a temperature più elevate rifondono e cristallizzano nuovamente.

Quando la temperatura è sufficientemente elevata, il polimero fonde definitivamente perché non ha più tempo di ricristallizzare in quanto la velocità di cristallizzazione diventa molto bassa.

Nel termogramma compare un endoterma che non corrisponde né alla fusione dei cristalli reali né alla fusione termodinamica che quindi non può essere determinata sperimentalmente.