

22\_Polimeri\_3



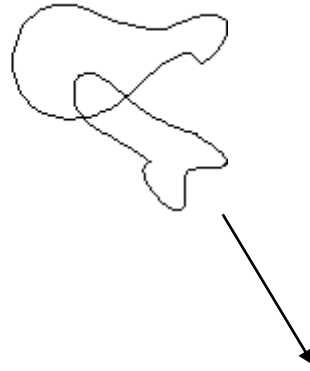
# Cristallinità nei polimeri

# Topologia molecolare

- È la descrizione delle molecole che tiene conto della **disposizione stereochimica**, di eventuali **ramificazioni**, della **formazione di reticoli, ciclizzazioni, vincoli**.



Molecole topologicamente  
non vincolate

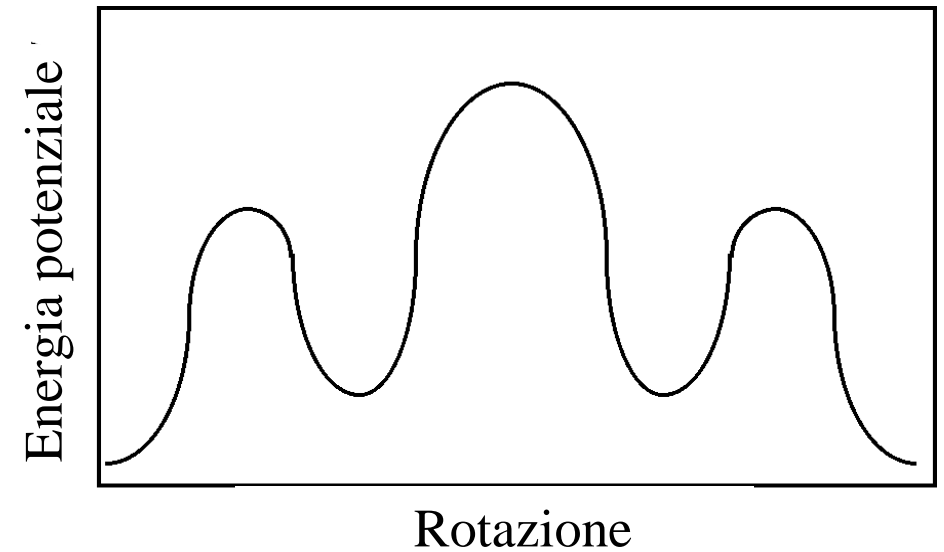
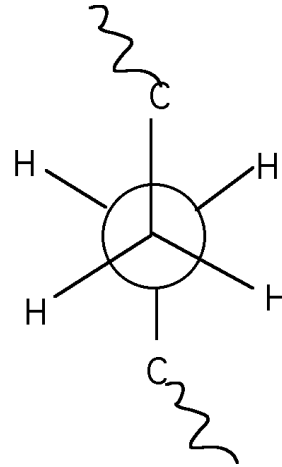


Molecole topologicamente  
vincolate

- 
- La forma e la disposizione spaziale delle molecole influenzano fortemente le proprietà micro/macroscopiche dei polimeri.

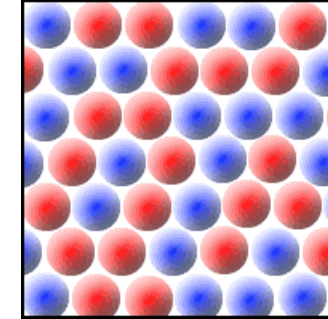
# Cristallinità

- In generale, un materiale cristallino possiede:
  - regolarità di **costituzione**:
    - Unità ripetenti dello stesso tipo e delle stesse dimensioni
  - regolarità di **configurazione**:
    - Distribuzione spaziale dei legami nella molecola con una determinata sequenza.

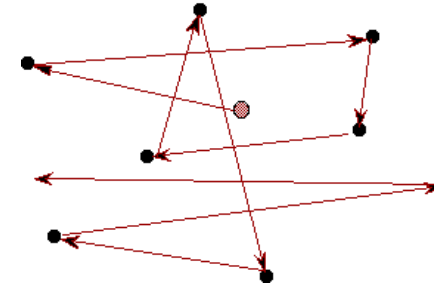


## Cristallinità.

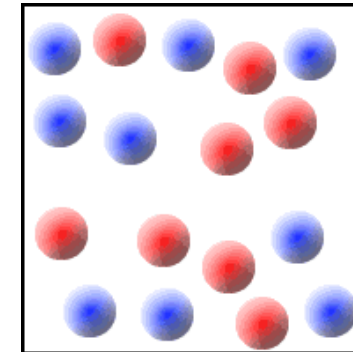
- Regione cristallina: atomi e/o molecole disposti secondo schemi periodici/ripetuti. Conservazione delle posizioni relative.



