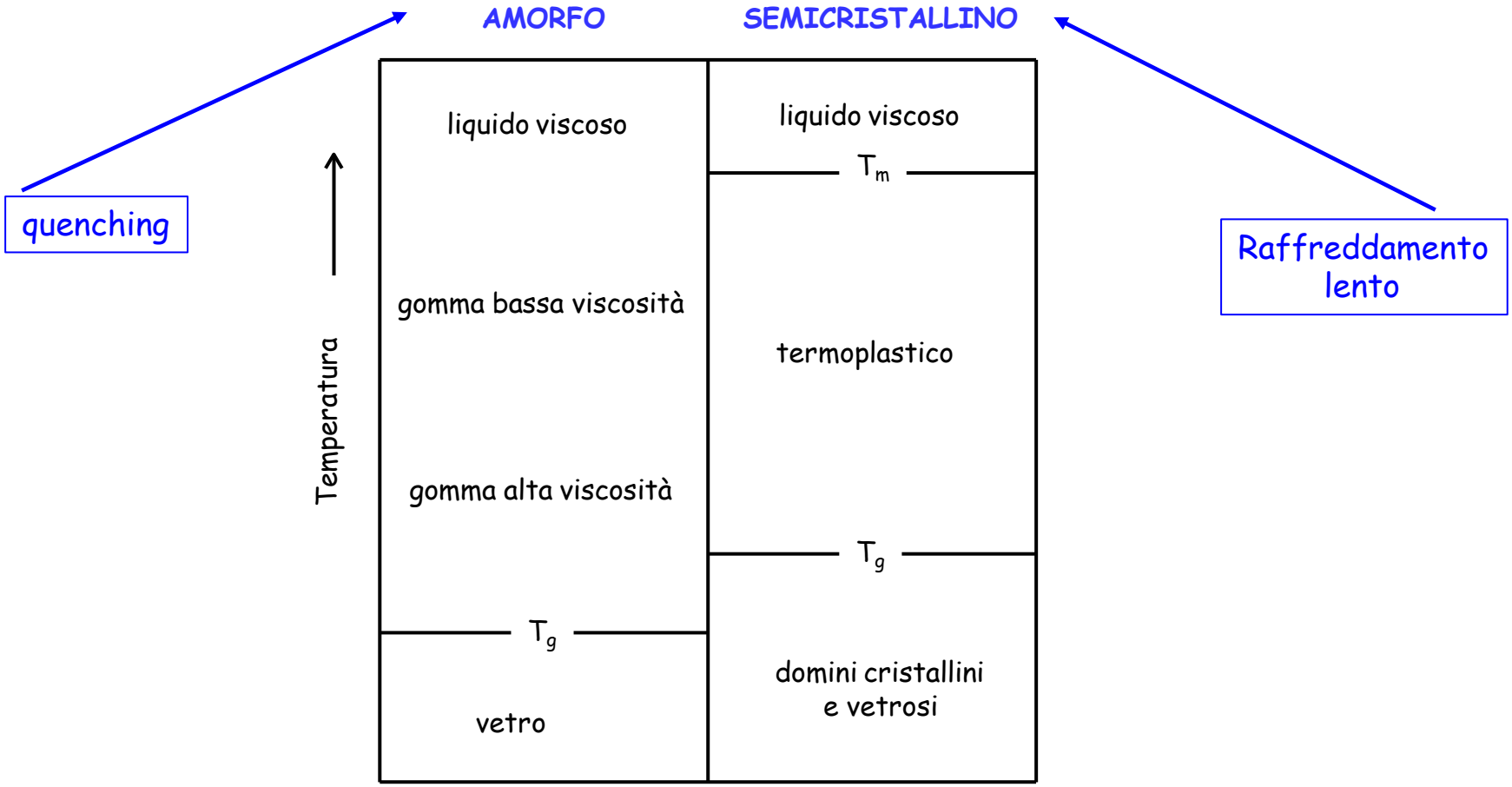
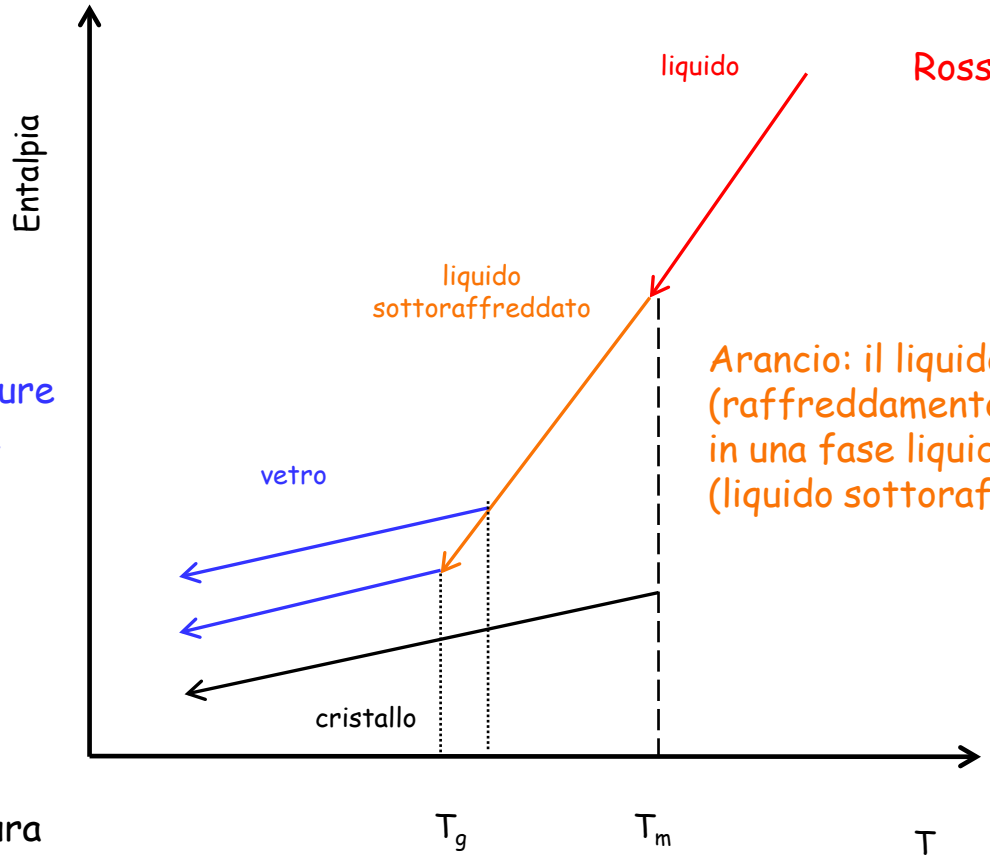
Polimeri amorfi e semicristallini

