

DMA (Analisi dinamico meccanica)

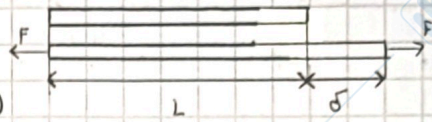
È una tecnica che serve per misurare le proprietà meccaniche del materiale nel range di deformazione elastica (reversibile)

Fondamenti di proprietà meccaniche

Lo stress, $\sigma = \frac{\text{Forza}}{\text{sezione}} = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = Pa$, è la sollecitazione a cui è sottoposto il materiale

Lo strain, $\epsilon = \frac{\delta}{L}$ numero puro

È il rapporto tra la deformazione (δ) e la lunghezza del materiale a riposo



Il modulo di Young $\cdot E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/A}{\Delta L/L_0}$ è una grandezza caratteristica del materiale ed esprime la propensione di un materiale a deformarsi a seguito dell'azione di una forza.

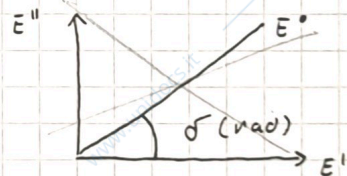
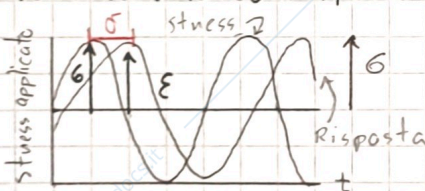
Legge di Hooke: $\sigma = E \cdot \epsilon$

Deformazione elastica: se il corpo è in grado di tornare alle dimensioni originarie quando non è più sottoposto all'azione di una forza

Deformazione plastica: se il carico agente sul corpo produce una deformazione irreversibile

Comportamento viscoelastico: Caratteristico dei polimeri poco reticolati, ed è intermedio tra quello elastico e quello dei fluidi.

Nella DMA viene applicata una sollecitazione oscillante sinusoidale ad un provino. A meno che il materiale non sia perfettamente elastico, lo sforzo misurato sarà in ritardo rispetto alla sollecitazione applicata di una differenza di fase δ



I polimeri hanno un comportamento in risposta alla sollecitazione che è la somma di due contributi: quello tipico di un solido elastico e quello di un fluido viscoso

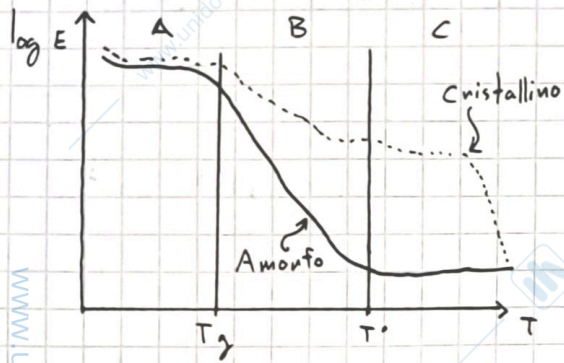
Il rapporto tra il valore massimo di sforzo e il valore massimo di deformazione dà il modulo complesso E^* , che comprende lo storage modulus (E') e il loss modulus (E'') che sono rispettivamente la capacità del campione di immagazzinare reversibilmente l'energia elastica, e la capacità del campione di dissipare energia attraverso lo scorrimento viscoso delle macromolecole.

E' è in fase con la sollecitazione, E'' è fuori fase. Quindi $0 < \delta < 90$
 $E = E' + E''$ ($E' = (G^0/G_0) \cdot \cos \delta$, $E'' = (G^0/G_0) \cdot \sin \delta$)

In un sistema lineare, ovvero a piccole deformazioni, ad una sollecitazione sinusoidale vi è sempre una risposta sinusoidale alla stessa frequenza. Generalmente sollecitazione e risposta differiscono in ampiezza e fase.

Il rapporto tra il modulo di perdita e di immagazzinamento fornisce la quantità $U = E''/E'$ noto come fattore di smorzamento meccanico, che è una misura della quantità di energia che viene dissipata come calore durante ciascun ciclo. $U = \tan \delta$

È possibile effettuare misure DMA a frequenza costante e temperatura variabile in un polimero, E è funzione della temperatura e presenta 3 comportamenti:



A: Quando $T < T_g$ mostra un comportamento vetroso, modulo quasi costante ed elevato

B: Quando $T_g < T < T^*$ il modulo diminuisce velocemente, regione viscoelastica

C: $T > T^*$ Il polimero amorfo diventa un liquido viscoso, quello cristallino ha una ritezione delle proprietà meccaniche

Aumentare la frequenza della sollecitazione equivale a studiare il campione a temperature più basse

Si posiziona un campione tra due piastre metalliche, e dopo aver misurato lo zero si applica una forza statica, questo permette di misurare la risposta del campione ad una compressione. Il modulo di Young si ricava dalla pendenza della retta

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Consente di ottenere informazioni relative alle transizioni che caratterizzano i materiali in funzione della temperatura

I polimeri allo stato solido possono essere amorfi (polistirene) caratterizzati solo dal fenomeno della transizione vetrosa, semi-cristallini (poliammide) caratterizzati da una fase del materiale che riesce a organizzarsi nello stato solido in maniera ordinata e una parte amorfa. Esistono anche i cristalli singoli.