- Gas: posizioni relative casuali

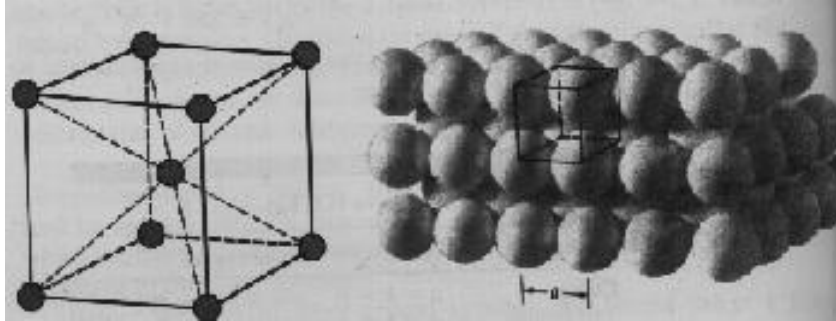


- Materiali amorfi (liquidi, materiali vetrosi): caso intermedio. Esiste un ordine relativo nella scala "breve" (poche unità di lunghezza atomica/molecolare). In questo caso le molecole hanno una mobilità parziale le une rispetto alle altre



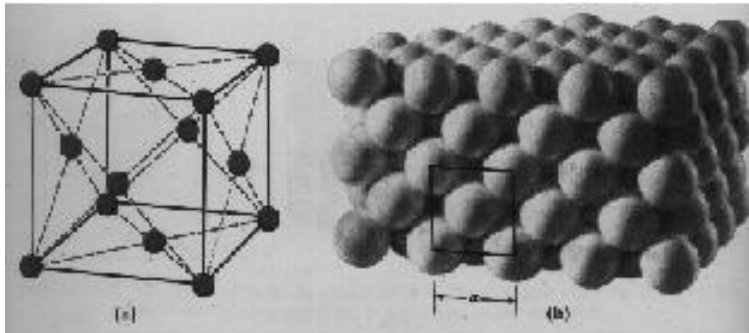
# Cristallinità

E.g.: sale, zuccheri, metalli



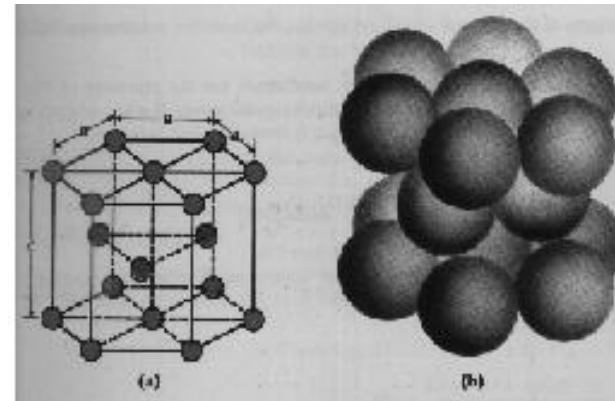
Struttura cubica a corpo centrato

Gli atomi e/o le molecole sono disposti ai vertici e al centro di un cubo



Struttura cubica a facce centrate

Gli atomi e/o le molecole sono disposti ai vertici di un cubo e al centro di ogni faccia.

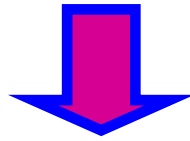


Struttura esagonale compatta

Gli atomi e/o le molecole sono disposti ai vertici di un prisma a base triangolare incluso in un altro prisma a base esagonale.

- Cristallinità nei polimeri:

- Regioni con **ordine 3D su scala atomica/molecolare**
- Dovuto a **piegamenti** o all'**ammassarsi** molecolari inter/intracatena.