Confronto tra il comportamento termico di uno stesso polimero amorfo o semicristallino



Stato amorfo



Rosso: fase liquida

Blu: Diverse fasi vetrose, si generano alle temperature di transizione vetrosa Tg, dipendenti dalla velocità di raffreddamento

Arancio: il liquido, in particolari condizioni (raffreddamento veloce) può mantenersi in una fase liquida metastabile (liquido sottoraffreddato)

Nero: fase cristallina, si genera alla temperatura di fusione Tm

α = dilatazione termica

C_P = calore specifico a P=cost.

χ = compressibilità isoterma

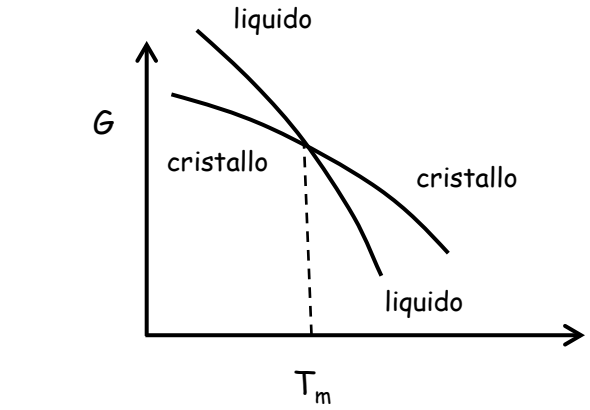
$$\left[\frac{\partial G}{\partial T}\right]_P = -S$$

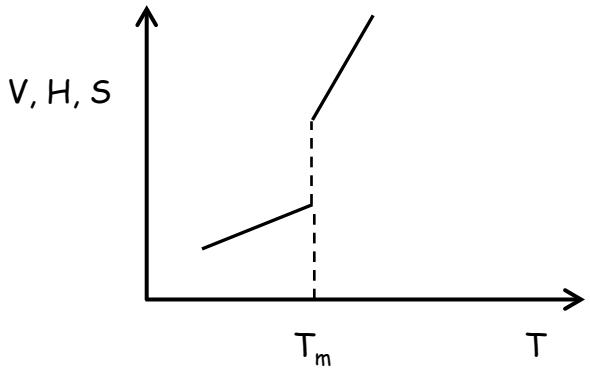
$$\left[\frac{\partial \left(G/T\right)}{\partial \left(1/T\right)}\right]_P = H \qquad \left[\frac{\partial H}{\partial T}\right]_P = C_P$$

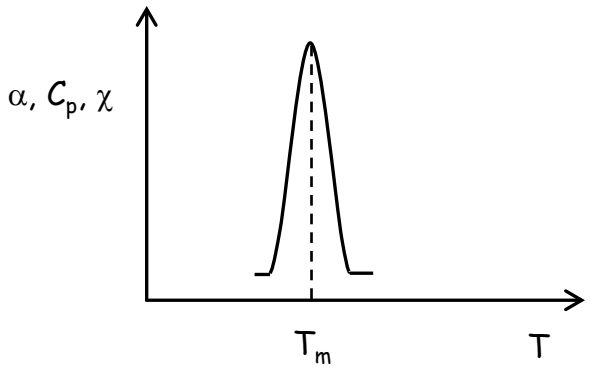
$$\left[\frac{\partial G}{\partial P}\right]_T = V \qquad \left[\frac{\partial V}{\partial P}\right]_T = -\chi V$$