Affinché un materiale polimerico possa cristallizzare devono essere rispettati alcuni requisiti fondamentali: La costituzione della catena deve essere regolare, tutte le unità del polimero devono essere dello stesso tipo, le ripetizioni di unità monomeriche devono susseguirsi in maniera regolare (es. tutti T/C) i difetti sfavoriscono l'impaccamento regolare, la costituzione dipende dalle condizioni di sintesi. Vale anche per i copolimeri a blocchi.

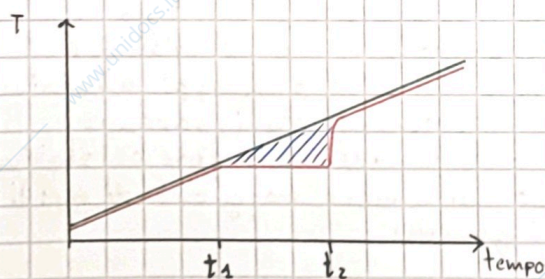
- La configurazione dipende dal tipo di sintesi, noi abbiamo sintetizzato il PS per via radicalica che porta ad ottenere un polimero atattico, quindi non può cristallizzare. Con una Ziegler-Natta si otterrebbe un polimero sindiotattico.
- La conformazione, ovvero la disposizione nello spazio dei vari gruppi che compongono le unità monomeriche, se viene ripetuta in modo regolare per tutta la catena si ottiene un materiale che può cristallizzare.
- L'impaccamento delle catene deve essere regolare, il raffreddamento deve essere lento per dare tempo alle catene di impaccarsi in modo regolare

Per poter lavorare a T sotto la T_{amb} utilizziamo $N_2(g)$, i polimeri gommosi a T_{amb} hanno una temperatura di transizione vetrosa al di sotto della T_{amb} .

La DSC è un'analisi differenziale, si analizzano due portacampioni uguali, uno con il materiale da analizzare e uno vuoto, otterremo un termogramma che rappresenta la differenza tra il crogiolo con il campione e quello vuoto.

I crogioli sono in alluminio, vengono forati e la calorimetria avviene in ambiente inerte, azoto gassoso.

Il calorimetro che abbiamo utilizzato è a flusso di calore, in cui entrambi i crogioli sono in un'unica fornace e un sistema di termocoppie rileva la temperatura di ognuno dei due crogioli in funzione del tempo e rappresenta nel termogramma il ΔT tra i due.



Riferimento (vuoto):
Campione (pieno)
Entalpia di transizione

Finché non inizia il fenomeno (es. fusione) gli andamenti saranno analoghi, al tempo t_1 inizia la fusione, che avviene a T costante, quando la fusione termina a t_2 il comportamento delle due rette tornano ad essere uguali. Il $\Delta T = T_c - T_r$ definiva la transizione del materiale. Possiamo determinare la T di inizio e fine transizione e l'energia associata alla trasformazione.

Nel termogramma i picchi verso il basso rappresentano fenomeni endotermici quelli verso l'alto quelli esotermici.

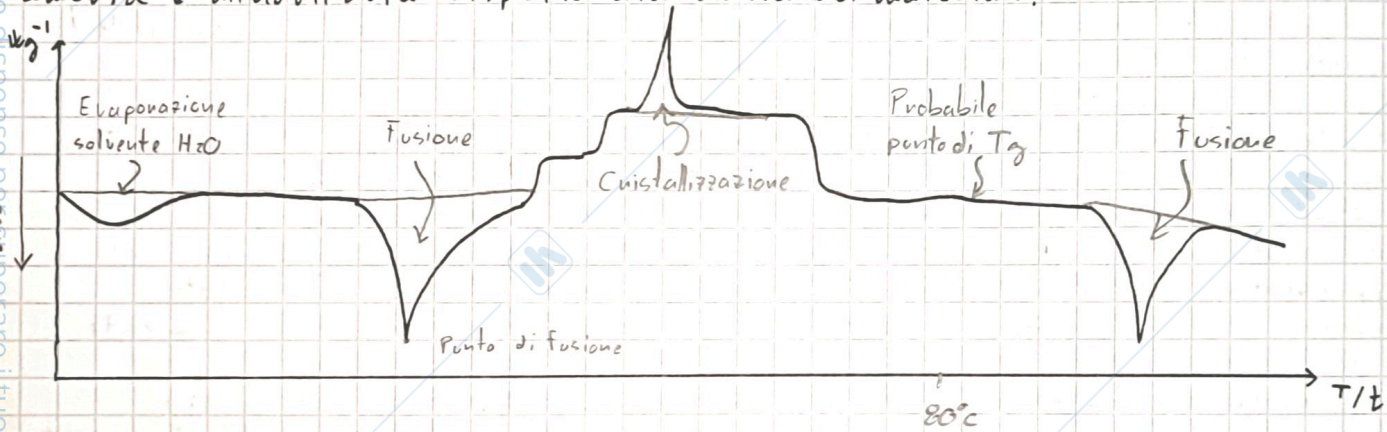
Se il fenomeno da analizzare è poco intenso in termini energetici, è possibile aumentare la sensibilità dello strumento aumentando la massa del campione da analizzare o aumentando la velocità di scansione.