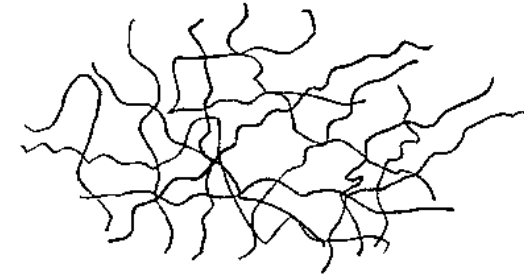


- (Semi)cristallinità nei polimeri

- Coesistenza di **regioni amorfe** e **cristalline**.
- Grado di cristallinità = è **frazione ponderale** o **volumetrica** del materiale cristallino.
- I materiali polimerici non sono mai 100% cristallini
  - Parziale moto delle molecole le une rispetto alle altre.

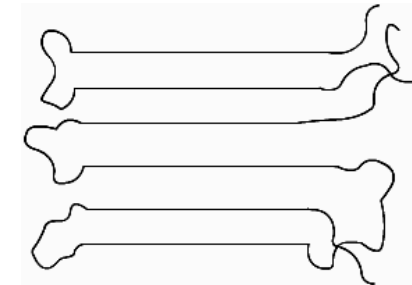
# Cristallinità

- Polimero completamente amorfo  
( $x_c=0$ )



- Polimero semicristallino:
  - Regioni cristalline incluse in matrici amorfe

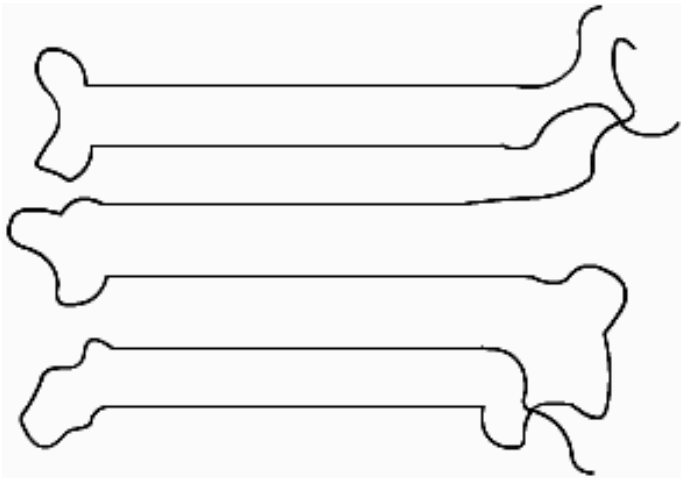
Organizzazione locale  
3D di tratti di catena  
adiacenti



## Fusione:

- Avviene in un **intervallo di temperature** per la polidispersità dei polimeri.
- La fusione **dipende dal MW** → per ogni MW c'è una certa  $T_f$

# Cristallinità



- Presenza di zone amorfe:
  - Legata alla **casualità** dei processi di polimerizzazione  
→ catene di diverse lunghezze
  - **Improbabile la formazione** di estese zone con regolarità conformazionale/costituzionale.

# Cristallinità

Nei polimeri l'eterogeneità di pesi molecolari/ strutture molecolari ostacola la formazione di strutture ordinate



- Zone **amorfe**
- **Cristallinità dipende dalle forze di attrazione intermolecolare**