$$\left[\frac{\partial V}{\partial T}\right]_P = \alpha V$$

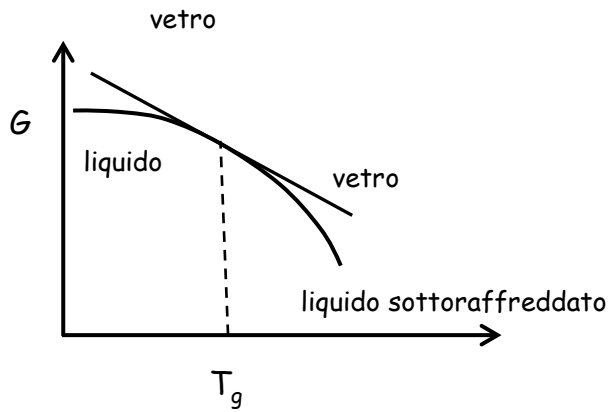
Materiale cristallizzabile

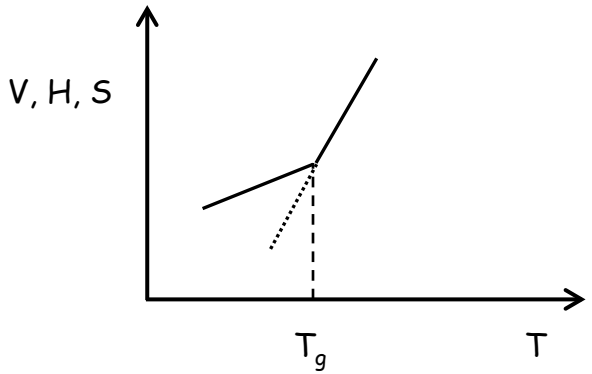


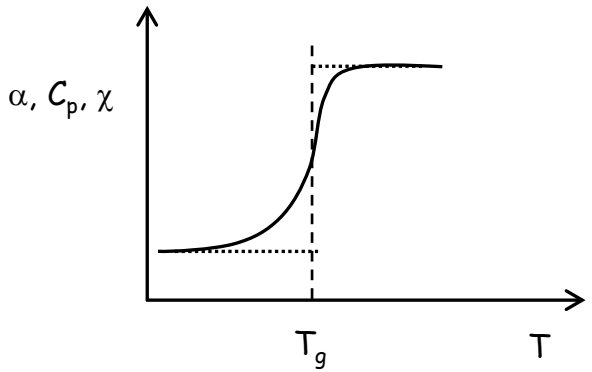




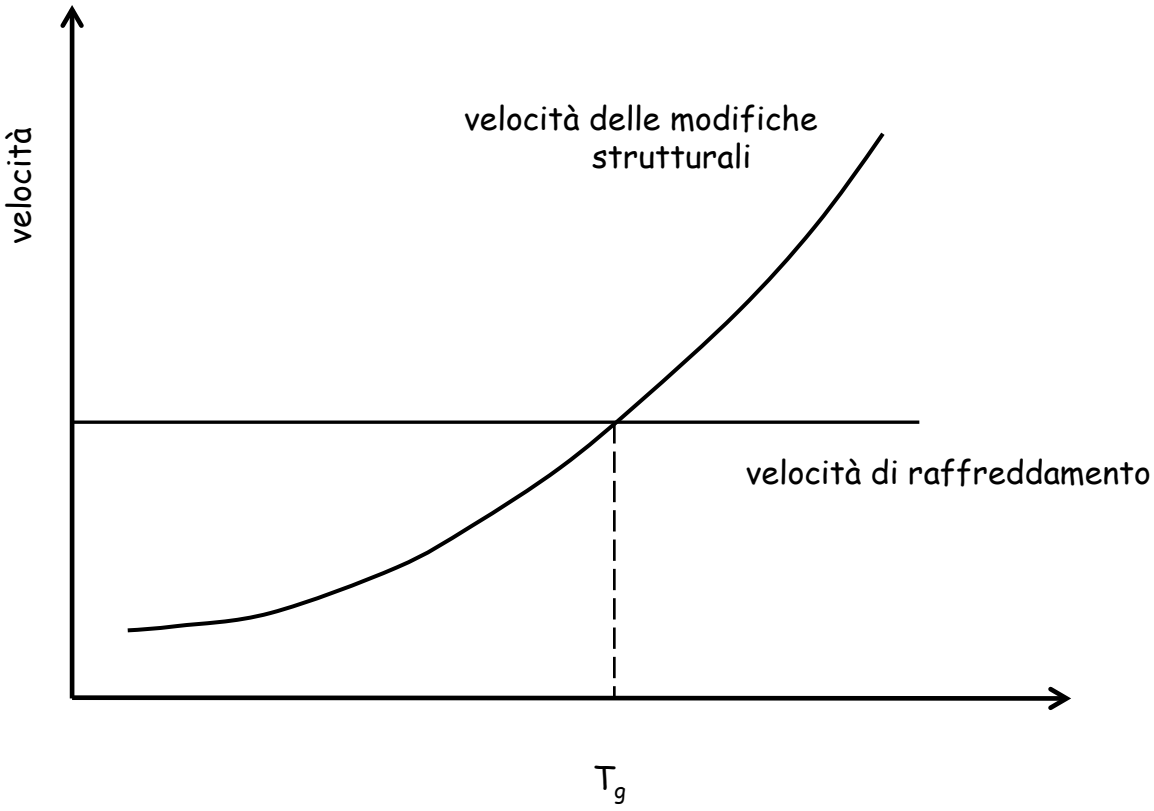
Materiale non-cristallizzabile

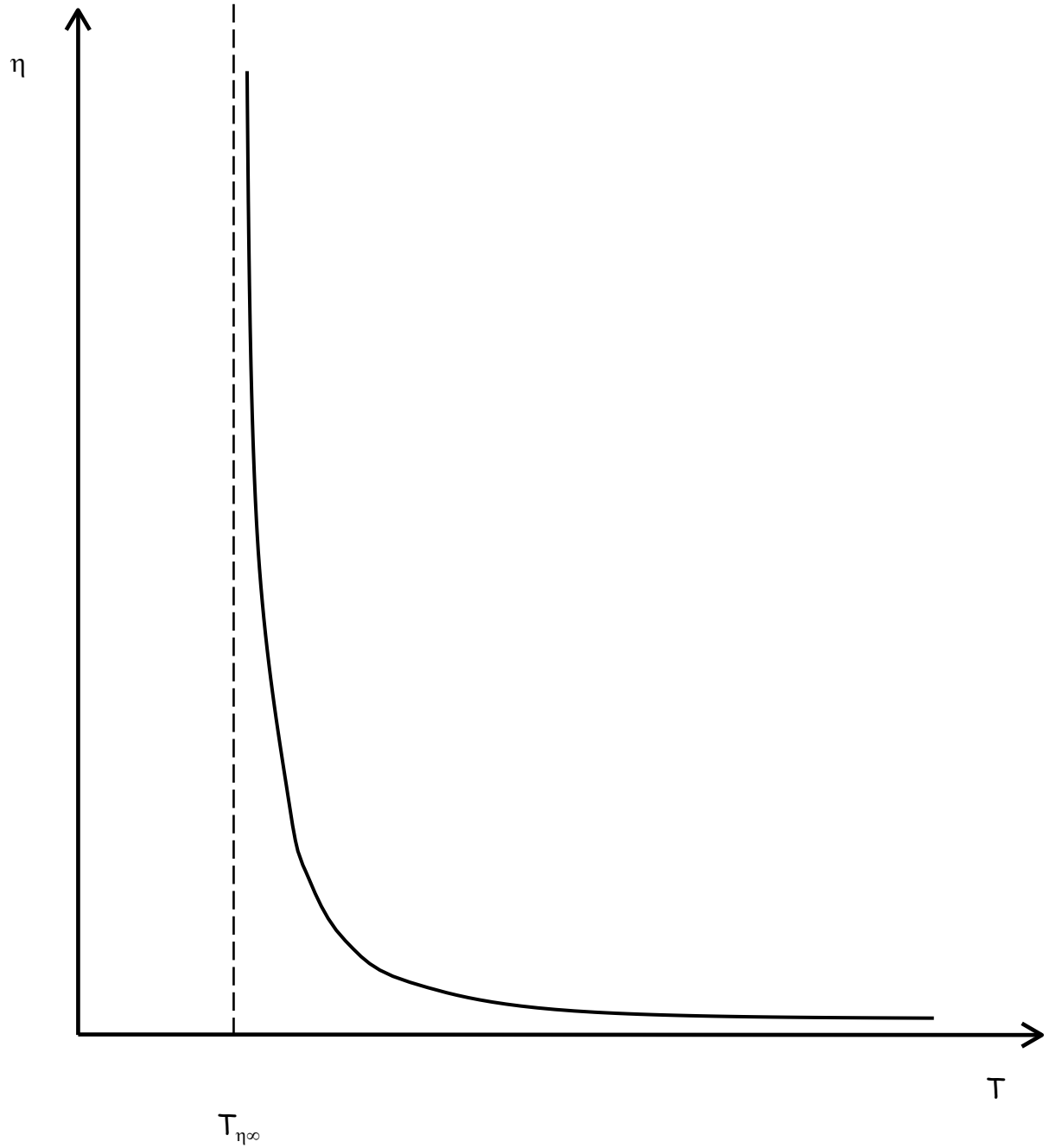






La transizione vetrosa è un fenomeno cinetico




η
T
$T_{\eta\infty}$

Equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF)

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{c_1^0 (T - T_g)}{c_2^0 + T - T_g}$$

in cui c_1^0 e $c_1{}^0$ sono *costanti universali*, indipendenti dalla natura del materiale

($c_1^0 = 17.44$, $c_2^0 = 51.6\ ^\circ C$)

T_g è influenzata da parametri interni ed esterni

Parametri interni sono di tipo molecolare

Parametri esterni (controllabili)

Polimero	T_g (°C)
Polidimetilsilossano	-130
Polietilene	-90
Polibutadiene	-85
Poliisobutilene	-75