Se invece dovessimo avere fenomeni molto ravvicinati, è possibile aumentare la risoluzione diminuendo la velocità di scansione.

Termogramma nylon 6,6

Il materiale è semicristallino, il grado di cristallinità del materiale può essere evidenziato in primo riscaldamento dal primo picco endotermico. Il picco ci dà il punto di fusione mentre l'integrale normalizzato rispetto alla massa indica la cristallinità del materiale. Il fenomeno endotermico prima del primo picco è dovuto all'evaporazione del solvente e H_2O in secondo riscaldamento non ci sarà. Il primo riscaldamento elimina le impurezze. Il materiale viene poi fatto cristallizzare per raffreddamento e si può osservare un picco verso l'alto (trasf. esotermica) di cui possiamo calcolare entalpia e temperatura alla quale avviene. Per un secondo riscaldamento è possibile studiare la fusione dei cristalliti creati con il raffreddamento da fuso.

Le poliammidi sono altamente cristalline, non è possibile rilevare la temperatura di transizione vetrosa (c.ca $80^\circ C$), siamo al di sotto della sensibilità strumentale. La loro forma cristallina è stabilizzata da legami H intramolecolari, la fase amorfa è minoritaria rispetto alla massa del materiale.



Termogramma nylon 6,10

Il termogramma è simile a quello del 6,6, la differenza maggiore è la T_{fus} più bassa nel 6,10 (260° nel 6,6; 215° nel 6,10), il primo motivo è che nel nylon 6,6 a parità di lunghezza di catena è presente un maggior numero di gruppi amminici che possono instaurare interazioni come legami idrogeno intermolecolari, saranno quindi favorite tra le catene le config. trans planari che stabilizzano la fase cristallina. Il secondo motivo dipende dal fatto che avendo il 6,10 un numero maggiore di metili statisticamente sarà più probabile avere dei difetti (gauche).

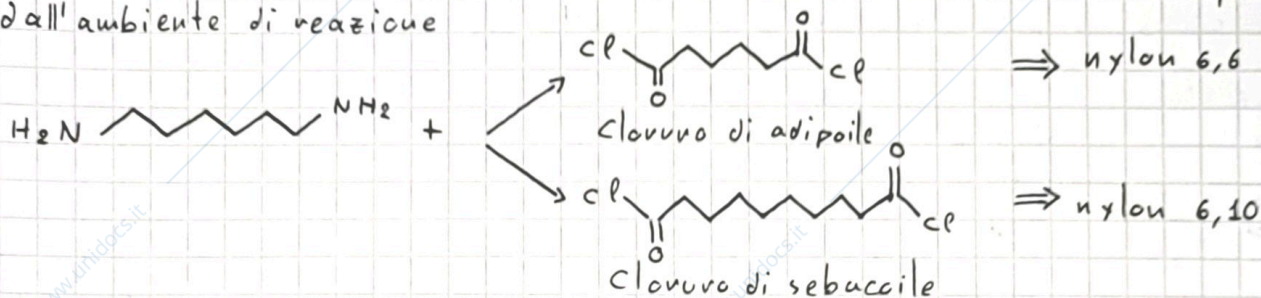
Sintesi del nylon tramite polimerizzazione interfacciale

Si lavora in soluzione utilizzando due solventi tra di loro immiscibili, acqua e un solvente organico. Nella fase acquosa viene disciolto il monomero che contiene idrogeni mobili, in questo caso l'esametildiammina; nella fase organica il cloruro dell'acido bicarbossilico.

Si avrà una reazione di policondensazione tra una diammina e un diacido all'interfaccia delle due soluzioni immiscibili tra loro.

La reazione viene spostata verso i prodotti grazie all'estrazione del polimero che si forma all'interfaccia, che si arricchiva di nuovi monomeri, e la reazione continuerà.

La reazione viene considerata irreversibile visto che eliminiamo il prodotto dall'ambiente di reazione.



Il solvente organico in cui sciogliamo il cloruro dell'acido non deve sciogliere il polimero.

La fase acquosa ha una densità maggiore del solvente organico, va quindi posizionata in basso (nell'ambiente di reazione), se il solvente organico dovesse essere versato prima la reazione avverrebbe comunque, ma non avremmo la formazione di una interfaccia, si avrebbe una massa informe.

La reazione avviene a temperatura ambiente, possiamo quindi sintetizzare poliammidi poco stabili ad alte temperature. Solitamente vengono sintetizzate in bulk a temperature prossime a quelle di fusione, processo critico per materiali sensibili alle alte temperature.

È possibile far avvenire la reazione a T_{amb} e filarlo a mano grazie al fatto che utilizziamo il cloruro dell'acido, un cloruro acilico, questo porta ad avere degli svantaggi:

- Il prodotto di scarto della policondensazione è HCl e non H_2O
- I cloruri acilici idrolizzano molto facilmente, la vetreria deve essere asciutta e la fase organica va preparata appena prima del suo utilizzo.

