

## Capitolo 1: introduzione, pesi molecolari, nomenclatura

In questo primo capitolo verranno introdotte le nozioni di base e illustrate le peculiarità legate al concetto di peso molecolare per un polimero.

Con il termine polimero (dal greco *poli* = tante e *meros* = parti) si intende un prodotto le cui molecole sono costituite da numerose unità strutturali, di natura bi o polivalente, e poche unità terminali monovalenti. I polimeri sono formati da un insieme di macromolecole, ossia di molecole di alto peso molecolare. Con la terminologia corrente le parole "polimero" e "macromolecola" tendono ad essere usate in modo interscambiabile. Più specificamente si usano le seguenti definizioni:

- Omopolimero: polimero costituito da unità strutturali tutte uguali
- Copolimero: polimero costituito da due (o più) unità strutturali differenti
- Grado medio di polimerizzazione  $X$ : numero medio di unità strutturali ripetenti presenti in ogni molecola ( $XM \rightarrow M_x$ )

I precursori dei polimeri sono i monomeri, sostanze chimiche semplici di basso peso molecolare in buona parte derivanti dalla petrolchimica. Le unità strutturali (ripetenti) dei polimeri sono quindi correlate alla composizione dei monomeri.

E' convenzione classificare i polimeri in base al loro peso molecolare o grado medio di polimerizzazione  $X$ . In particolare gli oligomeri sono caratterizzati mediamente da valori di  $X = 2 \div 10$ , i bassi polimeri da  $X = 10 \div 100$ , i medi polimeri da  $X = 100 \div 1000$  e gli alti polimeri da  $X > 1000$ .

Gli oligomeri e i bassi polimeri trovano impiego soprattutto nel campo delle vernici, degli adesivi e degli impregnanti, mentre i polimeri di alto peso molecolare formano la maggioranza delle materie plastiche e gomme di uso corrente.

I polimeri possono essere sia naturali sia di origine sintetica. I polimeri naturali, o biopolimeri, sono sostanze praticamente ubiquitarie: tra essi si possono citare la cellulosa, le proteine, il DNA. Va inoltre sottolineato come i polimeri sintetici di interesse industriale siano in realtà delle miscele di specie omologhe, vale a dire siano formati da macromolecole di stessa composizione chimica ma diversa lunghezza di catena. Questo avviene perché i processi

industriali non sono in grado di generare macromolecole tutte della stessa lunghezza (contrariamente al caso di molti polimeri naturali). La chimica dei polimeri o chimica macromolecolare è una chimica essenzialmente organica, prevalentemente di tipo molecolare e basata sulla formazione di legami covalenti puri o polarizzati.

L'importanza tecnologica della chimica dei polimeri è notevole: la natura chimica dei monomeri (e quindi la loro scelta) abbinata alla conduzione del processo di polimerizzazione consente un controllo della struttura polimerica ottenibile sia a livello molecolare (catene lineari, ramificate, reticolate, isomerie geometriche e strutturali) sia a livello morfologico (fasi amorfe, cristalline o a ordinamento parziale). Questi aspetti a loro volta influenzano le proprietà fisico-meccaniche dei materiali, le loro tecnologie di trasformazione e in definitiva gli usi e le applicazioni.

Da un punto di vista storico, i polimeri sono stati impiegati dall'uomo ben prima di conoscerne la struttura e le tecniche di produzione. I primi esempi di impiego risalgono all'utilizzo della gomma naturale (che è il poliisoprene 1,4 cis) già a livello delle civiltà precolombiane, mentre è nell'800 che si afferma progressivamente l'uso della cellulosa e sue modifiche (acetato) e dei vulcanizzati a base di gomma naturale. Il primo materiale polimerico interamente sintetico è la bakelite, un polimero reticolato ottenuto a partire da fenolo e formaldeide, sviluppato nel 1901 ed apprezzato per le sue proprietà di isolamento termico ed elettrico.

E' tuttavia qualche decennio più tardi (anni '20) che il chimico tedesco H. Staudinger (premio Nobel nel 1953) conia il termine "*macromolecola*", e porta al superamento del concetto di aggregato colloidale impiegato fino ad allora per descrivere la struttura dei materiali polimerici.

Da un punto di vista industriale, i periodi a cavallo delle due guerre mondiali hanno visto il crescente sviluppo di molti polimeri sintetici, mentre è dovuto all'americano P.J. Flory, un matematico premio Nobel per la chimica nel 1974, la razionalizzazione delle teorie dei processi di polimerizzazione e di dinamica macromolecolare che ancora oggi rappresentano la base della scienza dei polimeri.