Gomma naturale	-70
Policloroprene	-50
Polivinilidencloruro	-40
Polipropilene	-20
Polimetilacrilato	10
Polivinilacetato	30
Polietilentereftalato	80
Polivinilcloruro	80
Polivinil alcool	85
Polistirene	100
Polimetilmetacrilato	105
Poliacrilonitrile	105
Policarbonato	150
Polivinilpirrolidone	175
Poliacenaftalene	265

T_g è influenzata da parametri interni ed esterni

Parametri interni (di tipo molecolare)

- flessibilità della catena: > flessibilità $\Rightarrow$ < T_g
- gruppi laterali: > ingombro $\Rightarrow$ > T_g

se flessibili (catene alifatiche) $\Rightarrow$ < T_g

- doppi legami lungo la catena $\Rightarrow$ < T_g
- gruppi polari (-Cl, -OH, CN) $\Rightarrow$ > T_g
- simmetria molecolare: > simmetria $\Rightarrow$ < T_g

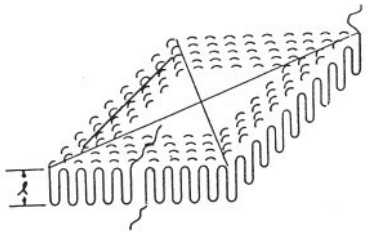
$T_g = T^0_m/2$ per molecole simmetriche (in Kelvin)

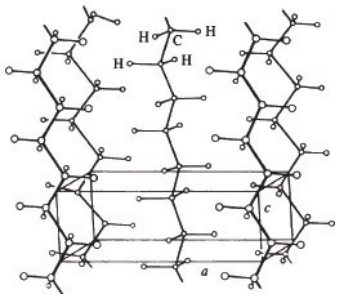
$T_g = 2T^0_m/3$ per molecole asimmetriche