L' HCl prodotto viene neutralizzato utilizzando l'ammina in forte eccesso (3:1), avere il rapporto 1:1 è molto importante per le polimerizzazioni in massa, meno per quelle in soluzione.

Il polimero ottenuto viene lavato in una soluzione idroalcolica e poi in acqua fino ad avere un pH neutro.

Dopo asciugatura il prodotto viene asciugato e pesato per calcolare la resa.

Polimerizzazione radicalica dello stirene con diverse $[I]$

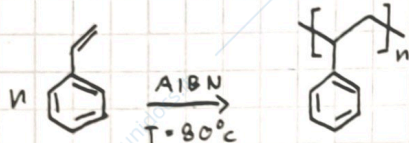
Polimerizziamo 3 diversi polistireni (PS) con 3 diverse masse molecolari medie (\bar{M}) tramite polimerizzazione radicalica utilizzando diverse concentrazioni di iniziatore ($[I]$)

Il monomero (lo stirene) viene precedentemente purificato.

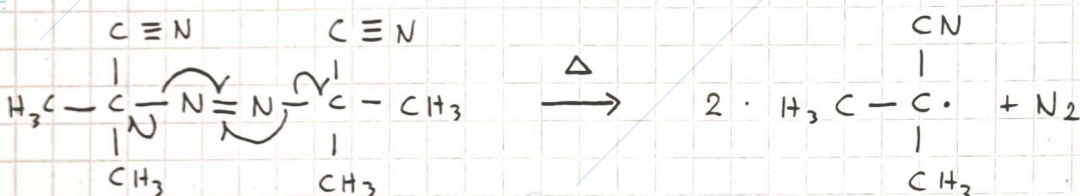
Lo stirene è molto reattivo e in presenza di luce possono dare reazioni di polimerizzazione spontanea a T_{amb} . vengono quindi conservati con degli inibitori (TBC terbutil catecolo) che impediscono la polimerizzazione.

Lo stirene viene purificato a T_{amb} a pressione ridotta sfruttando le diverse T_{eb} del monomero e del TBC se distillassimo scaldando la soluzione innescheremmo la polimerizzazione per effetto termico.

Come iniziatore si utilizza l'AIBN a $80^\circ C$



La dissociazione dell'AIBN può avvenire per riscaldamento o irraggiamento



2,2'-azobis-butirronitrile (AIBN)

La temperatura di dissociazione dipende molto dal solvente, nel nostro caso utilizziamo il toluene, a 80° si ha una buona cinetica.

Con il solvente varia la costante di dissociazione (K_d)

Dopo aver disciolto completamente l'AIBN in toluene si preparano 3 diverse soluzioni con 3 diverse concentrazioni di iniziatore e stirene (in toluene) che verranno lasciate reagire per 4h a $80^\circ C$ cca. Il volume di monomero è lo stesso per tutte e 3 le provette.

Trascorse le 4h il polimero in ogni provetta viene fatto coagulare versandolo in un non solvente, ovvero un liquido che abbia scarsa affinità con il polimero in questo caso etanolo, metanolo o acqua (CH_3OH , C_2H_5OH). All'interno dell'etanolo si formerà una massa, che verrà messa su un vetrino e spremuta con la spatola e il non solvente. Durante questa fase i polimeri a MM più bassa non precipiteranno (la soluzione rimane lattiginosa) e questo cambierà l'indice di polidispersità.

I polimeri vengono poi asciugati in stufa per asciugarlo completamente e poi valutare la resa

Il grado di polimerizzazione (\overline{DP}_n) è inversamente proporzionale alla $[I]$
 $\overline{DP}_n \propto [M] \cdot [I]^{-1/2}$ e direttamente proporzionale alla $[M]$

Per il PS1, quello a $[I]$ minore avrà la MM più elevata: $\bar{M}_w = 100000$

Finire lezione per \overline{DP}_n di PS1, PS2, PS3

Viscosimetria

La massa molecolare media viscosimetrica (\bar{M}_v) può essere determinata valutando sperimentalmente la viscosità intrinseca della soluzione di polistirene tramite la relazione di Mark-Houwink

$$[\eta] = K' \bar{M}^a$$

η = viscosità intrinseca
 \bar{M} = massa molecolare media viscosimetrica

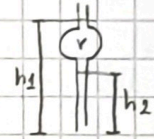
K' , a } Costanti empiriche caratteristiche del sistema solv/polimero

Per polistirene / toluene
 $K' = 0,011 \text{ ml}^2/\text{g} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ ml}^2/\text{mg}$
 $a = 0,72$

$0,5 < a < 0,8$ macromolecole flessibili
 $1 < a < 2$ macromolecole rigide

Per ricavare la viscosità utilizziamo un viscosimetro a capillare tipo Ubbelohde. Misurando il tempo impiegato dal liquido a fluire tra due tacche sul capillare tramite la legge di Poiseuille

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \cdot R^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot \eta \cdot L} \Rightarrow t = \frac{8 \cdot \eta \cdot L}{\pi \cdot \rho \cdot g \cdot R^4} \cdot \left[\frac{h_2}{h_1} \right] \Rightarrow t = \left[C \right] \cdot \frac{\eta}{\rho}$$