Infine, va ricordata come ultima "*milestone*" la scoperta dei processi di sintesi stereospecifica attraverso i catalizzatori di

Ziegler-Natta (anch'essi premi Nobel per la chimica nel 1963) che hanno consentito la produzione su larga scala di molte materie plastiche oggi di larghissimo consumo (al primo posto il Polipropilene isotattico) e che hanno influenzato in modo determinante lo sviluppo della società moderna.

La caratteristica saliente dei polimeri è la loro natura macromolecolare, che consente lo sviluppo di architetture molecolari ed organizzazioni topologiche distinte.

Si parla di polimero lineare quando ci si riferisce a macromolecole di peso molecolare alto quanto si vuole, ma comunque finito e misurabile e dotate di due sole terminazioni di catena. Quando le catene presentano più terminazioni, i polimeri corrispondenti vengono detti ramificati e continuano a esibire peso molecolare finito e misurabile. Se i segmenti o le ramificazioni di catena sono tra loro interconnessi attraverso legami chimici primari, il polimero è detto reticolato: in questo caso non è possibile individuare le terminazioni di catena (si tratta di un'unica grande macromolecola) e il peso molecolare, che risulta non misurabile, viene considerato per convenzione infinito (vedi Figura 1).



Figura 1. Possibili architetture molecolari dei polimeri

Da un punto di vista tecnologico queste differenze topologiche portano ricadute molto rilevanti. I polimeri lineari o al massimo ramificati sono materiali polimerici detti termoplastici, ossia per somministrazione di energia termica passano, in corrispondenza di

una determinata temperatura che è caratteristica di ciascun polimero, allo stato di liquido viscoso. Ed è proprio in queste condizioni che avvengono normalmente le operazioni di trasformazione del materiale (estrusione, stampaggio, soffiatura etc.), che sono eventualmente effettuabili anche più volte. I polimeri lineari sono inoltre solubili in solventi adatti (cioè termodinamicamente affini). Al contrario, i polimeri reticolati sono anche detti termoindurenti perché per riscaldamento non fondono né rammolliscono ma anzi aumentano la loro rigidità. Questo comportamento è dovuto al fatto che le macromolecole sono legate chimicamente e non possono scorrere per sollecitazione termica né meccanica. Nei termoindurenti le operazioni di trasformazione partono da precursori liquidi o solidi ma comunque di basso peso molecolare, e devono prevedere contemporaneamente la formatura del manufatto e la reazione chimica di reticolazione: il processo di trasformazione risulta quindi in questo caso irreversibile. A differenza dei termoplastici, i polimeri termoindurenti sono inoltre insolubili o tutt'al più rigonfiabili in un opportuno solvente.

Nelle comuni sostanze molecolari, il peso (o massa) molecolare può essere espresso come rapporto tra massa e numero di moli ( $M=W/N$ , con  $M=M_0 X$ ). Nel caso dei polimeri la peculiarità è rappresentata dal fatto che si tratta di sistemi eterogenei dal punto di vista delle lunghezze di catena e ciò si riflette in una non omogeneità dei pesi molecolari; per questa ragione è necessario impiegare funzioni o grandezze statistiche per descrivere tale eterogeneità.

Il termine polidispersità indica proprio il fatto che il polimero è costituito da una miscela di specie omologhe che portano a una distribuzione di pesi molecolari. Risulta quindi necessario impiegare una opportuna funzione matematica che descriva in modo quantitativo e predittivo la polidispersità del polimero; questa funzione è rappresentata dalla funzione di distribuzione dei pesi molecolari. Varie espressioni analitiche sono state proposte, il più delle volte correlabili a particolarità del processo di sintesi del polimero stesso. È interessante sottolineare come in realtà una distribuzione dei pesi molecolari non possa mai essere espressa da una funzione di tipo gaussiano (cioè simmetrica rispetto alla mediana).

In molti casi il dettaglio della distribuzione dei pesi molecolari di un determinato polimero non è noto, anche perché la sua determinazione può risultare sperimentalmente onerosa. E' allora frequente ricorrere a valori medi del peso molecolare, che sono in realtà punti singoli della funzione di distribuzione. Le medie più importanti, come si vedrà, sono spesso correlabili a ben precise tecniche analitiche di caratterizzazione e a loro volta sono legate a diverse proprietà fisiche del materiale polimerico.