Parametri esterni (controllabili)

- massa molecolare: > massa $\Rightarrow$ > T_g (fino a 30000)
- cristallinità: > cristallinità $\Rightarrow$ > T_g
- reticolazione: > reticolazione $\Rightarrow$ > T_g
- plastificanti: > % $\Rightarrow$ < T_g
- copolimerizzazione

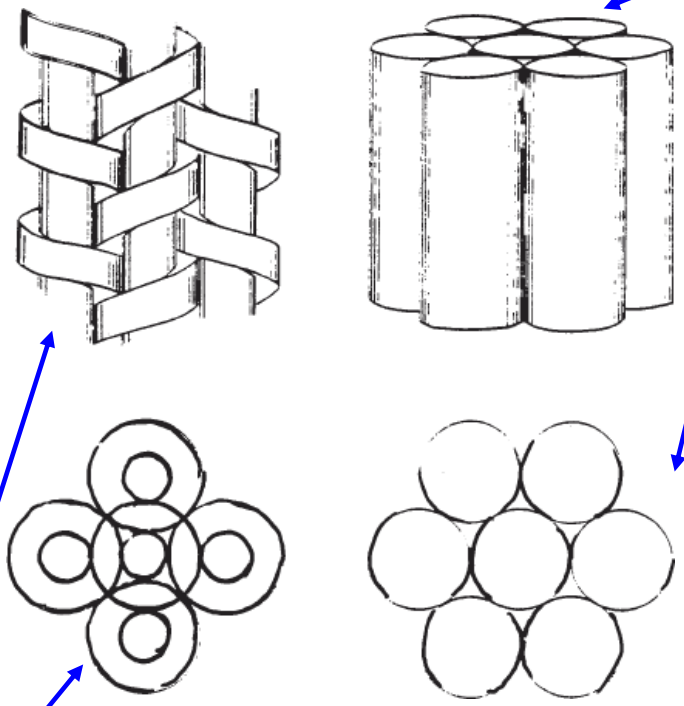
Stato cristallino





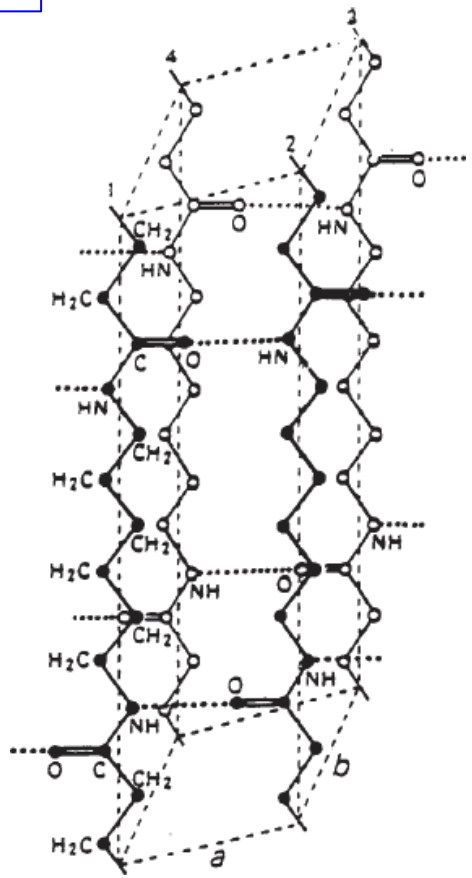
Modelli di impacchettamento compatto in polimeri