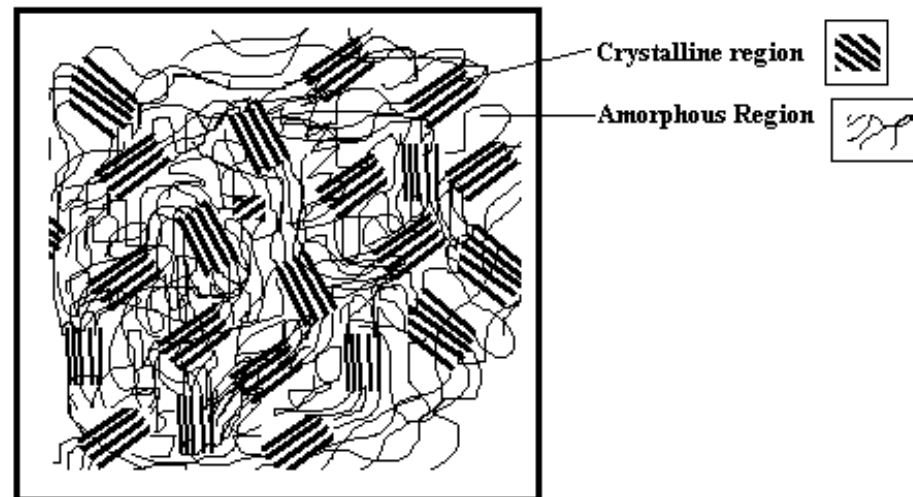
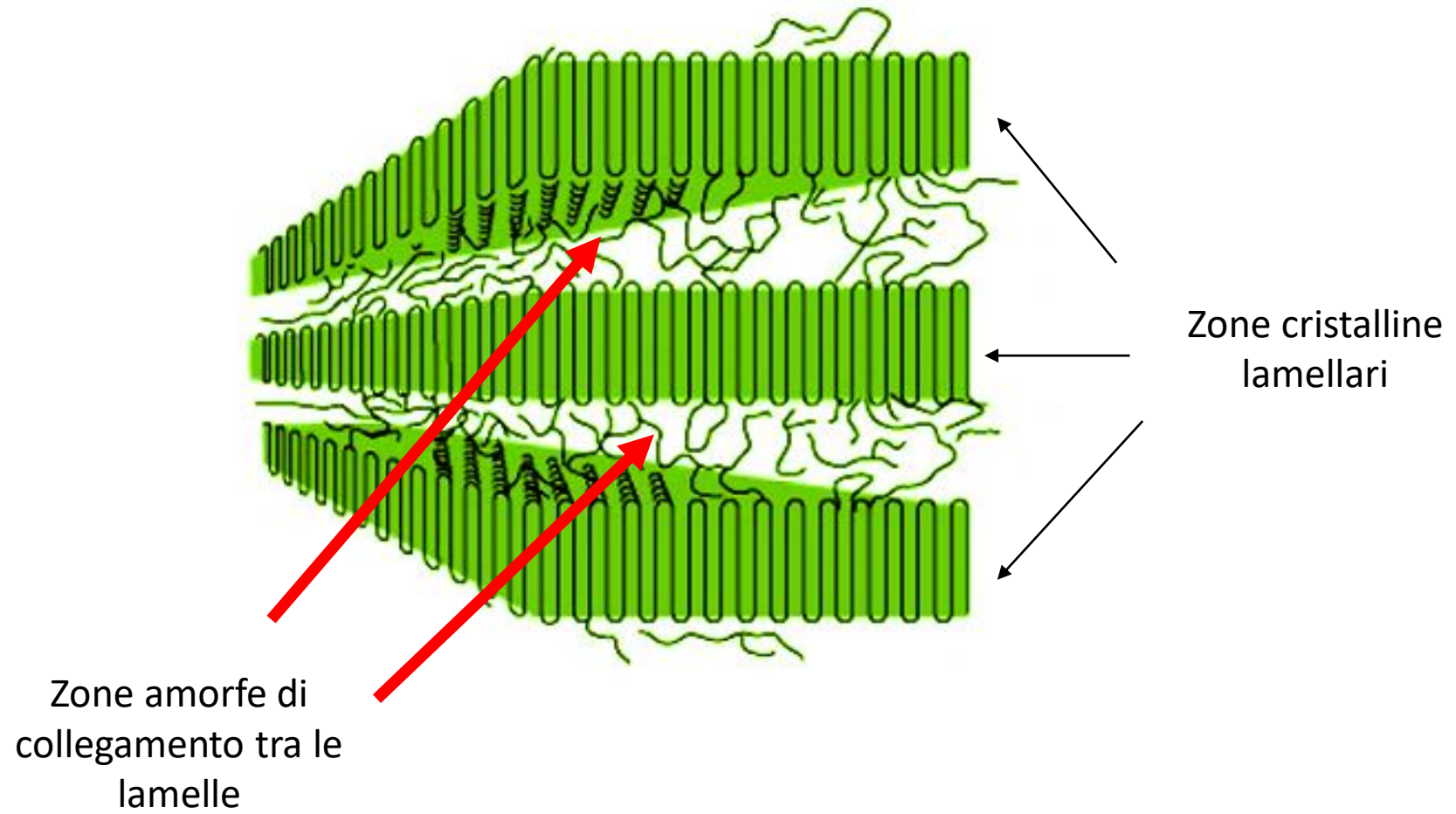