$\frac{dV}{dt}$ = Volume di liquido che fluisce attraverso il capillare nell'unità di tempo

ΔP = differenza di pressione idrostatica che diminuisce da $\rho \cdot g \cdot h_1$ a $\rho \cdot g \cdot h_2$

R, L = Raggio, Lunghezza del capillare

ρ, g = Densità del liquido, accelerazione di gravità

- Costante del viscosimetro
- Viscosità dinamica del liquido
- Costante del viscosimetro

Per arrivare alla valutazione della viscosità partendo da misurazioni di tempo dovremo lavorare con soluzioni molto diluite, potremo quindi considerare uguali la densità della soluzione polimerica e la densità del solvente puro

Viscosità relativa: $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot \rho}{t_0 \cdot \rho_0} \approx \frac{t}{t_0}$ Nelle soluzioni diluite $\rho \approx \rho_0$

Viscosità specifica: $\eta_{sp} = \eta_r - 1 \approx \frac{t - t_0}{t_0}$
 t_0 = tempo impiegato dal solvente a fluire
 t = tempo impiegato alla soluzione a fluire

Viscosità ridotta: $\eta_{rid} = \eta_{sp} / C$ Normalizzata rispetto alla C = Concentrazione della soluzione polimerica

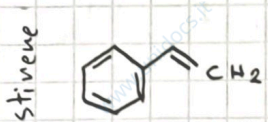
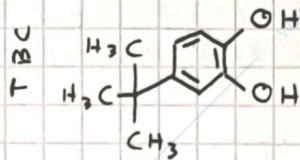
Viscosità inerente: $\eta_{inh} = \ln(\eta_{rid}) / C$

Per ricavare la viscosità intrinseca: $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right)$
 Se riportiamo in grafico la viscosità ridotta e quella inerente in funzione della concentrazione e facciamo tendere C a 0, per doppia estrapolazione ricaviamo la viscosità intrinseca (all'interpolazione delle due rette, teoricamente a $C=0$).

Utilizzando poi la relazione di Mark-Houwink si calcola la massa molecolare media viscosimetrica \bar{M}_v

Il polimero (PS) viene prima disciolto in toluene a 300 con ricadere a bolle per non alterare la concentrazione della soluzione, filtriamo con filtro a siringa e effettuiamo diverse misurazioni a differenti concentrazioni di soluzione diluendola direttamente nel viscosimetro.

Purificazione dello stirene (monomeri vinilici)

T_b = 145-146 °CT_b = 285 °C

4-ter-butyl-catecolo (< 1%)

a p = 1 atm

I monomeri vinilici sono molto reattivi a causa della presenza del doppio legame a T amb. e per effetto della luce solare possono dare reazioni di polimerizzazione. Sono quindi addizionati con stabilizzanti che hanno la funzione di catturare i radicali e inibiscono la polimerizzazione.

Per eliminare gli stabilizzatori si purifica il monomero a pressione ridotta. Con una distillazione classica lo sty inizia a polimerizzare.

Si utilizza una pompa da vuoto / azoto, ci sono due linee una per il vuoto e una per l'azoto. Utilizzando una pompa rotativa a olio è possibile raggiungere pressioni dell'ordine di 10^{-3} torr. Questa pompa passa prima per una trappola non è collegata direttamente alla linea del vuoto, la trappola è un provettone da vuoto, questo impedisce che le impurezze vadano all'interno della pompa. Dopo la trappola c'è la linea da vuoto con 4 rubinetti in teflon.

L'altra linea è collegata all'azoto gassoso, che permette di mantenere il materiale in atmosfera inerte, anche questa linea ha 4 rubinetti, possiamo quindi fare prima il vuoto nel pallone e poi far arrivare N₂ (g) anidrificato. Per anidrificare l'azoto questo passa prima di entrare nella linea tramite una colonna contenente zeoliti in pellet, che hanno dei nano pori che assorbono l'umidità, come indicatore si utilizza cloruro di cobalto (blu secco, rosa umido).

La trappola viene inserita in azoto liquido, così da far condensare i vapori di solvente e non solvente ancora nel polimero, in questo modo la pompa non viene inquinata.

Per purificare il monomero lo inseriamo in un pallone a due colli che colleghiamo con un collo ad un provettone codato tramite un tubo a "U" in N₂ (l) (il punto di raccolta va raffreddato), l'altro collo viene collegato alla linea dell'azoto.

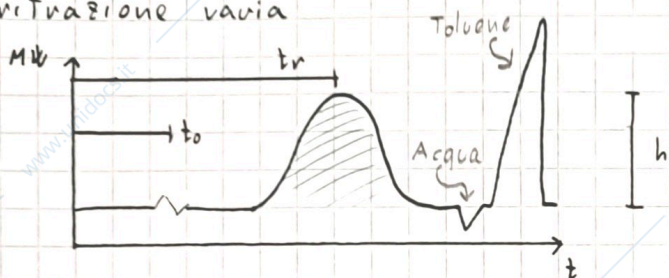
Il provettone codato è collegato alla linea del vuoto. Può capitare che il tubo a "U" si saturi di vapori di stirene, la pressione nel pallone contenente il monomero da purificare aumenta e il liquido non bolle più; in questo caso si interrompe il vuoto e si apre il flusso di azoto che farà fluire l'eccesso di vapori di sty.