numero di coordinazione 6

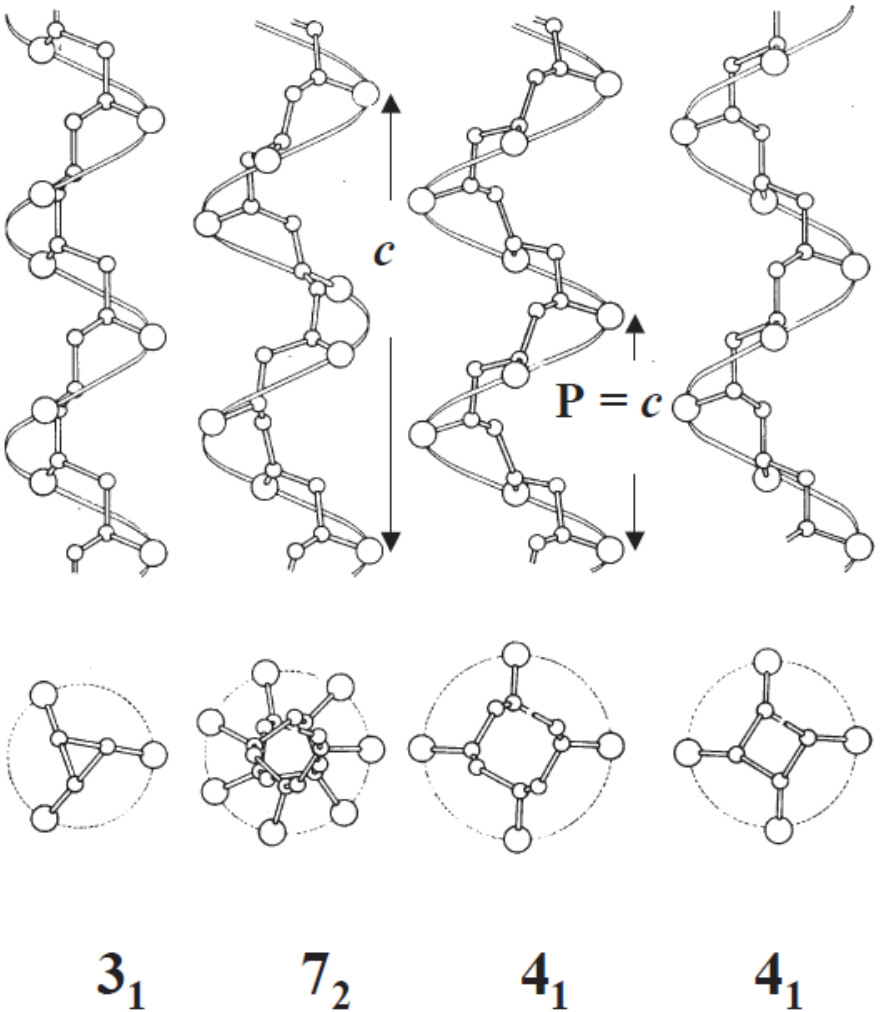


numero di coordinazione 4

Ponti idrogeno in polimeri con gruppi polari

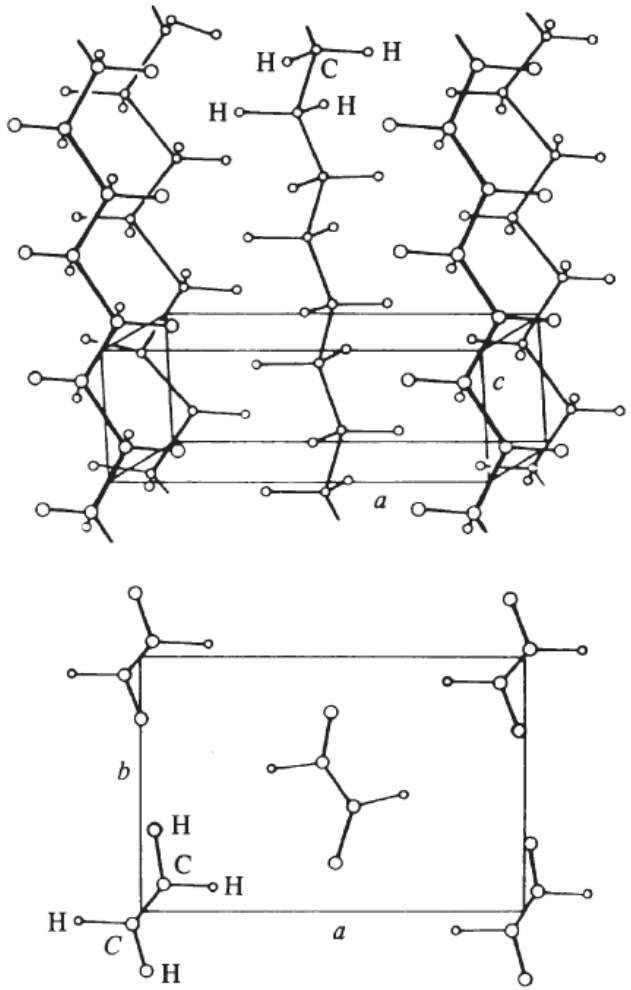


Le macromolecole polimeriche hanno un periodo di ripetizione **c** e presentano spesso conformazioni elicoidali (operatori elicoidali m_n)



Descrizione della struttura del cristallo

Cristallo ortorombico di polietilene:
-conformazione delle catene: zig-zag planare
-2 catene per cella, per un totale di 8 unità CH2

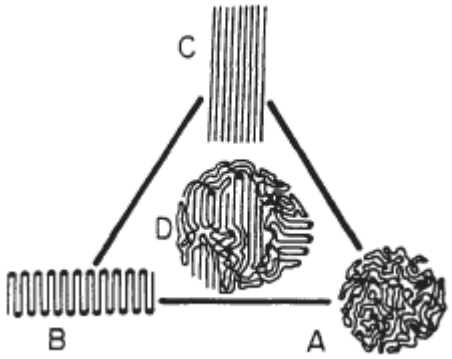


Struttura cristallina del polietilene
(da C.W. Bunn, 1939)

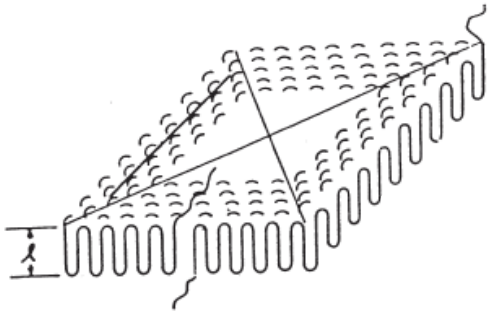
Morfologia di materiali polimerici semicristallini: organizzazione dei domini cristallini

A: amorfo
B: cristallino (chain folding)
C: cristallino (chain extended)

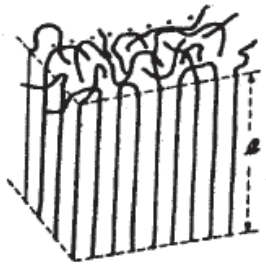
D: materiale semicristallino



Modello lamellare (Chain Folding)
Keller, Geil (1960)