Si parla di curve di distribuzione dei pesi molecolari come forme di rappresentazione grafica della funzione di distribuzione. Tali curve sono essenzialmente la curva cumulativa o integrale e la curva differenziale della distribuzione. Per meglio comprenderne il significato fisico si immagini di avere a che fare con un generico polimero lineare polidisperso, ossia caratterizzato da una distribuzione dei pesi molecolari. Tale polimero può essere suddiviso in un numero  $n$  di fettine tra loro omogenee per peso molecolare, ossia caratterizzate da macromolecole tutte della stessa lunghezza (tale operazione non è solo teorica ma in realtà descrive quello che sperimentalmente è un'operazione di frazionamento del polimero in esame). Si indichi con  $W_c$  la frazione ponderale di polimero con peso molecolare pari o inferiore a  $c$ , e con  $W_0$  il peso totale del polimero iniziale. Si costruisca quindi la curva di  $f(x) = W_c/W_0$  vs  $x$ ; essa avrà una forma sigmoidale tendente all'asintoto 1 come mostrato in figura 2. Tale curva prende il nome di curva cumulativa o integrale della distribuzione (Fig.2).

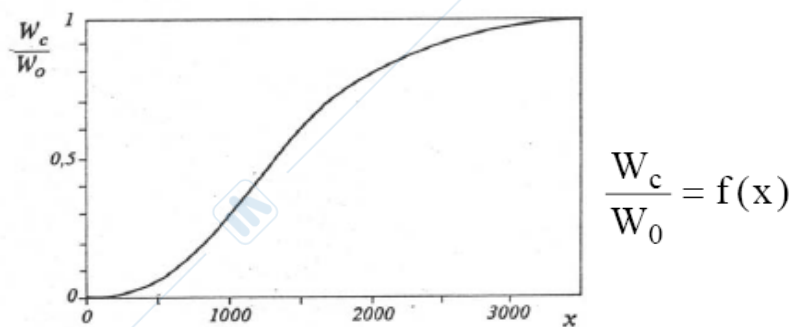


Figura 2. Curva cumulativa o integrale di distribuzione

Se adesso si esegue la derivata di tale funzione  $f(x)$ , si otterrà la  $f'(x) = 1/W_0 \cdot dW/dx$ . La curva  $f'(x)$  vs.  $x$  presenterà un tipico andamento a massimo (corrispondente al flesso della curva integrale) e prenderà il nome di curva differenziale della distribuzione. Si tratta della modalità di rappresentazione grafica più diffusa e forse più utile (Fig.3).

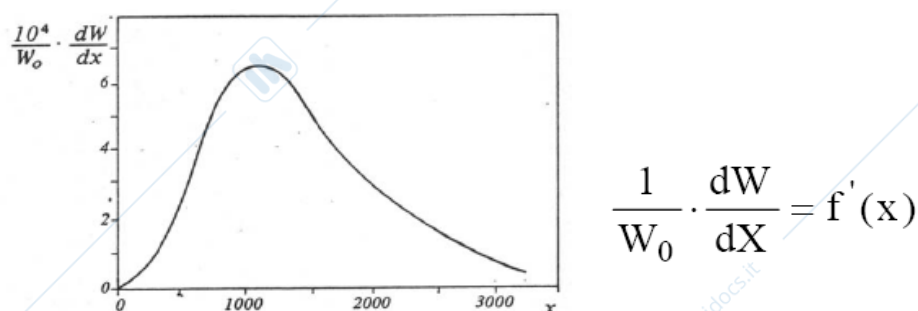


Figura 3. Curva differenziale di distribuzione

Le curve integrali e differenziali della distribuzione possono essere determinate sperimentalmente per punti mediante frazionamento in soluzione (procedura lunga e laboriosa), oppure direttamente attraverso metodi cromatografici ad oggi altamente automatizzati (*Gel Permeation Chromatography* – GPC, vedi capitolo 3).

E' opportuno sottolineare come per ogni specie  $i$ -esima della distribuzione valga la relazione  $M_i = W_i/N_i$ . Si definisce come specie  $i$ -esima una fettina infinitesima della curva di distribuzione caratterizzata dal fatto di essere omogenea per peso molecolare, ossia formata tutta da catene macromolecolari della stessa lunghezza. Considerando il polimero come un insieme discreto di pesi molecolari tutti diversi, le varie medie di peso molecolare si

otterranno dalla sommatoria estesa a tutti gli  $M_i$ , ciascuna moltiplicata per un diverso peso statistico.

Si vedano quindi quali sono le principali, o più importanti, medie di peso molecolare.

Si definisce come peso molecolare medio numerale o numerico  $M_n$  (spesso riportato come  $M$  soprassegnato) la sommatoria estesa a tutti gli  $M_i$  della distribuzione moltiplicati per la loro frazione molare  $n_i$  (che diventa quindi il peso statistico della distribuzione). Si avrà quindi che:

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^n n_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

essendo per definizione  $n_i = N_i / \sum_{i=1}^n N_i$

Analogamente si definisce il peso molecolare medio ponderale  $M_w$  (pesato sulla frazione ponderale) come:

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^n w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

ricordando che  $M = W/N$  da cui  $w_i = W_i/N$  quindi

$$w_i = W_i / \sum W_i = N_i \cdot M_i / \sum N_i \cdot M_i$$

Queste due grandezze sono di gran lunga i valori di  $M$  medio più importanti, misurabili sperimentalmente e direttamente correlabili a diverse proprietà fisiche del materiale.