Gel Permeation Chromatography (GPC) [0 SEC]

La GPC è una cromatografia ad alta performance

La colonna di fase stazionaria è formata da materiale inerte e poroso come silice o un polimero altamente reticolato con una certa rugosità superficiale. La separazione delle componenti della soluzione avviene sfruttando il diverso volume idrodinamico delle macromolecole, a seconda della loro lunghezza. Le catene potranno passare più o meno velocemente, le molecole più corte penetrano nei pori all'interno delle particelle della fase stazionaria, mentre le molecole più lunghe passano tra gli interstizi. Quindi le molecole lunghe eluiranno prima di quelle corte.

Si prepara una soluzione con THF, toluene e sty e dopo averla filtrata con un filtro in teflon, si inietta nella macchina con una siringa Hamilton. Il rivelatore a indice di rifrazione mosterà dei picchi quando l'indice di rifrazione varia.



t_r = tempo di ritenzione
 h = altezza picco
 A = area picco
 t_0 = tempo di non ritenzione
 $K = (t_r - t_0) / t_0$

Quando i componenti del campione non vengono eluiti si registra una linea retta che prende il nome di baseline. Quando il campione viene eluito il rivelatore registra un picco.

Il tempo che intercorre tra l'iniezione del campione e il picco è chiamato t_r .

Il tempo che il solvente impiega per attraversare la colonna è il t_0 .

K è il fattore di ritenzione, costante per qualsiasi lunghezza di fase stazionaria.

L'ultimo picco nel grafico è dato dal toluene ad alto grado di purezza, di cui si conoscono i tempi di eluzione (45'), viene usato come indicatore di fine.

Il picco verso il basso prima del toluene è dato dall'acqua, che nonostante abbia un peso molecolare minore, e quindi dovrebbe figurare dopo, presenta interazioni con la fase stazionaria a causa della sua polarità.

Bisogna evitare che ci siano bolle d'aria nella soluzione da analizzare, altererebbero la misura.

Media numerale: $\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$

Media ponderale: $\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$

$\bar{M}_w > \bar{M}_n$, se tutte le catene avessero la stessa lunghezza $\bar{M}_w = \bar{M}_n$, nella realtà non è così. Possiamo definire l'indice di polidispersità: $PD = \bar{M}_w / \bar{M}_n > 1$. Molte proprietà dei polimeri dipendono dalle masse molecolari.

Nella GPC i pesi molecolari bassi usciranno per ultimi, quelli alti per primi. La forma del picco rispecchia la distribuzione dei pesi molecolari.

Meccanismo di separazione

Si deve correlare il volume di ritenzione con il peso molecolare.

Il volume dell'eluente si divide in due contributi: V_i , il volume dell'eluente all'interno dei pori e V_v , il volume dell'eluente all'interno degli spazi vuoti tra le particelle.

A V_v attraversa la colonna con la velocità di flusso, se il volume della singola catena di polimero è abbastanza piccolo, potrà entrare all'interno dei pori.

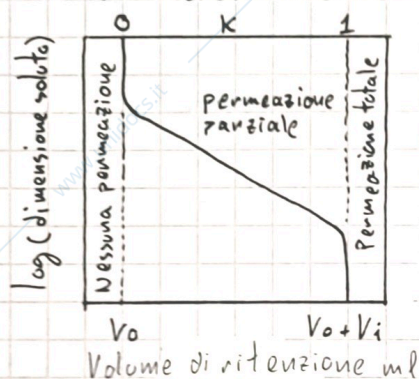
Se il campione è polidisperso (come è nei casi reali):

$$V_R = V_v + K \cdot V_i$$

Con V_R volume di ritenzione, V_v (o V_0) volume tra le particelle dell'impaccamento, V_i volume dei pori e K coefficiente di distribuzione del polimero nei pori ed è funzione sia della dimensione dei pori che della dimensione molecolare, e indica la frazione di volume dei pori accessibile al soluto.

$K=0$ se le macromolecole sono grandi, quindi il soluto non passerà tra i pori

$K=1$ se le macromolecole diffondono completamente nella fase stazionaria



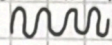
Nessuna permeazione, $K=0 \Rightarrow V_R = V_0$

Permeazione totale, $K=1 \Rightarrow V_R = V_0 + V_i$

Curva di calibrazione (Svantaggio della GPC rispetto alla viscosimetria)

La GPC richiede una procedura di calibrazione, che consiste nel prendere una serie di polimeri a peso molecolare noto e basso indice di polidispersità, indicati come standard di calibrazione, li si fa passare nella colonna e si genera un grafico empirico di $\log M$ vs V_R . Il computer assegna un peso molecolare per ogni valore di V_R .

Polimeri amorfi e semicristallini

Da soluzione si possono ottenere microcristalli a lamella singola (losanghe), dove la catena si ripiega in modo ordinato su se stessa 

Da fuso si formano delle sferuliti, la cinetica di raffreddamento influenza molto la dimensione delle sfere e la presenza di difetti.

