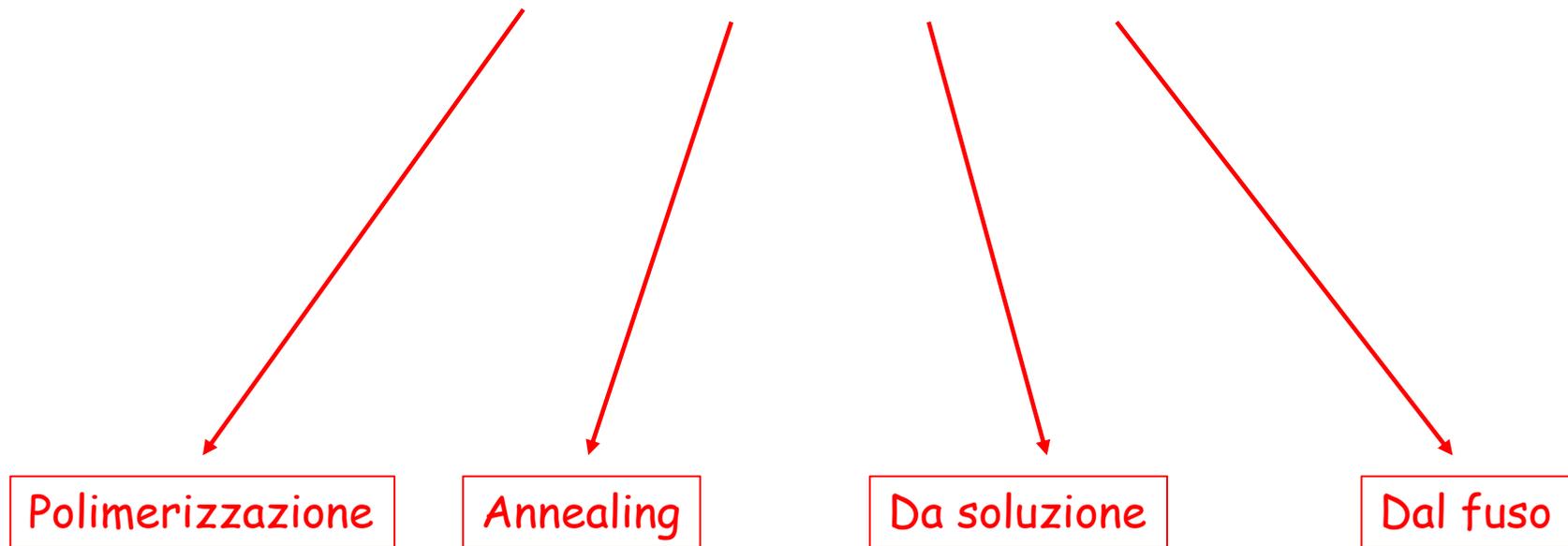
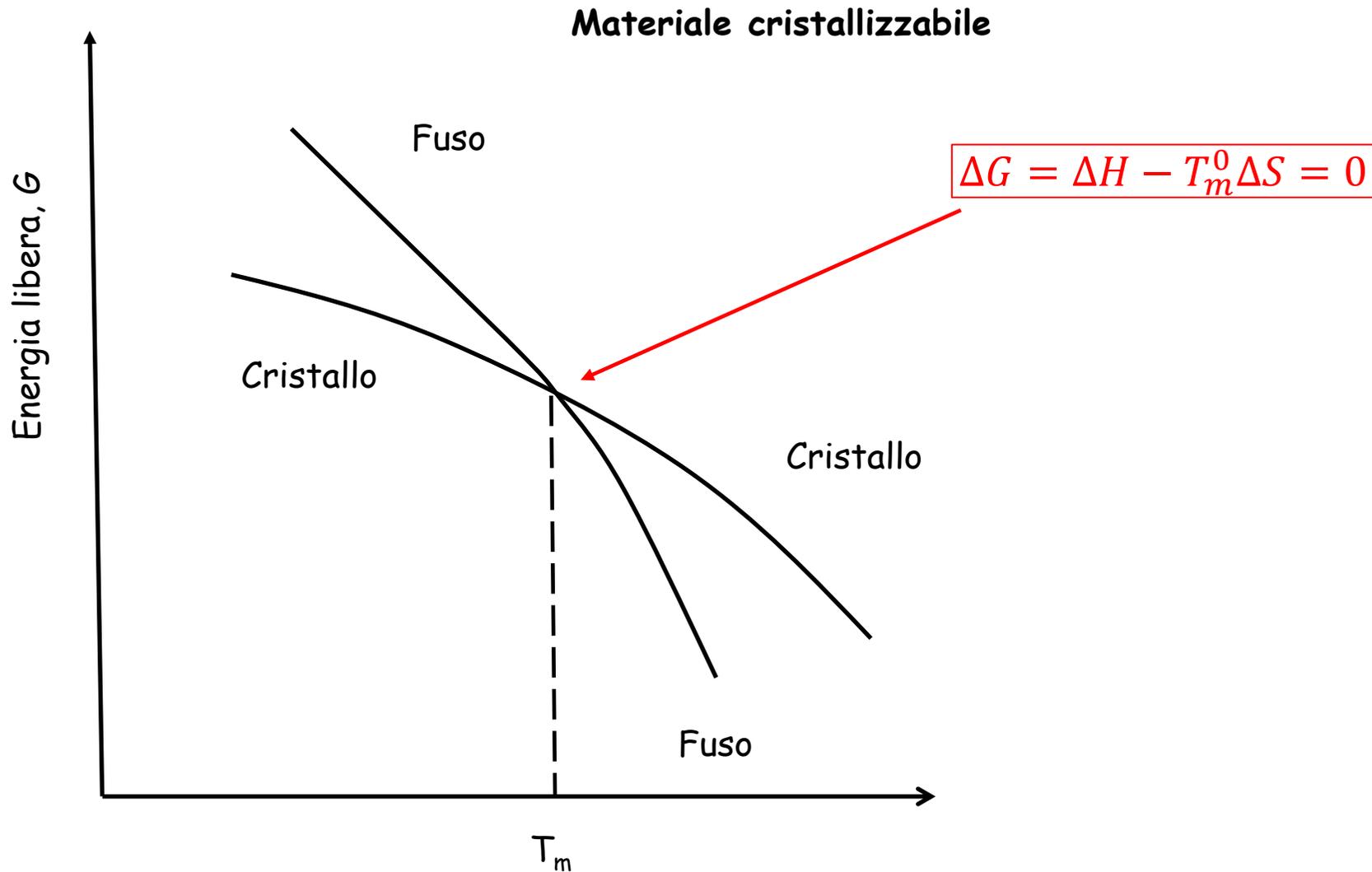