La media di ordine superiore è rappresentata dal peso molecolare medio centrifugale  $M_z$ , che per omogeneità dimensionale non può essere definito che secondo la relazione

$$\bar{M}_z = \sum_{i=1}^n z_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

Un'ulteriore media importante dal punto di vista dell'accessibilità sperimentale è rappresentata dal peso molecolare medio

viscosimetrico  $M_{\eta}$ , che viene spesso assunto circa coincidente con  $M_w$ .

Poiché è spesso più pratico avere a che fare con grammi di frazione di un determinato peso molecolare piuttosto che con le sue moli, risulta utile anche la seguente relazione (facilmente dimostrabile)

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i / M_i}$$

Per quanto riguarda la posizione dei punti corrispondenti alle varie medie di peso molecolare sulla curva di distribuzione, si verifica che vale sempre la seguente relazione:  $M_n < M_{\eta} \approx M_w < M_z$ . Spesso il valore di  $M_n$  cade in prossimità del picco della curva di distribuzione (Fig.4).

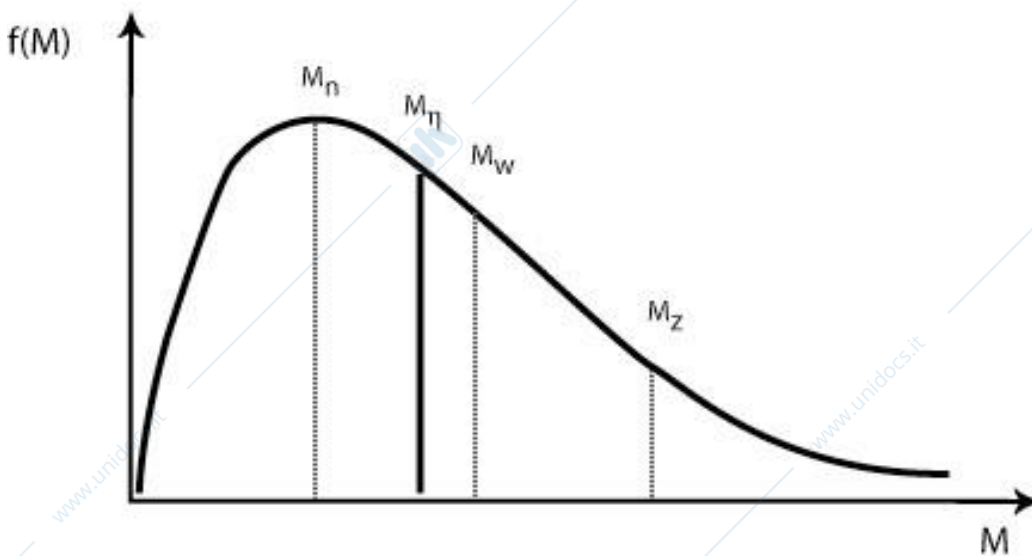


Figura 4. Posizione dei principali pesi molecolari medi sulla curva di distribuzione dei pesi molecolari

La distanza tra le varie medie crescerà con l'ampiezza della distribuzione (polidispersità) del polimero. In particolare si definisce come indice di polidispersità il rapporto  $M_w/M_n$ . In assenza di una curva di distribuzione l'indice di polidispersità fornisce già un'indicazione di maggiore o minore ampiezza della stessa. Per molti tipi di polimeri, in funzione del loro processo di sintesi, si osserva che  $M_w/M_n$  è ca. 2. Un polimero monodisperso è caratterizzato da  $M_w/M_n = 1$ . Tale valore è però solo ideale e nel

migliore dei casi reali è possibile ottenere frazioni ristrette con  $M_w/M_n$  attorno a 1.05. Esistono anche particolari processi di polimerizzazione (polimerizzazioni viventi, vedi capitolo 11) che producono direttamente per sintesi polimeri a bassa polidispersità, tipicamente con  $M_w/M_n = 1.1$ . Per contro molti processi di polimerizzazione in fase eterogenea generano polimeri molto polidispersi, con valori di  $M_w/M_n$  intorno a 5-8 o anche oltre.

In termini rigorosi (IUPAC) la nomenclatura dei polimeri può risultare anche molto complessa, ragion per cui sono indubbiamente più diffuse nomenclature d'uso.