Fig 1. Mixed Amorphous Crystalline Macromolecular Polymer Structure



# Fattori che influenzano la cristallinità

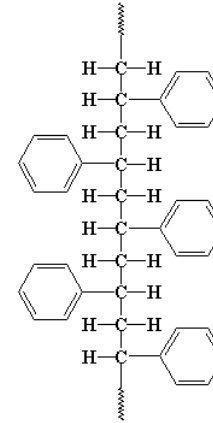
- **Struttura della catena polimerica**
  - Possibili impedimenti sterici/geometrici/topologici
- **Forze intermolecolari**
  - E.g. interazioni dipolo-dipolo → possibilità di assumere posizioni/strutture ordinate a livello intramolecolare e intermolecolare

# Fattori che influenzano la cristallinità

## Struttura della catena polimerica

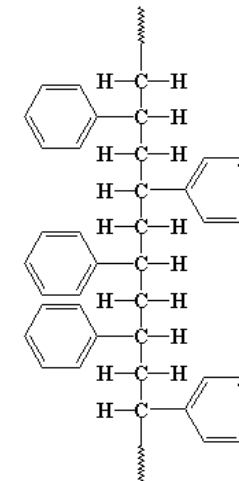
### Es: PS

- **Sindiotattico:**
  - Gruppi fenilici alternativamente ai lati della catena → Struttura molto ordinata.
  - Facilitato l'impacchettamento delle molecole → Favorita la formazione di strutture cristalline.



Syndiotactic

- **Atattico:**
  - Gruppi fenilici disposti casualmente lungo la catena → ostacolato l'impacchettamento delle molecole → PS atattico molto amorfo.

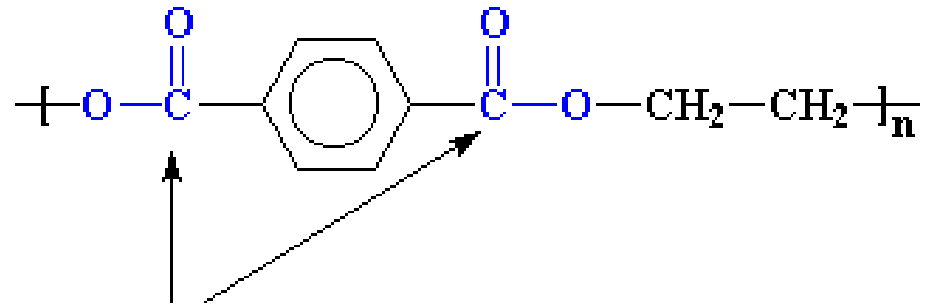


Atactic

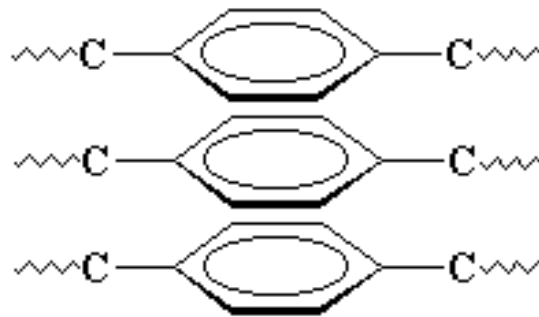
# Fattori che influenzano la cristallinità

## Struttura della catena polimerica

**Es: polietilentereftalato (PET)**



**I gruppi polari esterei del polietilentereftalato contribuiscono alla cristallinità della molecola**



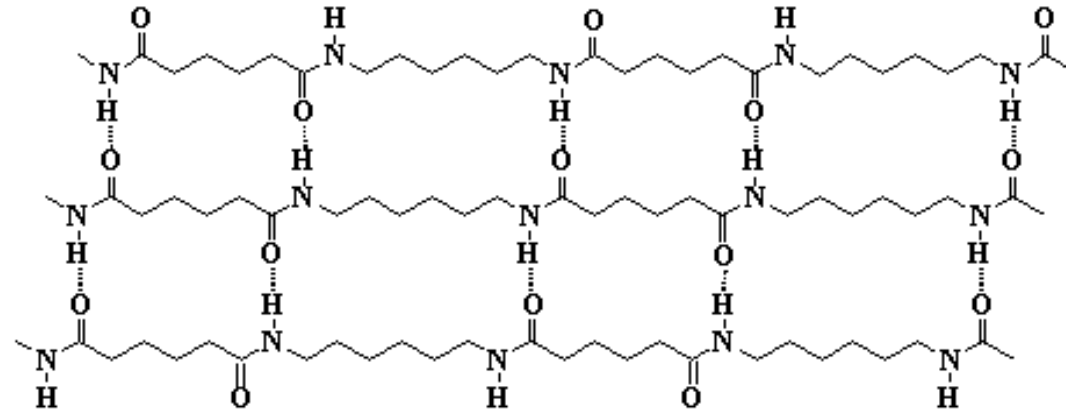
Sovrapposizione ordinata degli anelli aromatici del PET → **Cristalli molto forti**