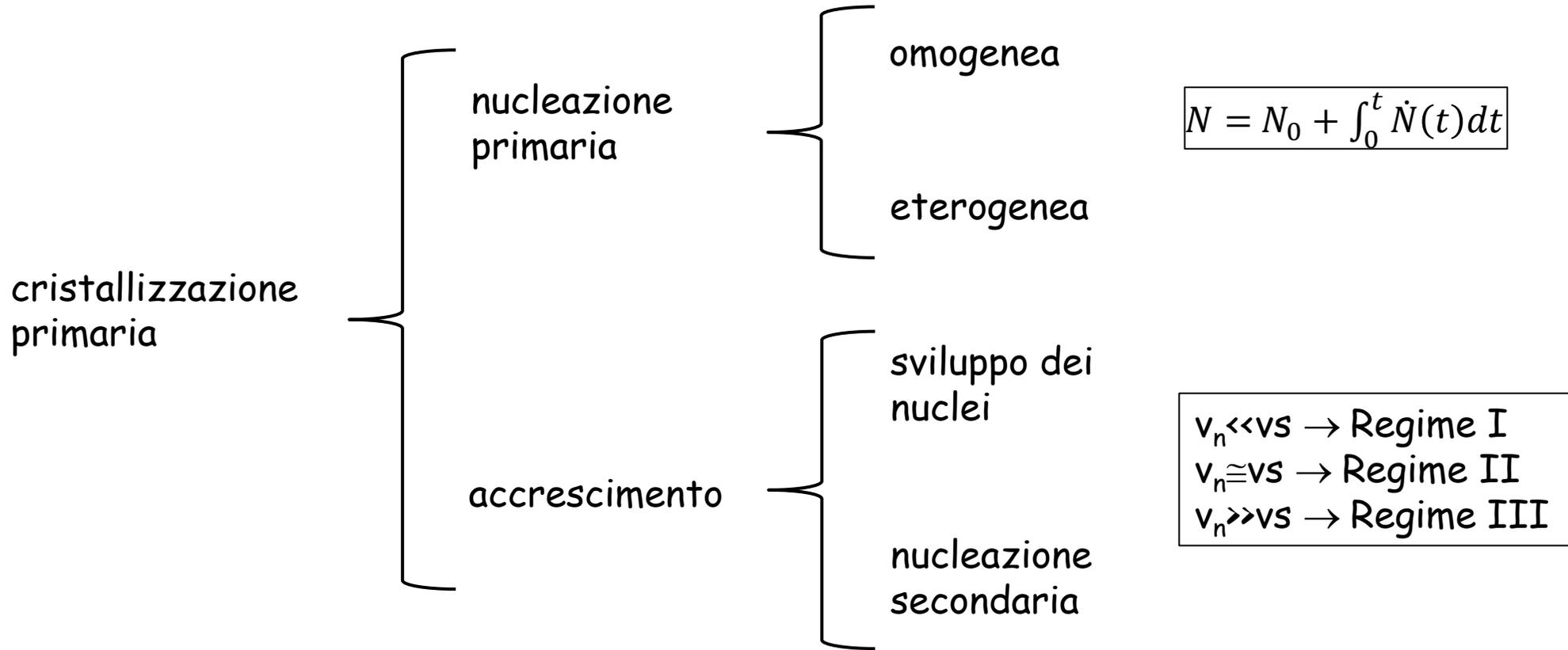
# Cristallizzazione



# Termodinamica della cristallizzazione



# Cinetica della cristallizzazione



# Cinetica della cristallizzazione

## Equazione di Avrami\*

$$\frac{x(t)}{x_{\infty}} = 1 - \exp[-Kt^n]$$

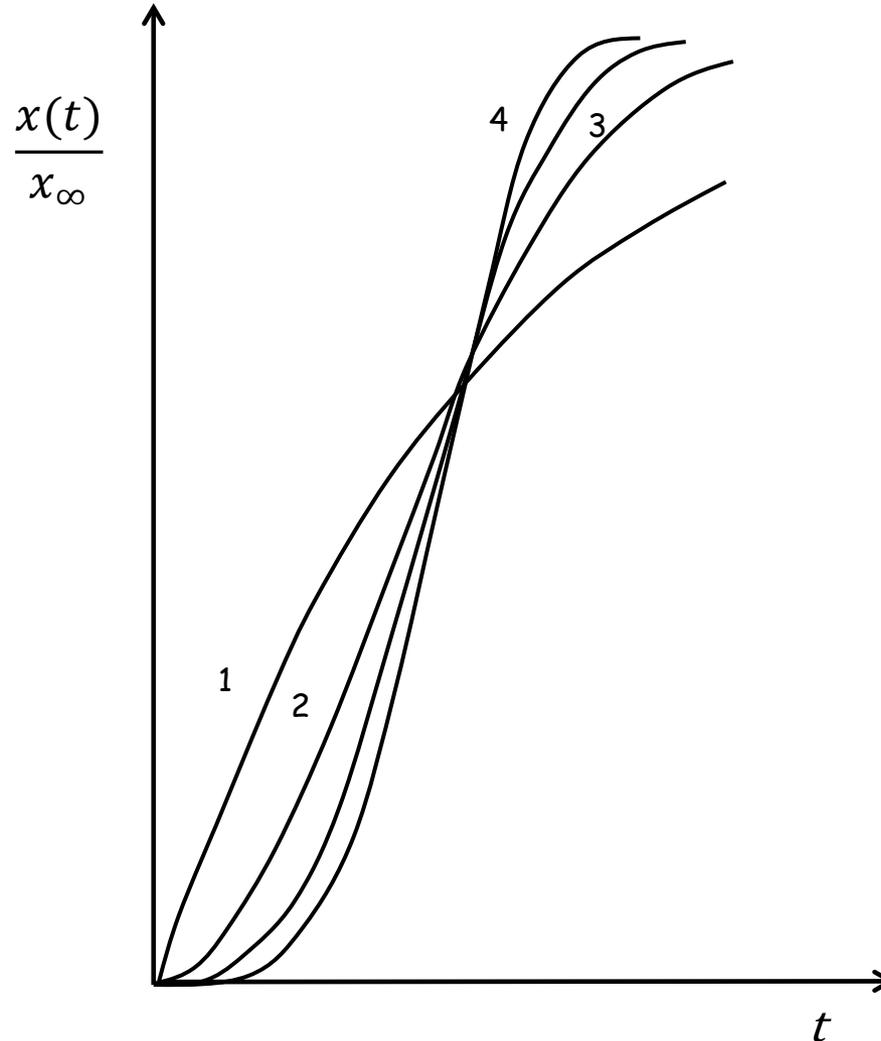
K è la costante di Avrami (velocità di nucleazione e di accrescimento)

n è l'indice di Avrami (tipo di nucleazione primaria e dimensionalità crescita)  
(0,1                    +                    1,2,3)

\* processo isoterma di cristallizzazione primaria

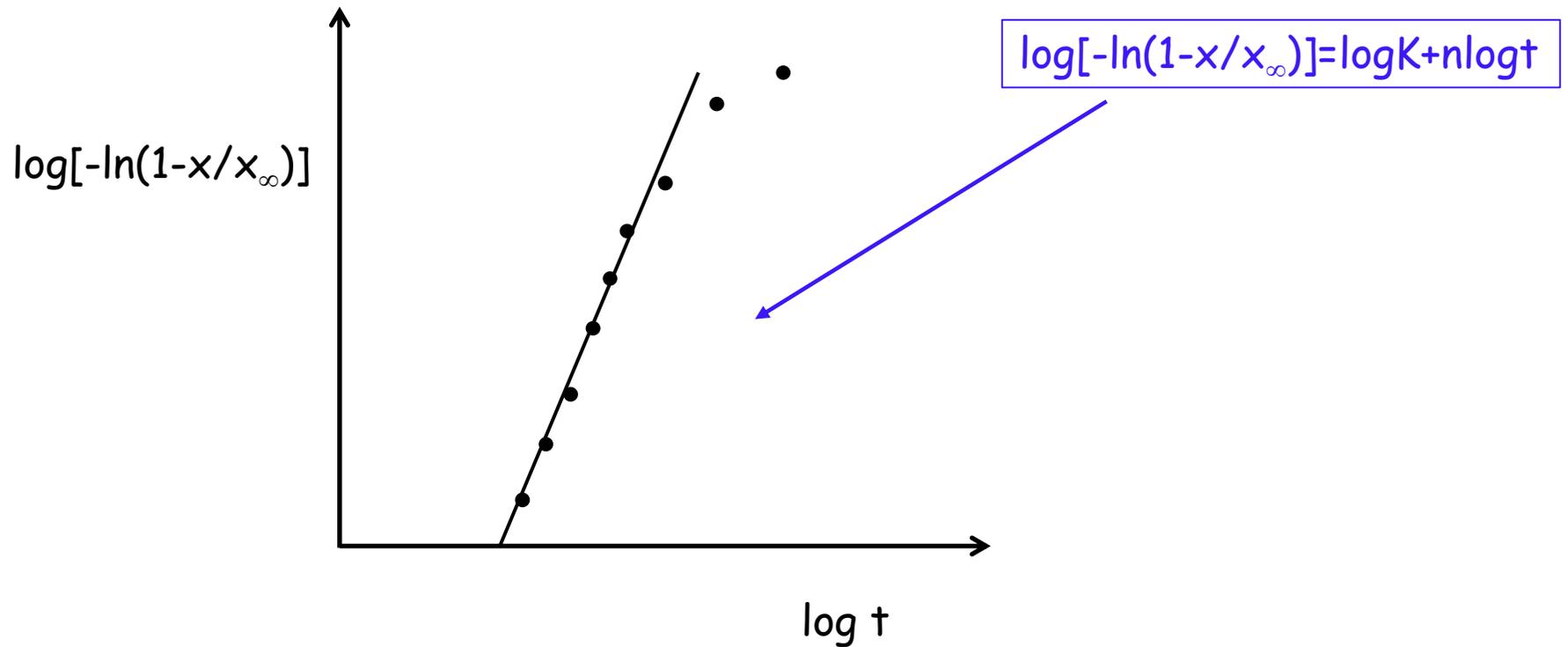
# Equazione di Avrami

Andamento del grado di cristallinità con il tempo per una cristallizzazione isoterma, al variare di  $n$ , secondo Avrami



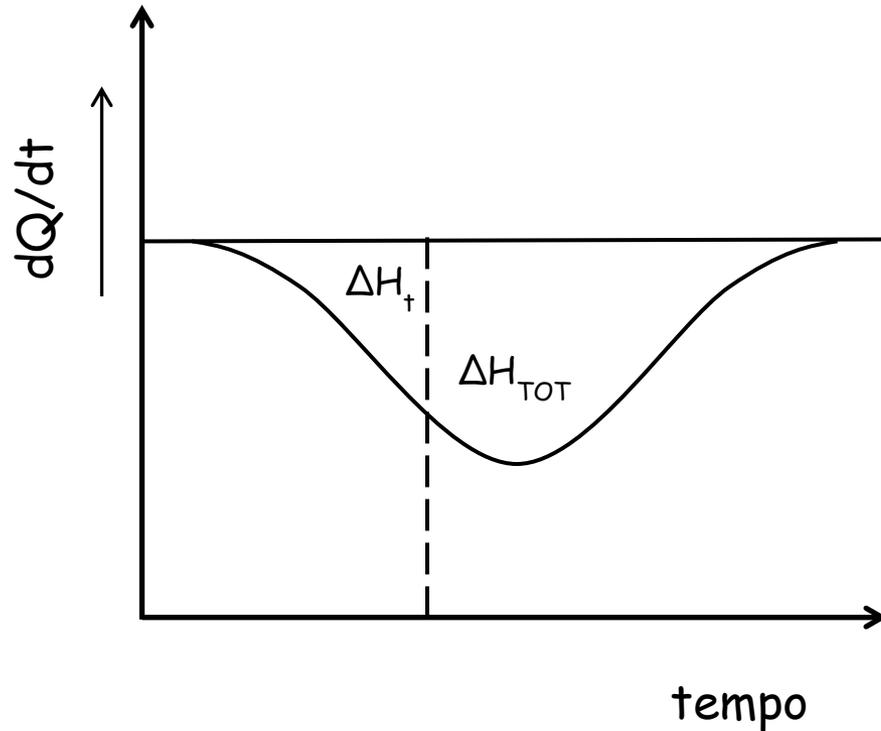
# Equazione di Avrami

K e n si ricavano dal diagramma di Avrami



# Equazione di Avrami

Tramite DSC



$$\frac{x(t)}{x_{\infty}} = \frac{\int_0^{\dagger} dH(t)}{\int_0^{\infty} dH(t)} = \frac{\Delta H_{\dagger}}{\Delta H_{TOT}}$$

# Analisi termiche

```
graph TD; A[Analisi termiche] --> B[Calorimetria Differenziale a Scansione DSC]; A --> C[Termogravimetria TGA]; A --> D[Altre...];
```

Calorimetria Differenziale a Scansione  
DSC

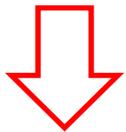
Termogravimetria  
TGA

Altre...