Nel caso dei polimeri da poliaddizione<sup>1</sup> la nomenclatura è semplice poiché si usa premettere il prefisso poli- al nome del monomero da cui esso deriva. Ad esempio etilene e polietilene, stirene e polistirene etc. Nella Figura 5 sono riportati alcuni esempi con le relative formule chimiche.

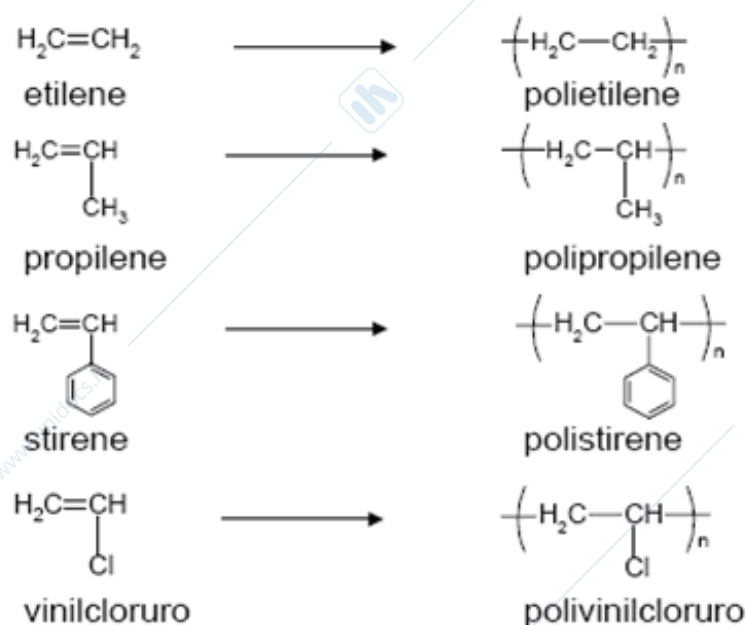


Figura 6. Nomenclatura e struttura chimica di alcuni polimeri da poliaddizione

Per quanto riguarda i polimeri da policondensazione<sup>1</sup> e in generale da processi a schema diramante, la nomenclatura è invece più difficilmente generalizzabile ed andrà analizzata caso per caso. Al momento basti sottolineare come, collettivamente, si usi indicare la classe di una specifica categoria di polimeri richiamando il gruppo funzionale caratteristico della reazione di base. Esempi in tal senso sono dati dai poliesteri, poliammidi, policarbonati, polieteri,

poliuretani, poliacetali, etc. Le relative formule chimiche sono riportate nella Figura 6.