I polimeri semicristallini presentano una elevata deformabilità, le sferuliti si svotano e le macromolecole tendono ad allinearsi nel senso dello sforzo.

Se la velocità di accrescimento è alta le sferuliti saranno poco accresciute e avremo un'alta deformabilità, se è bassa saranno molto accresciute e avremo una bassa deformabilità.

Polimeri amorfi

Supponiamo di portare il polistirene a una temperatura molto maggiore della T_g (es. 300°C) otterremo un fluido. La viscosità del fluido aumenterà mentre la temperatura diminuisce, fino ad arrivare a una temperatura critica (T_g) dove la viscosità aumenta in modo esponenziale.

Raffreddando il fluido le catene diventano sempre più rigide, sotto la T_g le catene non riusciranno più a muoversi e il materiale diventerà rigido e $\eta \rightarrow \infty$

Nel caso in cui un materiale fosse caratterizzato da T_g , nel termogramma si osserverà una variazione (un gradino) del calore specifico in funzione della temperatura in corrispondenza della T_g

I parametri che influenzano la T_g di un polimero possono essere interni: natura chimica, ovvero la possibilità di mobilità a livello conformazionale, la possibilità di interazioni intermolecolari o la natura chimica dei sostituenti o esterni: massa molecolare, distribuzione delle masse molecolari, cristallinità, reticolazione o la presenza di additivi (plastificanti).

Per quanto riguarda i parametri interni, all'aumentare dell'ingombro sterico dei sostituenti sulla catena principale la T_g aumenta perché la mobilità della catena intrinseca diminuisce. La polarità del sostituente fa aumentare la T_g . Per i parametri esterni: al di sopra di MM dell'ordine di 10^5 la T_g tende a un plateau, sotto questi valori è possibile osservare una dipendenza della T_g dalla MM .

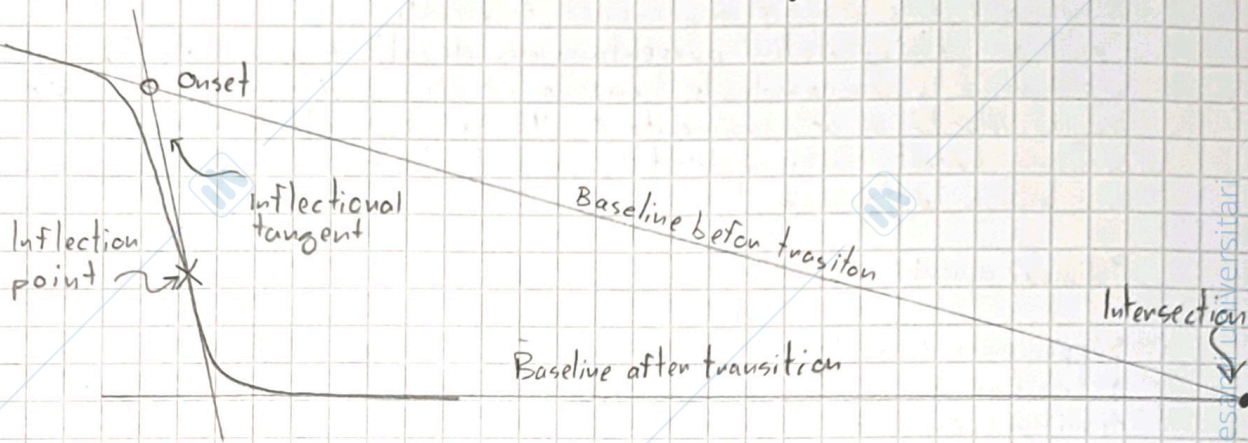
La presenza di plastificanti abbassa la T_g perché aumenta localmente la mobilità della catena.

La presenza di acqua porta alla formazione di legami idrogeno e la T_g diminuisce.

La T_g rappresenta il valore di temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso, rigido e fragile. Non è una transizione termodinamica ma cinetica.

Elaborazione dati T_g

Un metodo è utilizzare il punto di flesso.
 Altro metodo è la T_g come onset definendo la baseline prima della transizione e la tangente al punto di flesso, l'intersezione delle due è la T_g di onset



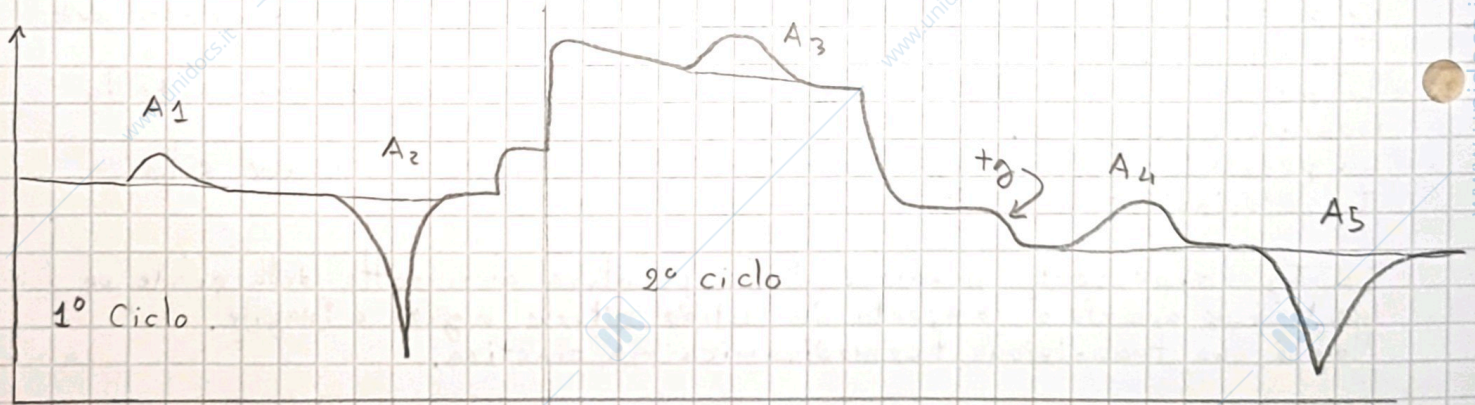
Una terza definizione è il metodo delle bisettrici, l'intersezione delle base line prima e dopo la transizione