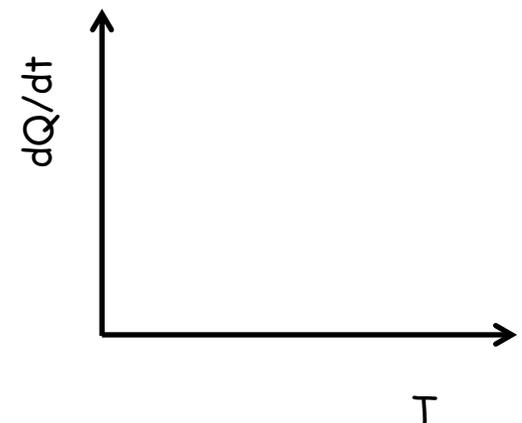
# Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è un metodo di analisi termica nel quale viene misurata, in funzione della temperatura del campione, la differenza tra i flussi termici nel materiale ed in un riferimento mentre entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura

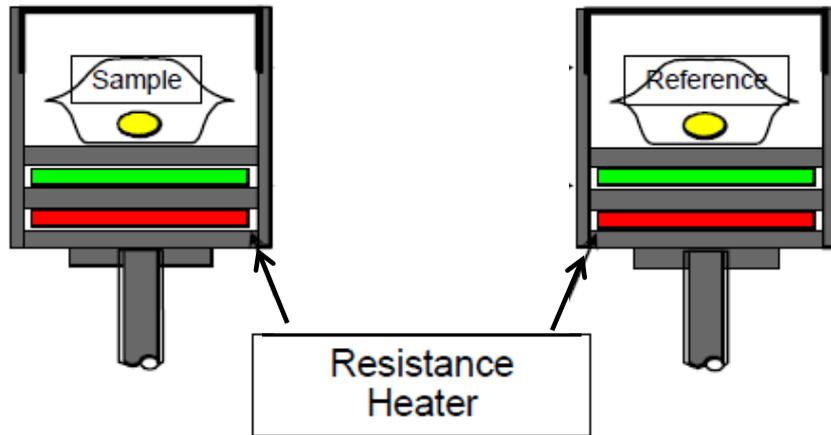
## Strumentazione



- DSC a compensazione di potenza
- DSC a flusso di calore

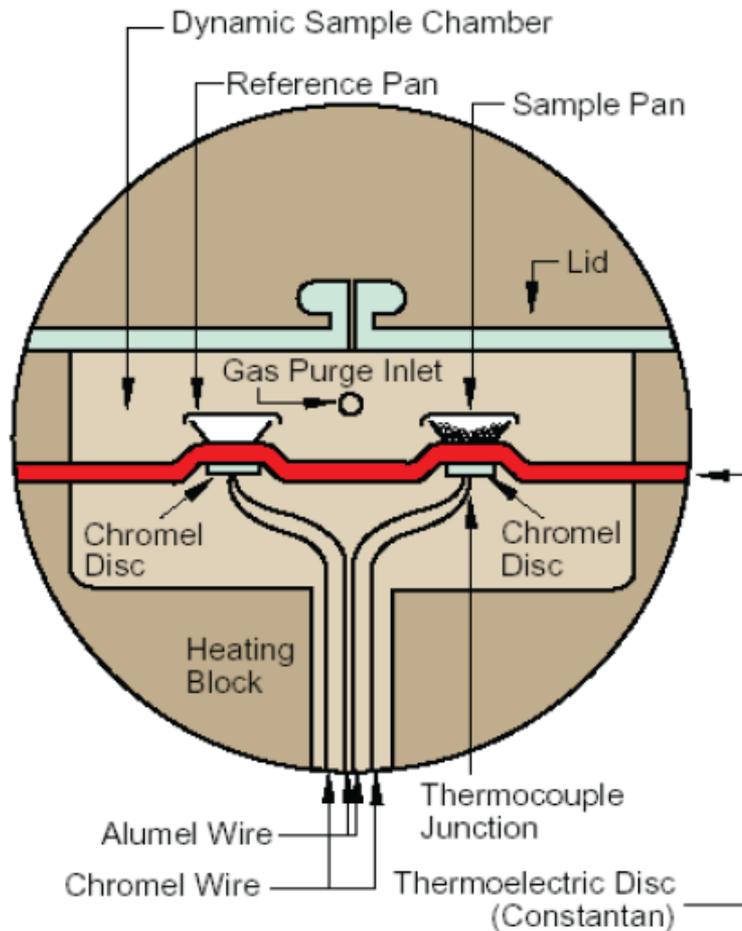


# DSC a compensazione di potenza



Campione e riferimento sono in forni separati e si misura l'energia che bisogna fornire, all'uno o all'altro, perché la loro differenza di temperatura rimanga nulla durante il riscaldamento

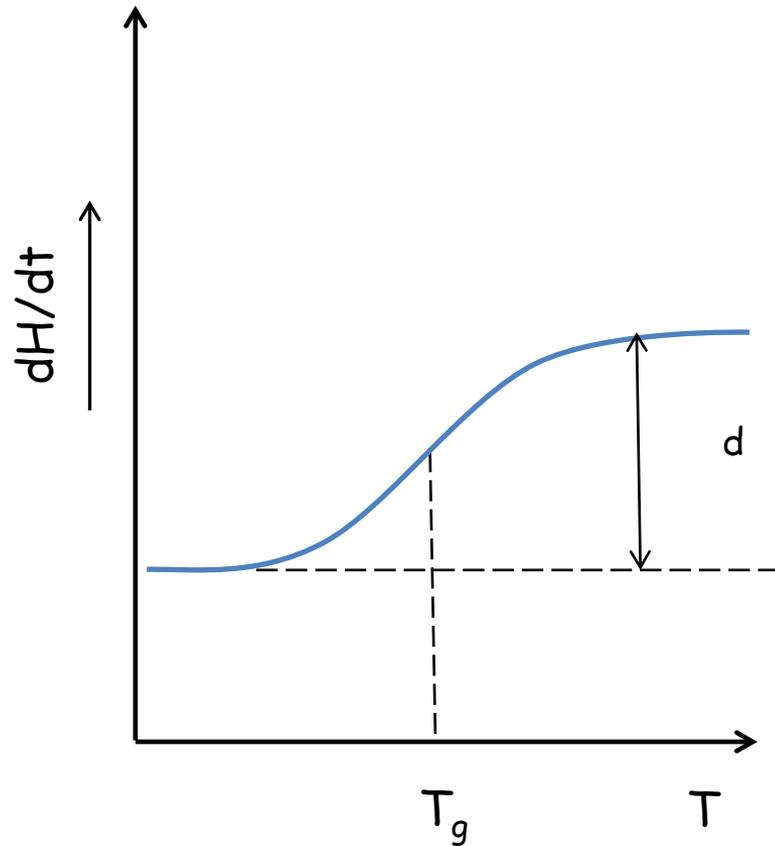
# DSC a flusso di calore



Il calore fluisce nel campione e nel riferimento attraverso una piattaforma termoelettrica di costantana riscaldata elettricamente

La differenza di temperatura tra campione e riferimento viene misurata dalle termocoppie poste sotto i campioni. Il flusso di calore è direttamente proporzionale alla differenza tra i segnali in uscita dalle termocoppie

# Transizione vetrosa



Una variazione della linea di base di questo tipo è dovuta alla variazione del  $C_p$  del polimero

Questa variazione si verifica alla temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ )

I polimeri hanno un  $C_p$  maggiore al di sopra della  $T_g$

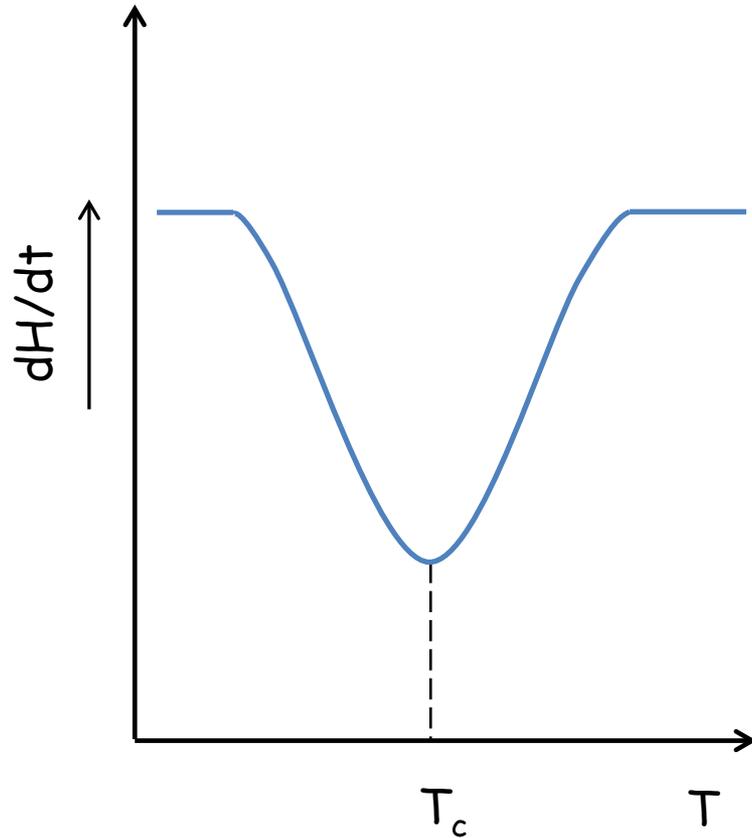
$$d = \frac{dQ}{dt} \quad \text{flusso di calore}$$