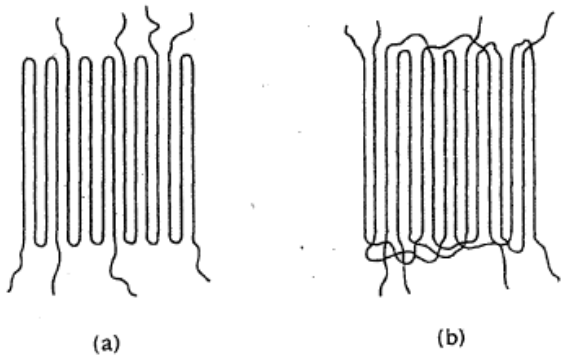
Rientro adiacente



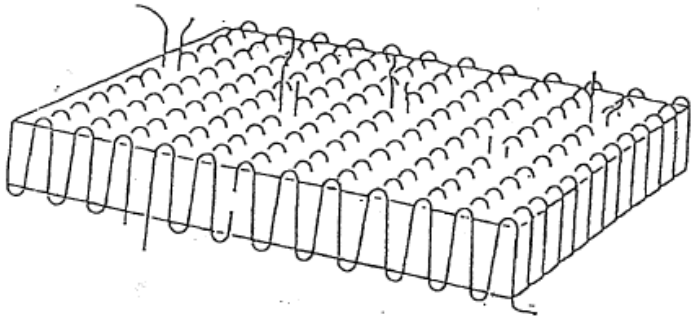
Rientro casuale

Modello a micelle frangiate (Fringed Micellae)
Bunn (1949)

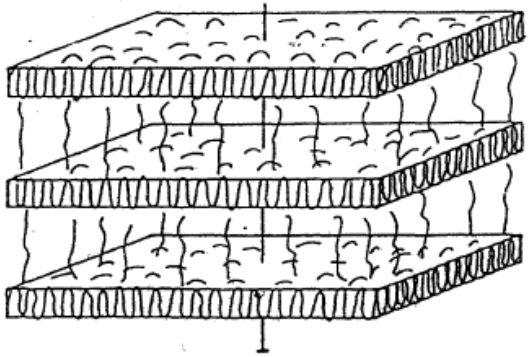
Modello lamellare (Chain Folding)



Chain folding adiacente (a) e non adiacente (b)