# Fattori che influenzano la cristallinità

## Forze intermolecolari

### Es: nylon

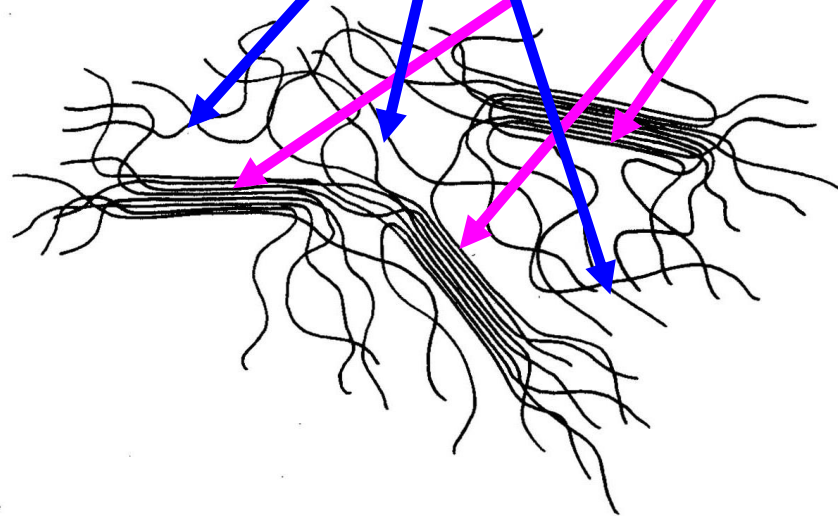
- **Gruppi amminici** polari + ossigeno carbossilico → **forte attrazione reciproca**.
- Forti **legami idrogeno** → catene ordinate → **ELEVATA CRISTALLINITÀ**



# Modelli di cristallinità

## Micella sfrangiata

- Gruppi di catene allineate → regioni cristalline (micelle)
- Zone amorfe di connessione (frange) formate da catene o tratti di catena non inclusi in strutture ordinate.

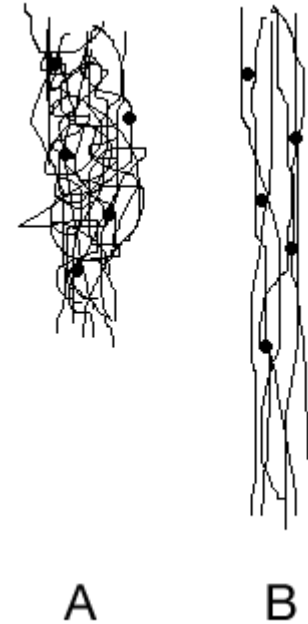


# Modelli di cristallinità

## Micella sfrangiata

Esempio:

- Alcuni elastomeri possono generare **aree cristalline quando** sono **allungati**:



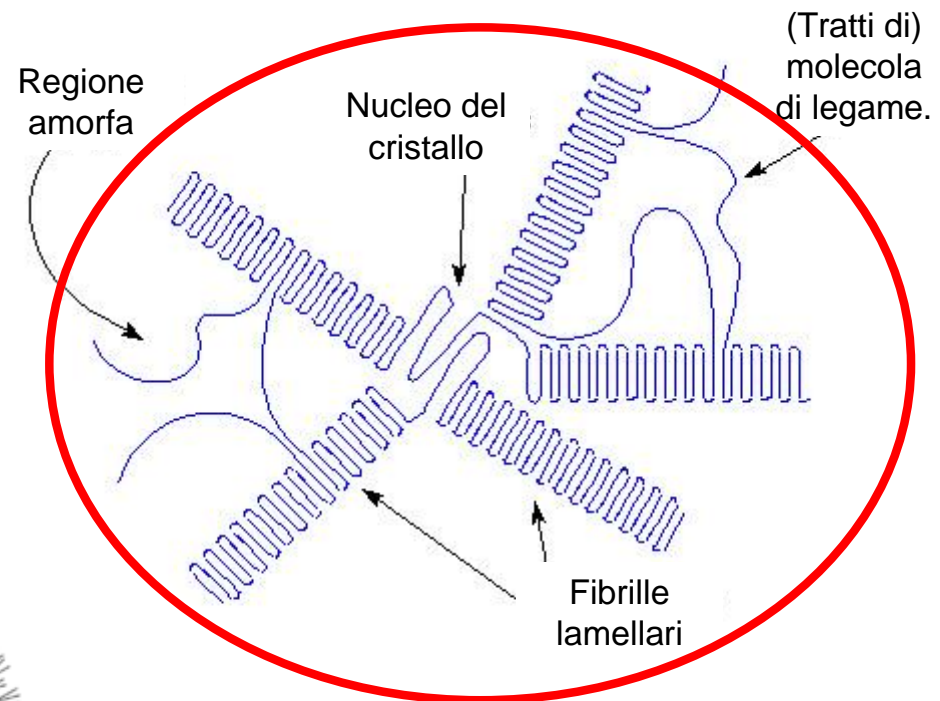
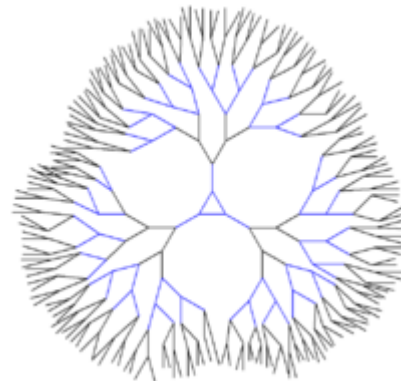
- **Stress meccanico** → allineamento delle catene (A)
  - Formazione reversibile di **fasci localmente ordinati** che si disfano quando il carico è rimosso.

## Regioni amorphe e regioni cristalline

- Le regioni amorphe sono formate da catene, o tratti di catena, che non sono riuscite a trovare strutture ripetitive/ordinate
- Un aggregato di lamelle si definisce *sferulite* (aggregato ordinato di zone amorphe e cristalline)

- In uno sferulite le lamelle si diramano in tre dimensioni come i raggi della ruota di una bicicletta a partire da un nucleo centrale [questa è la formazione di *fibrille lamellari*].

- Lo sferulite si può anche intendere come *dendrite di lamelle*.



Sferulite di una lamella cristallina

# Grado di cristallinità

È la percentuale di massa cristallina rispetto a quella complessiva.

**Definizione:**  $x_c = \frac{M_c}{M_c + M_a} = \frac{M_c}{M}$        $x_c < 1$       sempre

**Polimeri completamente amorfi**  $\Rightarrow$        $x_c = 0$

**Polimeri semicristallini:**

coesistenza di regioni amorfe e regioni cristalline.

**Proprietà estensive** (V, H, S) di un polimero parzialmente cristallino:

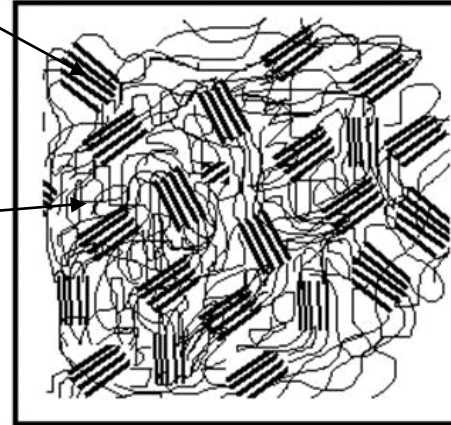
**intermedie tra quelle delle due fasi**

# Ipotesi fondamentale

Regione completamente cristallina

Regione completamente amorfa

Interfacce infinitesime



In tale ipotesi le  
proprietà estensive  
sono additive

**L'ipotesi fondamentale trascura:**

- **Ordine locale dello stato amorfo** (in regioni infinitesime le catene hanno disposizioni non casuali)
- **Difetti reticolari**, dovuti ai terminali di catena
- **Strutture alle interfacce** (sono zone di transizione di fase).

**Utilità dell'ipotesi fondamentale: valutazione quantitativa della cristallinità**