$$v = \frac{dT}{dt} \quad \text{velocità di riscaldamento}$$



$$C_p = \frac{dQ/dt}{dT/dt} \times \frac{1}{m} = \frac{d}{v \times m}$$

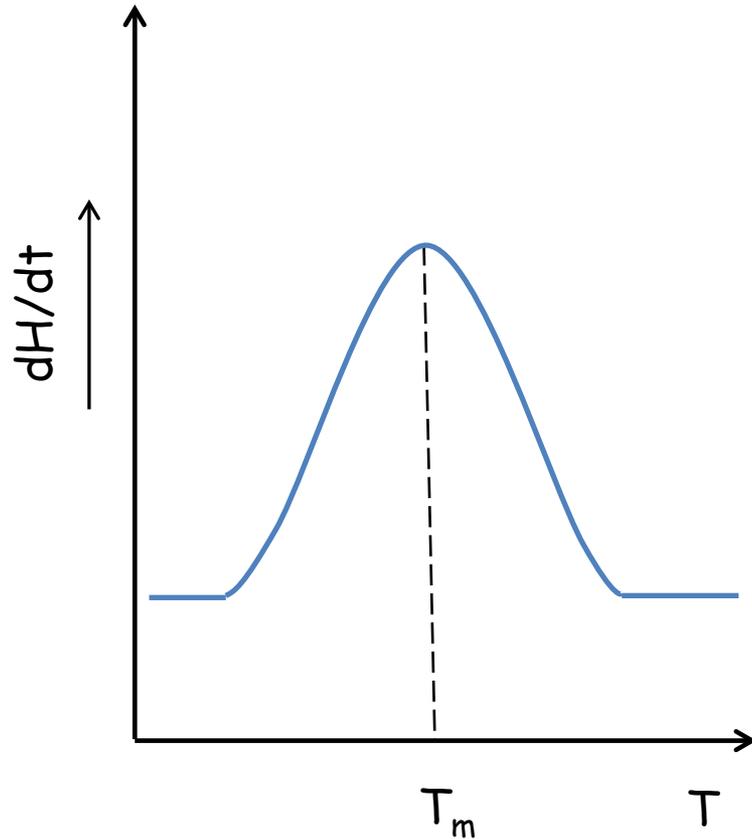
# Cristallizzazione



Se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale (calore latente di cristallizzazione). Si osserva con una diminuzione del flusso di calore

$$A = -K m \Delta H$$

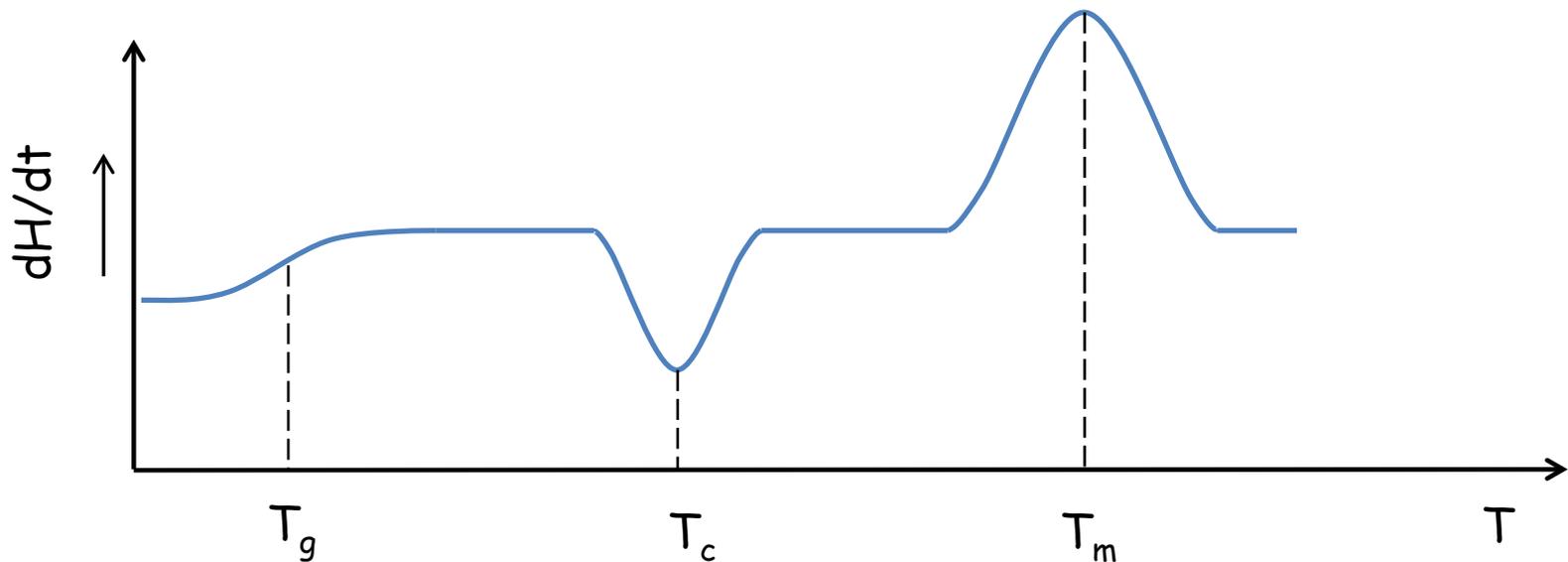
# Fusione



Oltre una certa temperatura l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalliti. Questi si rompono (fondono) assorbendo calore (calore latente di fusione). Si osserva un aumento del flusso di calore

$$A = +K m \Delta H$$

# Fenomeni osservabili in DSC per i polimeri



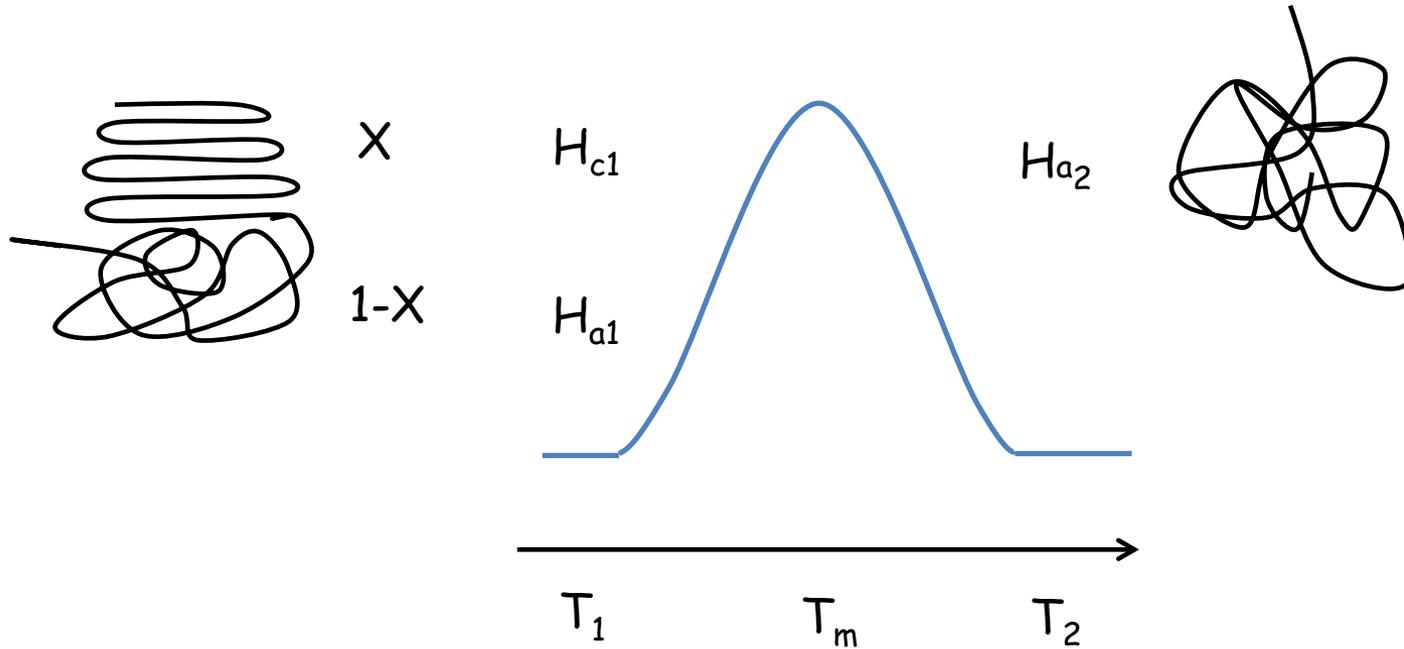
Dall'area sottesa dai picchi si ricavano le energie rilasciate o assorbite nei vari processi chimici o fisici

## Standard per DSC/DTA

	$T_m(^{\circ}C)$	$\Delta H_m(J/g)$
In	156.6	28.5
Sn	231.9	60.7
Zn	419.5	113.0

Zaffiro per la misura di  $C_p$

# Determinazione del grado di cristallinità



X frazione in peso delle regioni cristalline

H entalpia specifica delle regioni cristalline (c) e amorfe (a) alle temperature  $T_1$  e  $T_2$