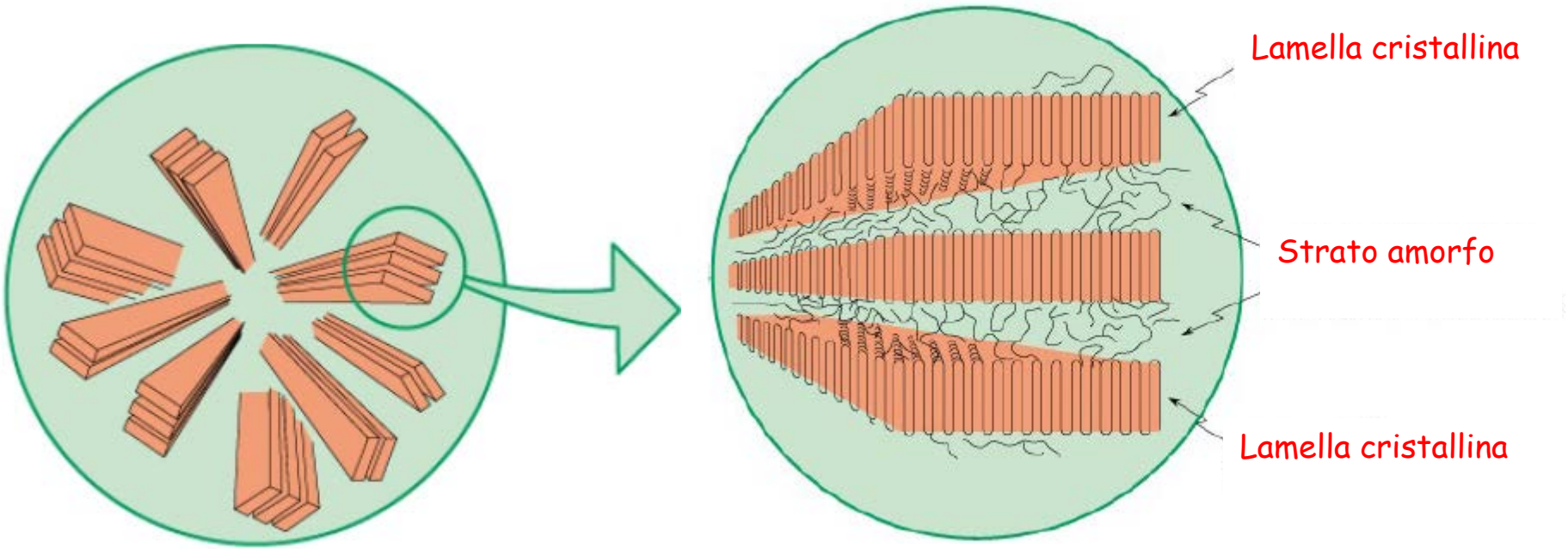
Lamella



Catasta lamellare

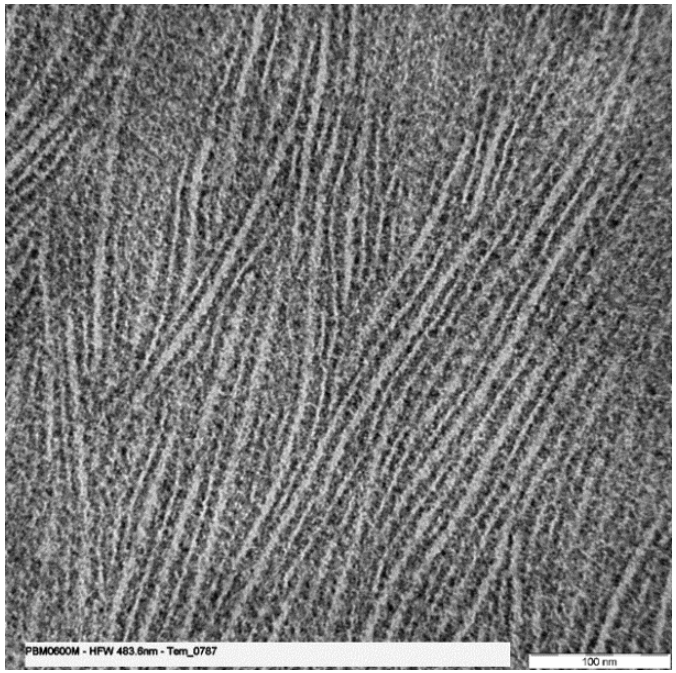
Sferulita

Catasta lamellare



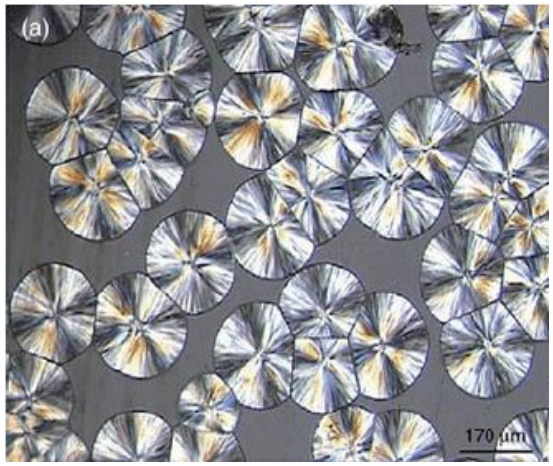
Morfologia lamellare

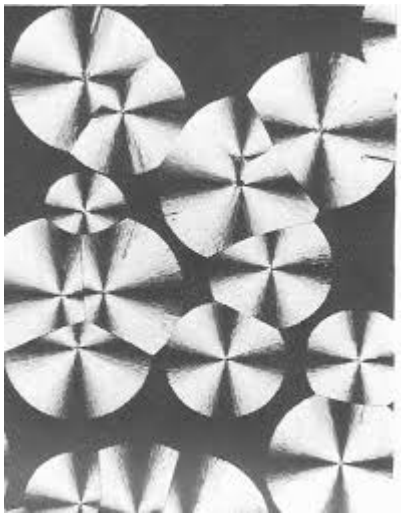
HDPE

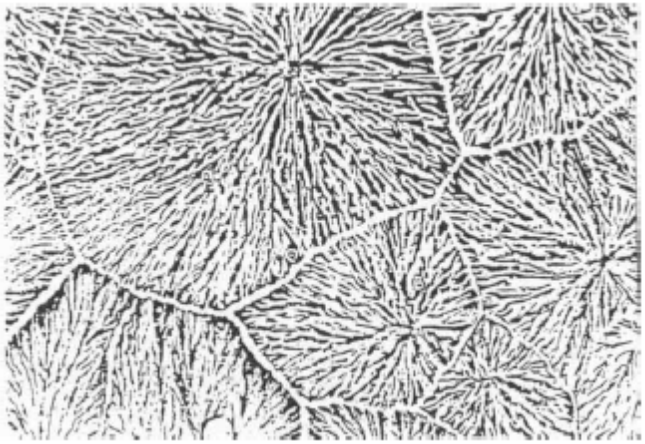


Copolimero di i-PB

Morfologia sferulitica

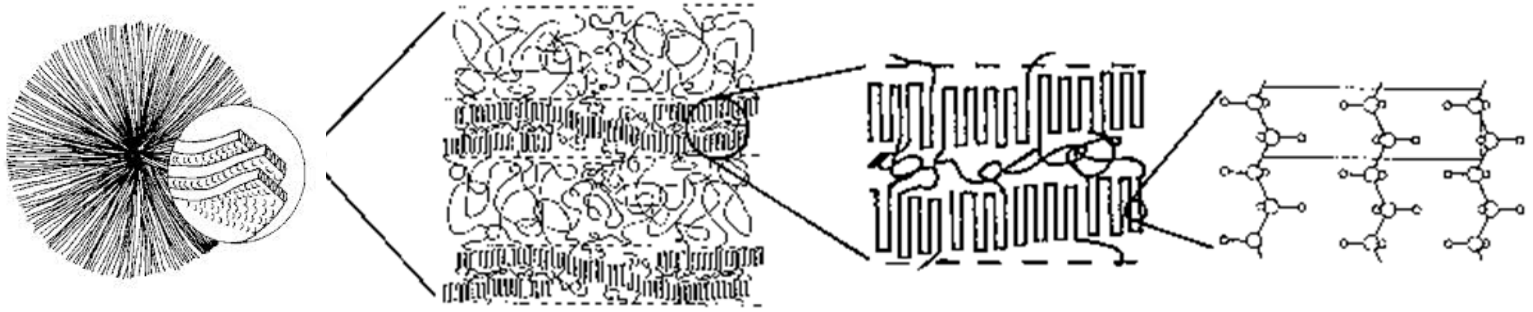






Morfologia

Struttura



~ 10 μm
POM

10-100 nm
SAXS
TEM

~ 10 nm
SAXS
TEM

0.1-1 nm
WAXD