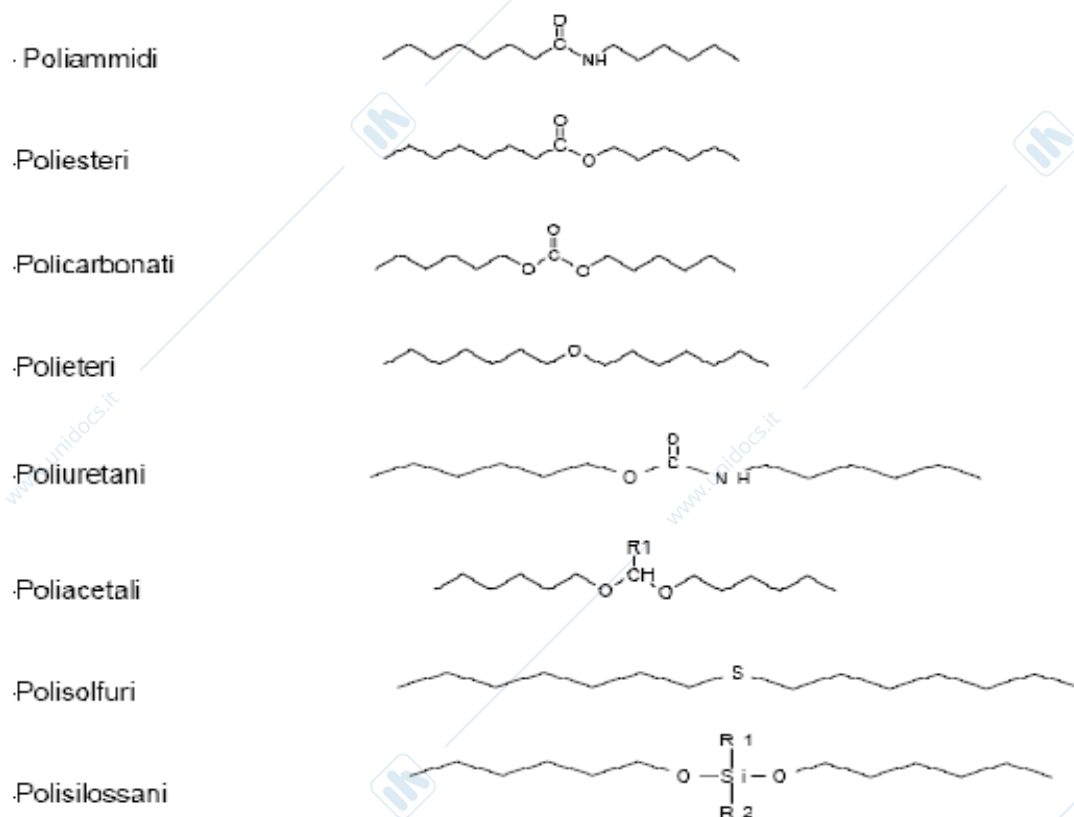


Figura 7. Nomenclatura per polimeri da policondensazione.

<sup>1</sup>: si parla di reazione di addizione quando essa avviene secondo lo schema  $A + B \rightarrow P$  (la reazione tra due reagenti fornisce un prodotto) mentre ci si riferisce a una reazione di condensazione nel caso in cui valga lo schema seguente  $A + B \rightarrow P + S$  (la reazione tra due reagenti fornisce un prodotto e un sottoprodotto).

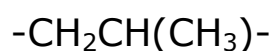
## Capitolo 2: costituzione, configurazione e conformazione della macromolecola

In questo capitolo verranno definiti i livelli di descrizione compositiva, costitutiva, configurazionale e conformazionale della singola macromolecola.

Le singole macromolecole possono infatti essere rappresentate a vari livelli, via via più approfonditi, che sono essenziali ad esempio per una corretta previsione e comprensione dei fenomeni di aggregazione ed associazione delle stesse nello stato solido. In

particolare, è utile anticipare sin da ora che solo le macromolecole caratterizzate da un elevato grado di regolarità ai livelli di osservazione sopra citati, possono dare luogo a fenomeni di cristallizzazione, molto importanti anche da un punto di vista applicativo per le ripercussioni sulle proprietà meccaniche, ottiche e chimiche del materiale.

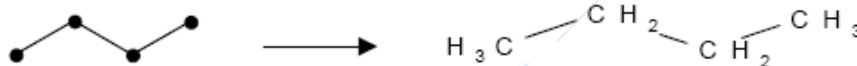
Il primo livello di rappresentazione è quello compositivo, che si riferisce essenzialmente ai rapporti stechiometrici relativi dei singoli atomi senza alcuna specificazione rispetto alla loro connettività. In questo senso si può dire che un qualsiasi polimero è rappresentabile (a meno dei gruppi terminali) dalla formula bruta dell'unità strutturale ripetente. Ad esempio il polipropilene, ottenibile per poliaddizione del monomero propilene  $C_3H_6$ , si può rappresentare come  $-(C_3H_6)_x-$  dove  $x$  è il grado medio di polimerizzazione (numero medio di unità strutturali per molecola). Tale modalità di rappresentazione è evidentemente molto limitata in quanto ad esempio neppure distingue tra due possibili strutture ad essa riconducibili come:



Tali strutture indicano in realtà due polimeri diversi, ossia rispettivamente il polietilene e il polipropilene. La distinzione tra le due possibilità è possibile solo ricorrendo non alla formula bruta, ma alla connessione tra gli atomi, cosa che apre al secondo livello di rappresentazione macromolecolare.

Quando si considera il concatenamento o la connessione tra atomi si passa al livello costitutivo (o costituzionale) della macromolecola. A questo livello si ritrovano, in analogia con la chimica organica classica, i casi di isomeria costitutiva o strutturale delle molecole. Un esempio è dato dal n-butano e dall'isobutano, molecole diverse indistinguibili a livello compositivo (ugual formula bruta), ma con proprietà diverse che derivano da differenti concatenamenti tra atomi (Figura 8).

n-butano:



isobutano:

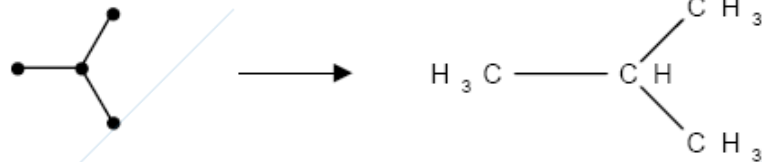
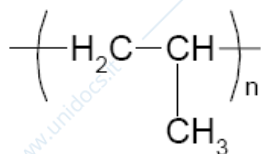


Figura 8. Rappresentazione dei livelli "connettivo" (a sinistra) e "attributivo" (a destra) per i due isomeri strutturali n-butano e isobutano.