# Determinazione del grado di cristallinità

$$H_1 = X H_{c1} + (1-X) H_{a1} \quad \text{entalpia alla temperatura } T_1$$

$$H_2 = H_{a2} \quad \text{entalpia alla temperatura } T_2$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = H_{a2} - X H_{c1} - (1-X) H_{a1}$$

$$X = \frac{\Delta H - (H_{a2} - H_{a1})}{(H_{a1} - H_{c1})}$$

$$(H_{a2} - H_{a1}) = \int_{T_1}^{T_2} C_a$$

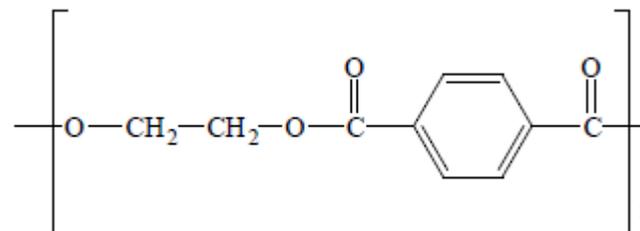
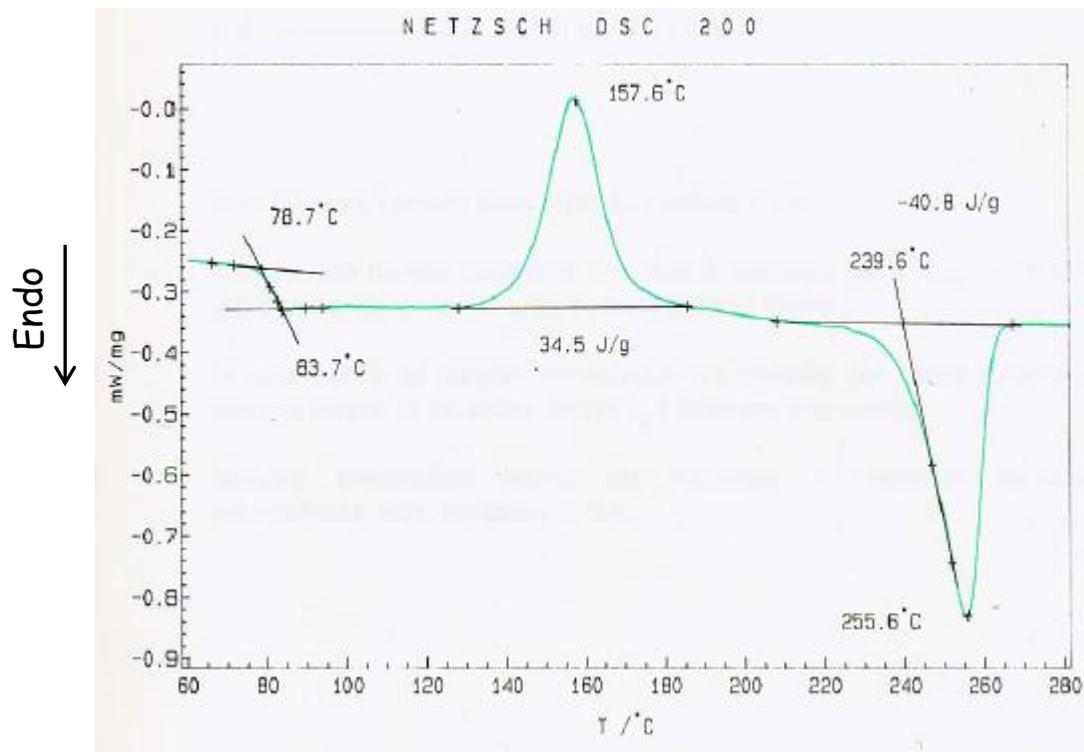
variazione di calore specifico  
della frazione amorfa

$\Delta H_{f1} = (H_{a1} - H_{c1})$   
calore di fusione di 1 g  
di polimero 100% cristallino

Espressione approssimata

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H_{f1}}$$

# DSC Polietilentereftalato (PET)



Calcolo grado di cristallinità

$$C\% = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100$$

$$C\% = \frac{40.8 - 34.5}{145} \times 100 = 4.3\%$$

T<sub>g</sub> (variazione linea di base da 78.7 °C a 83 °C)

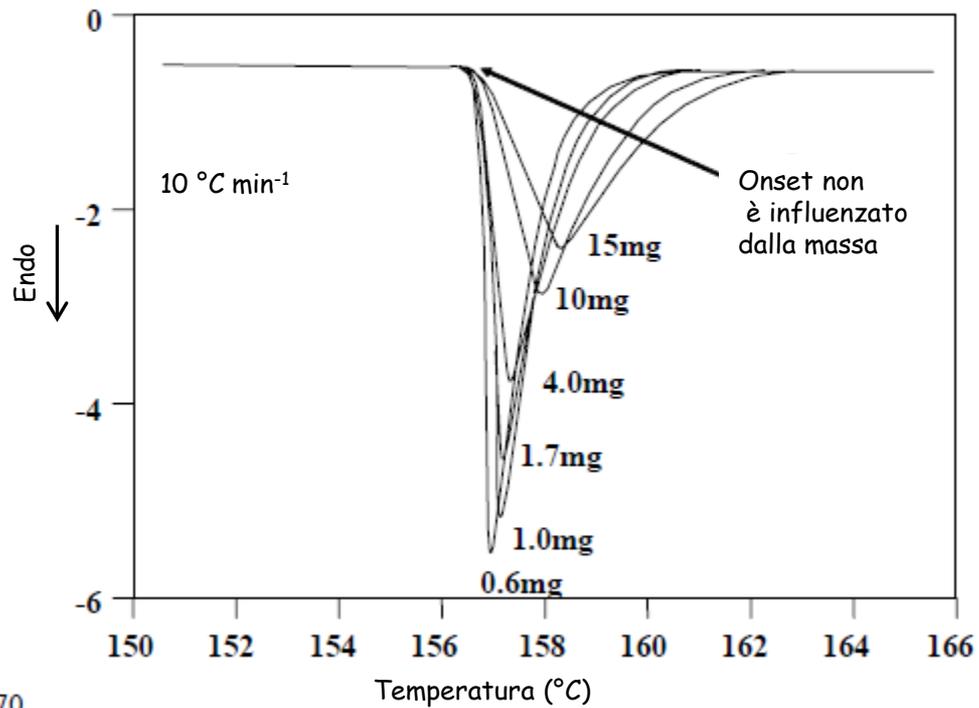
Cristallizzazione esotermica (picco a 157.6 °C), calore di cristallizzazione 34.5 J/g

Fusione endotermica (inizio estrapolato a 239.6 °C, picco a 255.6 °C), calore di fusione 40.8 J/g

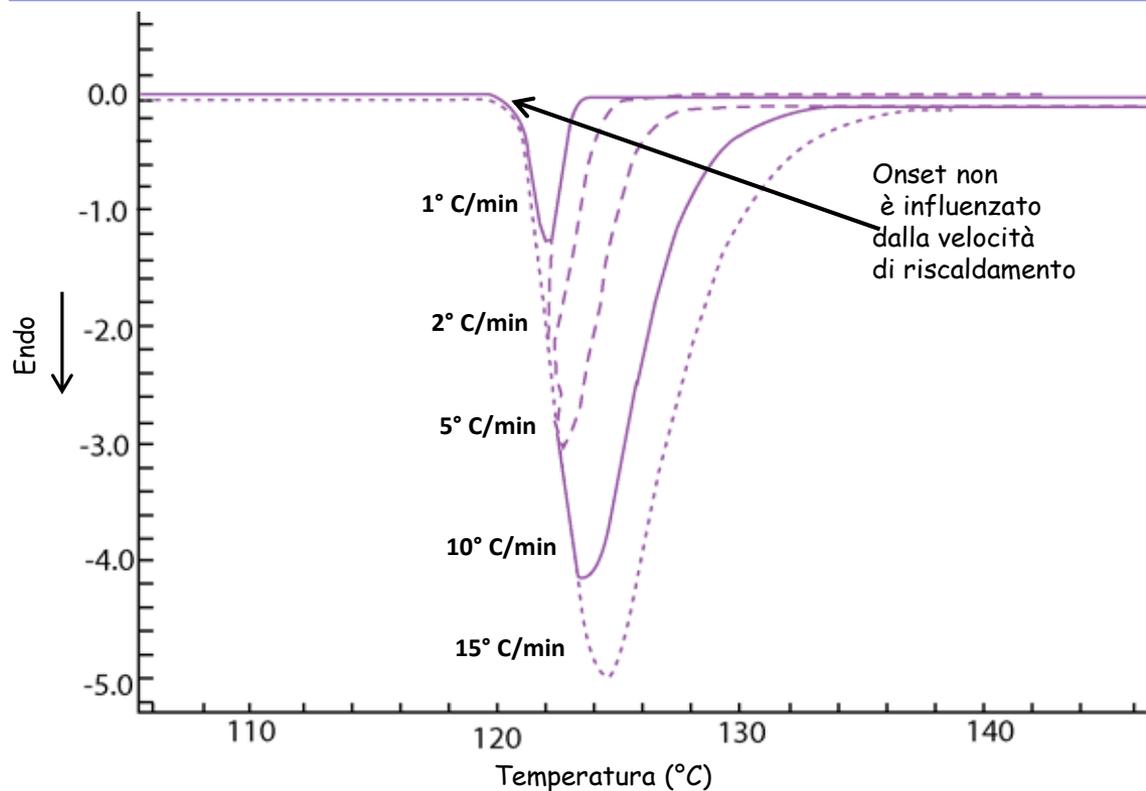
## Parametri che possono influenzare la misura

- Massa
- Velocità di riscaldamento
- Atmosfera

## Influenza della massa



## Influenza della velocità di riscaldamento



Effetto della massa

↑ massa = ↓ accuratezza

↑ massa = ↑ sensibilità

Effetto velocità di riscaldamento

↑ velocità = ↓ risoluzione

# Analisi termogravimetrica - TGA

Per termogravimetria si intende la tecnica in cui si misura il peso di una sostanza mentre essa è soggetta al riscaldamento con crescita controllata della temperatura

Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle modificazioni chimiche con scissione dei legami che di solito portano alla formazione di prodotti volatili

## Informazioni ottenibili:

- Stabilità termica
- Stabilità termoossidativa
- Composizione di sistemi multicomponente
- Effetto di atmosfere corrosive su un materiale
- Determinazione del contenuto di umidità