Si effettuano due cicli di riscaldamento per eliminare residui di solvent e, acqua additivi e la storia termomeccanica del materiale

I PS atattici sintetizzati avranno una T_g in funzione della temperatura, a meno che la MM non sia oltre il punto di plateau

In alcuni polimeri, come il PET, si possono osservare fenomeni esotermici all'aumentare della temperatura dovuti alla formazione di strutture ordinate dalle porzioni di materiale nello stato amorfo. Scaldando ulteriormente il materiale fonderà e fonderanno anche i cristalliti formati durante la fase di riscaldamento.

L'area sottesa dalla 2^a fusione, sarà la somma delle aree esotermiche dovute alla formazione dei cristalliti in riscaldamento e in raffreddamento



A_3 = Cristalli formati per raffreddamento

A_4 = Cristallizzazione in riscaldamento

A_5 = Fusione del materiale, area di $A_5 = A_3 + A_4$

Polimeri allo stato solido

Possono essere amorfi (PS) o semicristallini (nylon 6,6 e 6,10)

Per essere semicristallino un polimero deve rispettare i parametri di: costituzione, configurazione, conformazione e impacchamento.

I parametri di costituzione e configurazione sono determinati in partenza.

Per quanto riguarda la conformazione si studia la disposizione spaziale del monomero e l'energia associata a ciascuna rotazione per prevedere le proprietà del polimero

L'energia conformazionale $E = E_0 + \sum E_T + \sum E_\Theta + \sum E_{nb}$

E_0 : Contributi configurazionali, intermolecolari

E_T : energia di formazione di un legame

E_{nb} : Energia di interazione intramolecolare tra atomi non legati tra loro

E_Θ : energia di rotazione attorno a un legame

È possibile calcolare la probabilità di ottenere una certa conformazione

L'energia conformazionale sarà maggiore in corrispondenza delle conformazioni eclissate e di minimo in corrispondenza di quelle sfalsate. Le conformazioni a energia minore avranno un peso statistico maggiore

Se prendiamo in considerazione una molecola come il propano, la sua conformazione è definita da due angoli di legame Θ_1 e Θ_2 , il diagramma energetico diventerà una mappa bidimensionale.

Aumentando la lunghezza della molecola, aumentano le possibili conformazioni, e quindi la mappa energetica. Alcune conformazioni sono ad energia troppo elevata e non potranno esistere.

La probabilità di ottenere una molecola trans planare diminuisce all'aumentare della lunghezza della catena, arrivando a 0 per un numero indefinito di CH_2 come per il polietilene. Ci sono degli altri parametri che stabiliscono delle interazioni tra le macromolecole che si aggregano e stabiliscono delle interazioni tra loro dando origine a una fase solida. Per la singola macromolecola

Le singole macromolecole in un cristallo devono valere due principi:

- Il principio di minima energia interna conformazionale, la conformazione di una catena polimerica in un cristallo corrisponde ad uno dei minimi dell'energia interna conformazionale della catena isolata soggetta ai vincoli del principio di equivalenza
- Principio di equivalenza, la conformazione di una catena polimerica in un cristallo è definita da una successione di unità strutturali che occupano posizioni geometricamente equivalenti. Per le catene che si aggregano

Se prendiamo in esame il polietilene, per il primo principio ci aspettiamo che la configurazione trans, per una catena che aggrega con altre per dare una struttura cristallina sarà più favorevole rispetto alla gauche (+o-)

Se consideriamo n catene di polietilene, assumeranno la conformazione a minor energia e aggrenderanno generando una situazione ordinata (cristallina) che nel caso di un polietilene lineare sarà una cella ortorombica centrata e 5 catene in disposizione trans planare. È una situazione ideale, nella realtà avremo dei difetti, saranno sempre trans planari ma non sempre le distanze tra le catene saranno rispettate. Avremo dei difetti anche alle interfacce. La fase cristallina è caratterizzata da transizioni del 1° ordine, la fase amorfa dalla transizione vetrosa (2° ordine).

Nel P.P. isotattico è possibile prevedere una conformazione a elica, una serie di conformazioni trans-gauche con ripetizioni di 3 unità monomeriche