Alla luce di ciò rimane meglio specificata la struttura del polipropilene di cui sopra, che risulterà come segue:



Nel caso delle macromolecole differenze a livello costitutivo possono avere importanti ripercussioni sul comportamento allo stato solido, in particolare per quello che riguarda la cristallizzabilità del materiale.

In generale casi di isomeria strutturale si hanno ogni volta che si considera un polimero non più lineare ma variamente ramificato, cosa che porta a variazione di diverse proprietà fisiche del materiale. Tornando all'esempio del polipropilene, ed osservando sequenze di catena più lunghe della semplice unità monomerica, possono rendersi evidenti differenze a livello costitutivo rappresentate dai difetti dei concatenamenti testa-coda che costituiscono la norma nella polimerizzazione dei cosiddetti "monomeri vinilici" (per monomero vinilico si intende un generico monomero insaturo di composizione  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ , dove X rappresenta un gruppo sostitutivo). Tali difetti sono evidenti nella sequenza polipropilenica riportata in Figura 9.

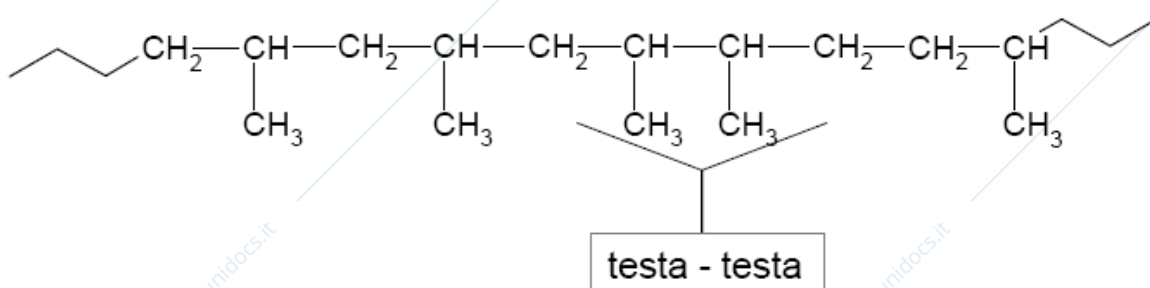


Figura 9. Rappresentazione di un difetto di concatenamento nella catena del polipropilene.

Un altro esempio di isomeria strutturale è dato dalla polimerizzazione di dieni coniugati come ad esempio il butadiene  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Di norma i vari processi di sintesi del polibutadiene portano prevalentemente ad un concatenamento agli atomi di carbonio in posizione 1 e 4 (quindi con formazione del doppio legame in catena), ma possono essere sempre presenti difetti dovuti a concatenamenti in posizione 1 e 2, con conseguente formazione del doppio legame in posizione laterale (Figura 10).

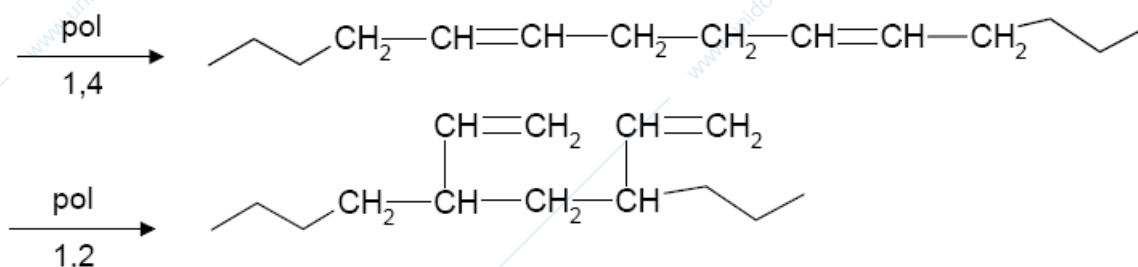


Figura 10. Rappresentazione dei due possibili concatenamenti nel polibutadiene.

Facendo ancora riferimento all'esempio del polipropilene, la specificazione del livello costitutivo (ad esempio l'assenza di ramificazioni ed il controllo della sequenza testa-coda) non è però sufficiente per completare la descrizione della macromolecola, ma bisogna passare ad un livello ancora più fine di osservazione della stessa. In particolare è necessario ricordare come la rappresentazione bidimensionale sia ingannevolmente semplice a causa della natura tetraedrica degli atomi di carbonio saturi (ibridizzati  $\text{sp}^3$ ), ed è quindi necessario passare ad una rappresentazione tridimensionale nello spazio. Questo livello di osservazione è detto configurazionale, e si riferisce appunto alla problematica della disposizione nello spazio di atomi o raggruppamenti atomici aventi uguale livello costitutivo.