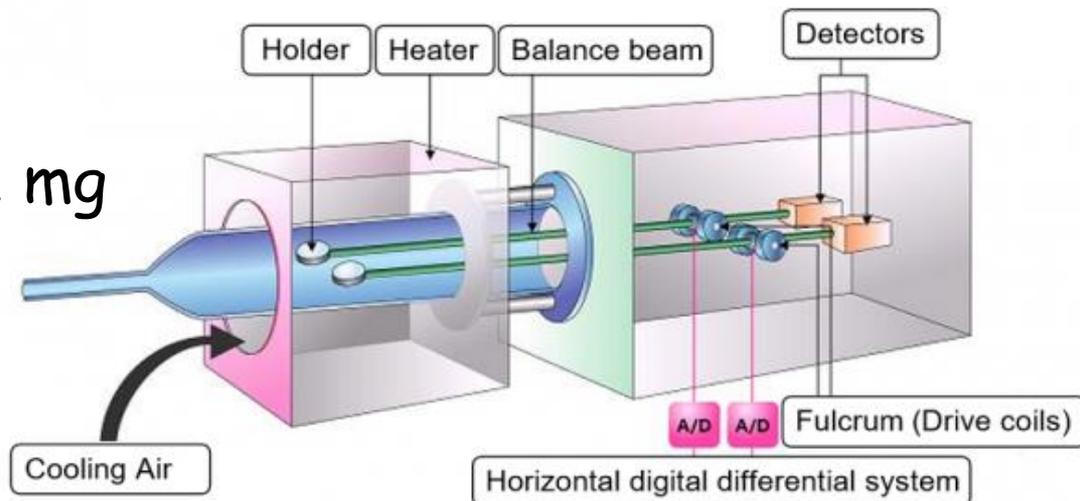
# Analisi Termogravimetrica (TGA)

Bilancia analitica con  
sensibilità fino a 0.001 mg

Temperatura che può  
arrivare a 1500 °C

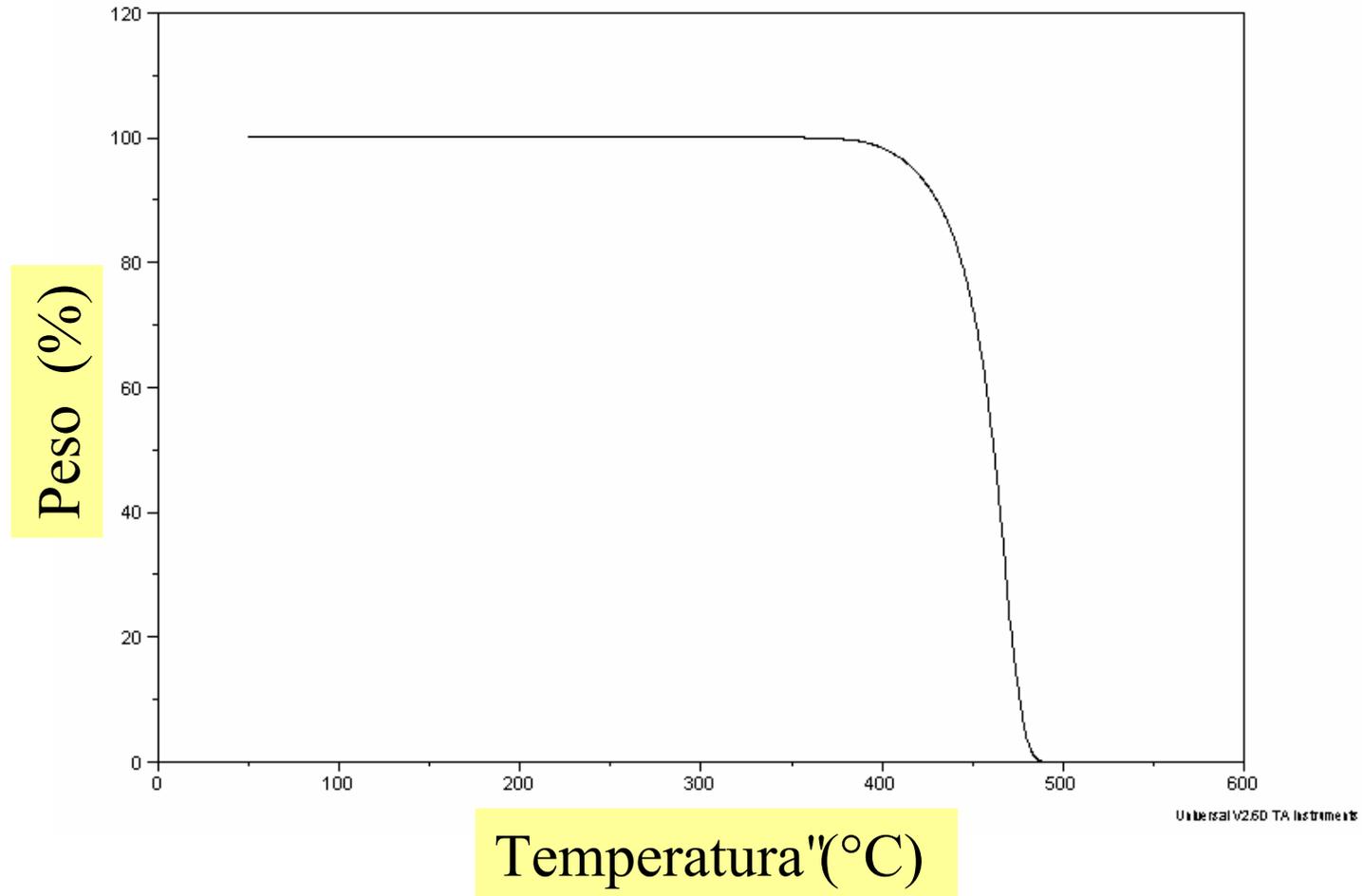
Utilizzo di flusso di gas,  
generalmente aria e azoto

Si registrano le perdite di massa con l'aumento di T



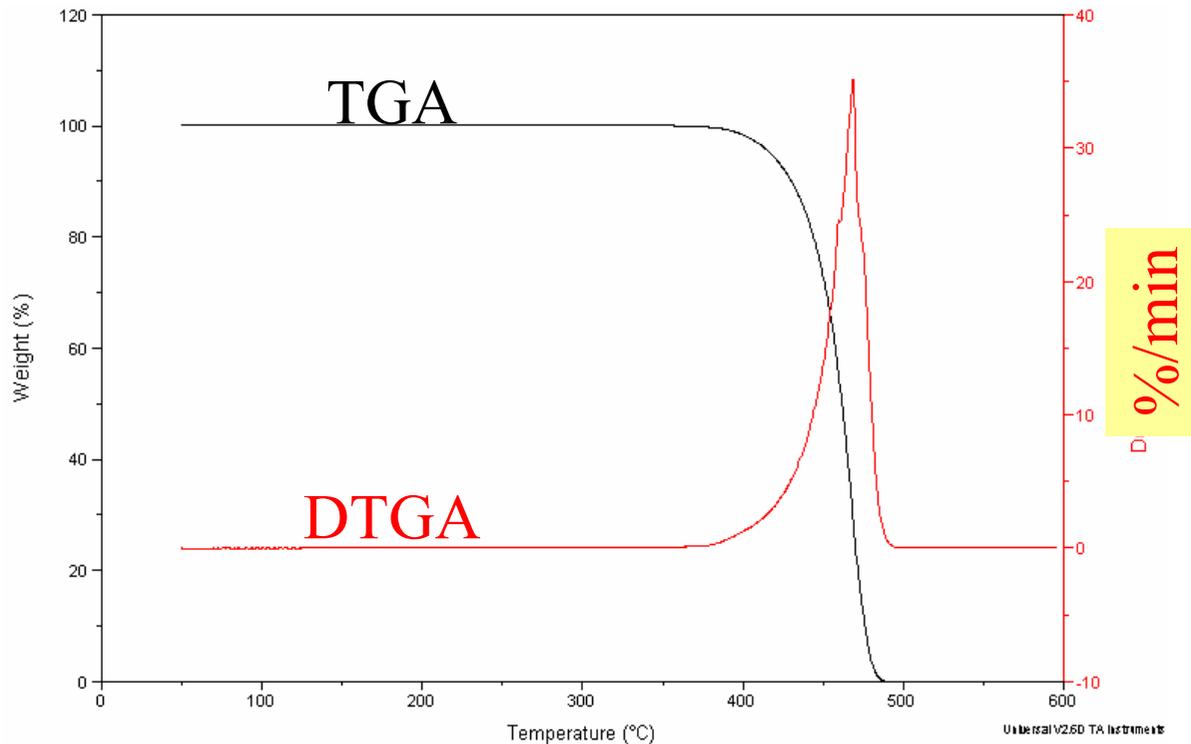
# TGA di PE in Azoto

Riscaldamento 10°C/min



# Derivata della curva di perdita di peso - DTGA

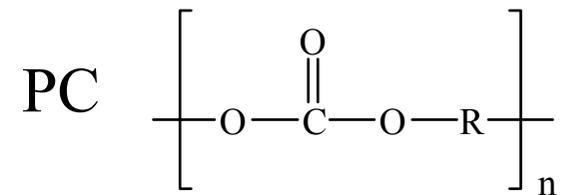
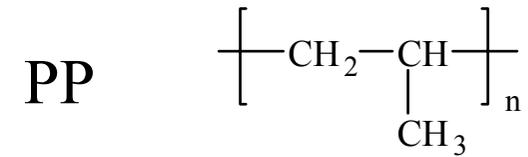
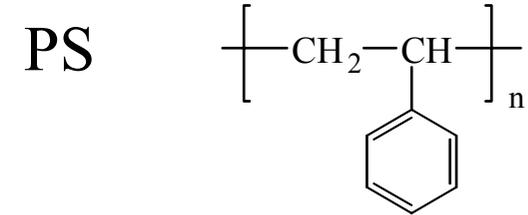
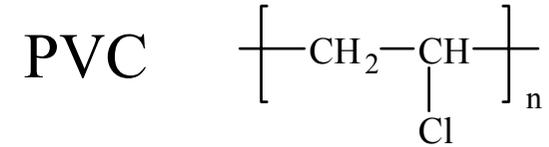
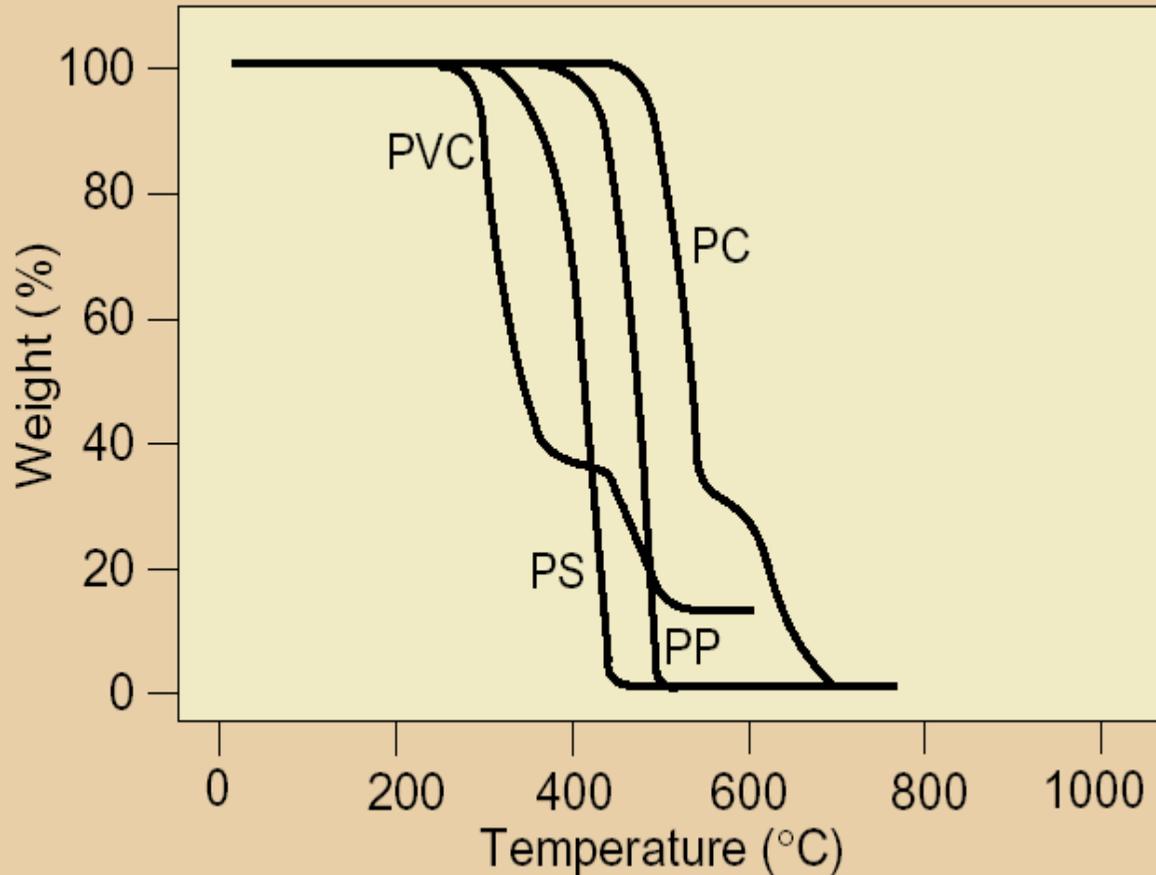
$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{d(m - m_0)}{dt} = \frac{dm}{dt} \longrightarrow \text{Velocità di perdita di peso}$$



## Vantaggi DTGA:

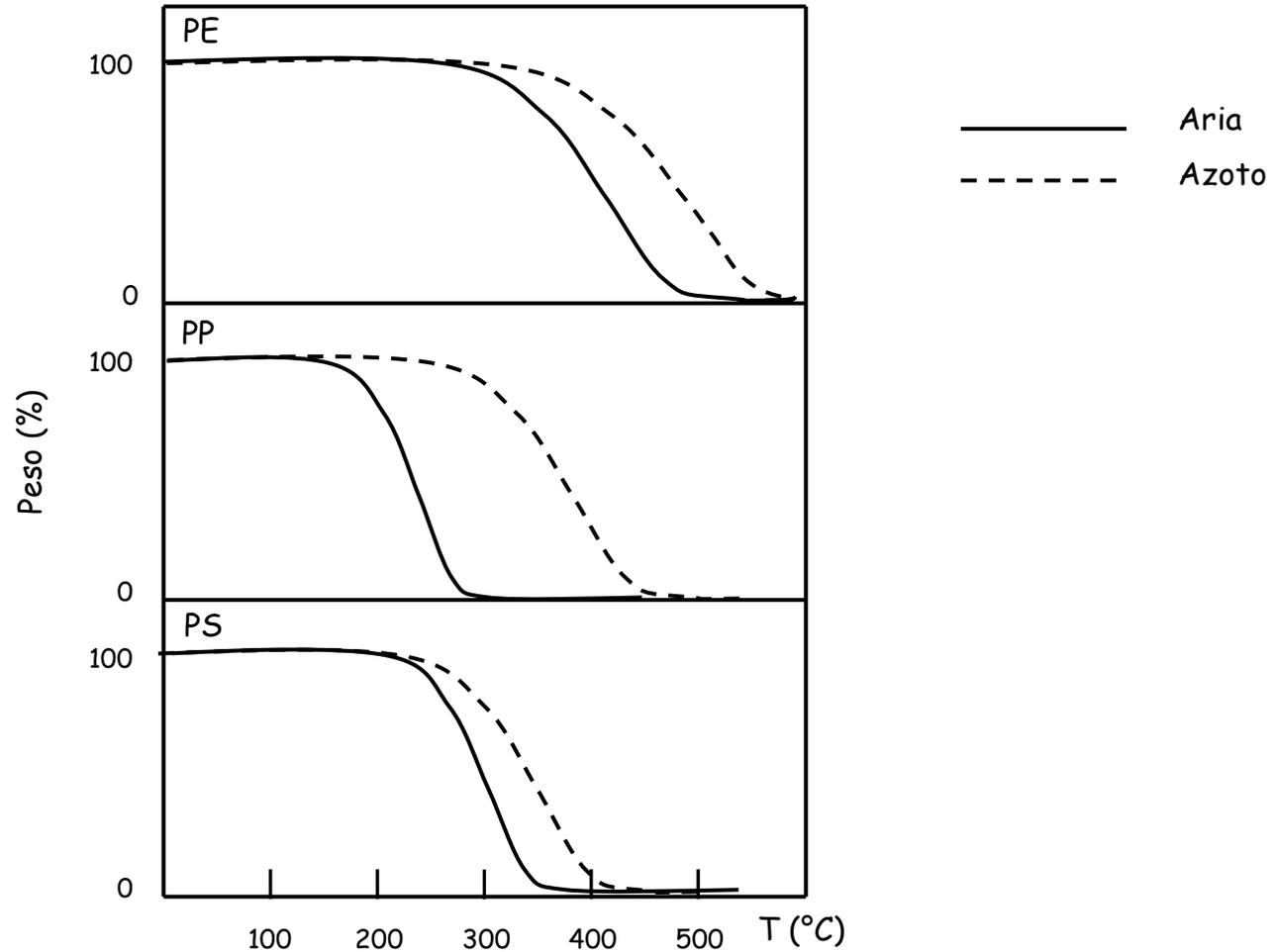
- Mette in evidenza processi con piccole variazioni di massa
- Risolve meglio reazioni complesse
- Misura:  $\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\max}$

# Stabilità termica



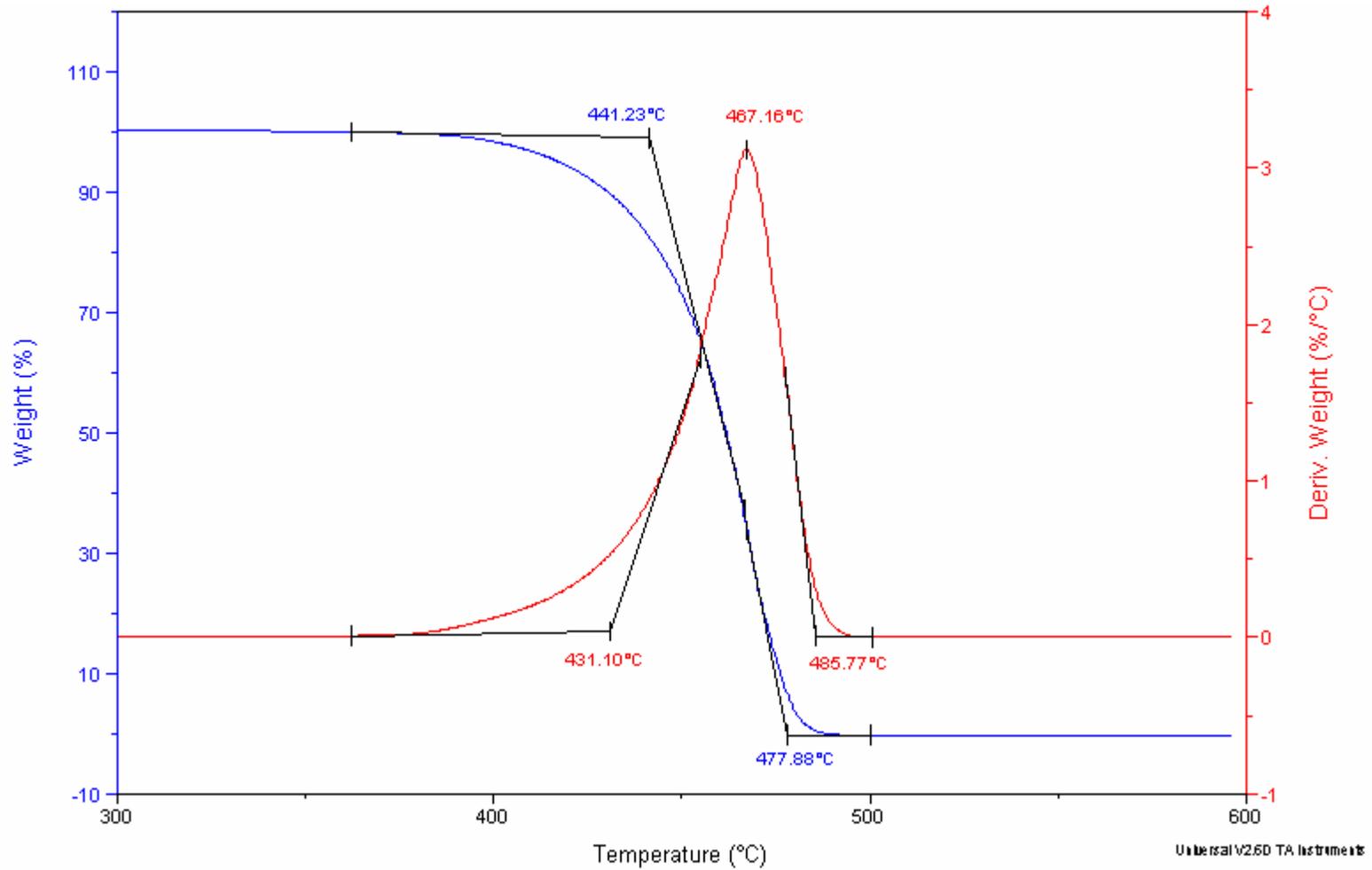
La resistenza termica è la massima temperatura alla quale si può scaldare un polimero prima che esso subisca modificazioni chimiche irreversibili con corrispondente alterazione delle sue proprietà.

# Effetto atmosfera (tipo di gas)

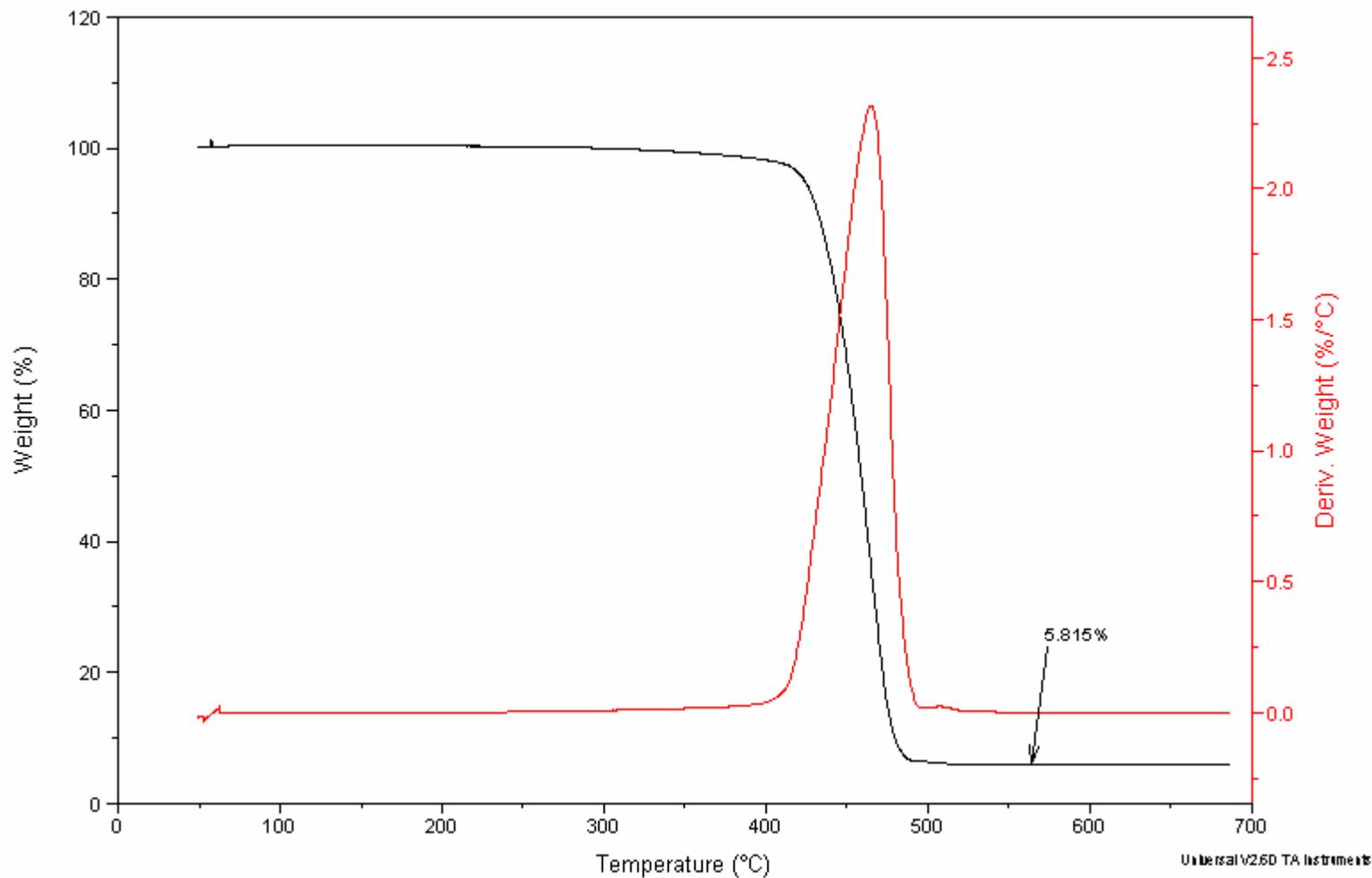


La stabilità del polimero può variare a seconda del tipo di gas in cui si fa la misura

# TGA di Polietilene (PE)



D9' VUf]VUhc' Vcb' a ]V/cdUf h]W`Y X]j Yhfc

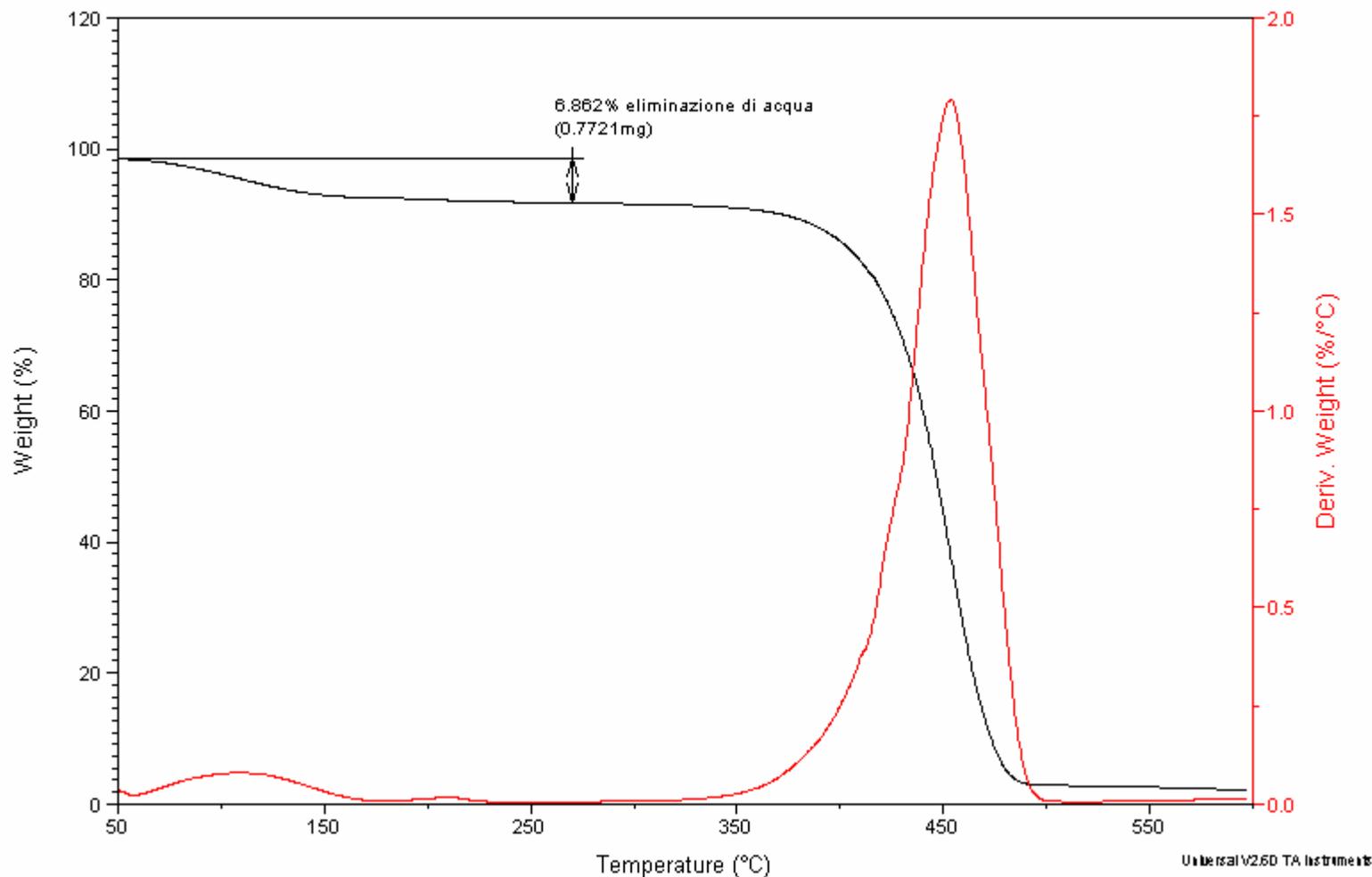
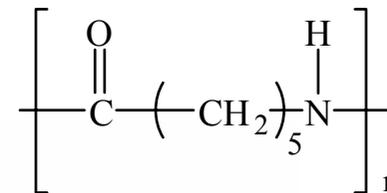


# I a ]X]h{ · bY` · B m`cb

Sample: Filo da pesca Nylon  
Size: 11.2510 mg  
Method: TGA N2 10/MIN 600  
Comment: Det. Umidit\_

TGA

File: C:\...Filo pesca.001  
Operator: Marco  
Run Date: 4-Apr-02 09:56



# 7UfUhhYf]nnUn]cbY' dbYi a Uh]Vt