Anche in questo caso, in completa analogia con la chimica organica classica, si possono definire gli isomeri configurazionali o sterici come molecole caratterizzate da uguale composizione e connettività (concatenamento) tra atomi, ma non interconvertibili l'una con l'altra se non attraverso rottura/formazione di legami primari (chimici). Esempi in tal senso sono le isomerie cis-trans dei doppi

legami (Fig.11), e la presenza di coppie di enantiomeri in caso di carbonio tetraedrico avente tutti e quattro i sostituenti diversi (carbonio asimmetrico) (Fig.12).



Figura 11. Esempio delle configurazioni cis (sinistra) e trans (destra) nei C  $sp^2$  di doppi legami.

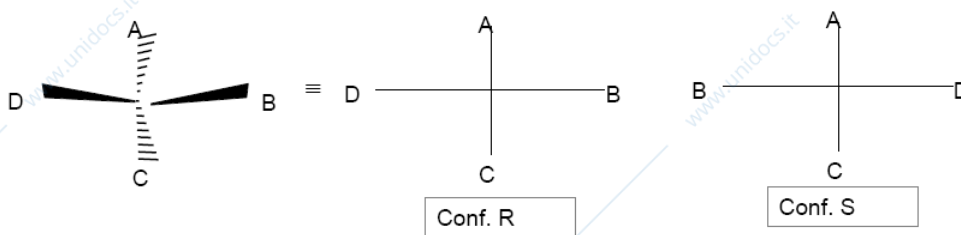
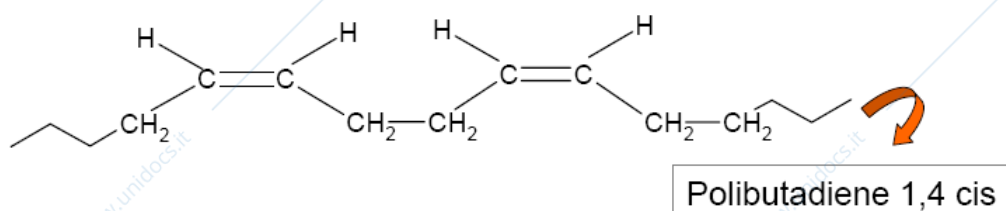


Figura 12. Esempio di carbonio ibridizzato  $sp^3$  asimmetrico.

Nel campo macromolecolare si possono ritrovare i casi classici di isomeria configurazionale collegabili alla presenza di atomi di carbonio diversamente tetrasostituito, così come di polimeri contenuti doppi legami cis-trans. Come esempi in tal senso possono essere citati i polipeptidi, costituiti da amminoacidi alcuni dei quali caratterizzati da carbonio asimmetrico, e diverse tipologie di elastomeri sia sintetici che naturali contenenti doppi legami C=C in catena (l'atomo di carbonio dei doppi legami C=C ibridizzato  $sp^2$ , planare, presenta una bassa barriera rotazionale e genera quindi macromolecole flessibili, intrinsecamente di comportamento elastomerico).

Un caso esemplificativo di isomeria configurazionale di tipo cis-trans è rappresentato dai due polimeri polibutadiene 1,4 cis e polibutadiene 1,4 trans, illustrati in figura 13:



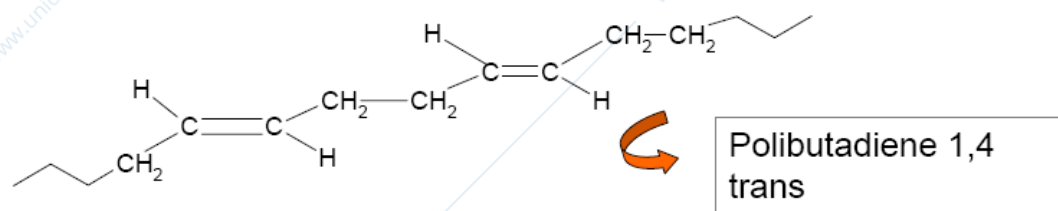


Figura 13. Isomeria cis-trans nel polibutadiene

Si tratta di polimeri diversi, caratterizzati da differenti parametri di flessibilità molecolare. Si può facilmente verificare come i due isomeri sterici non siano interconvertibili l'uno nell'altro se non attraverso rottura e riformazione del legame  $\pi$ .

Oltre a tali casi classici esiste però una terza fenomenologia di isomeria configurazionale assente nelle molecole di basso peso molecolare e che trova giustificazione proprio nella natura macromolecolare dei polimeri. Questo tipo di isomeria si manifesta quando sono presenti in catena atomi di carbonio diversamente disostituiti, come nel caso dei polimeri vinilici; tali atomi vengono detti pseudoasimmetrici. La problematica che ne consegue è detta tassia del polimero (dal greco *taxon* = ordine), e si riferisce proprio a come i sostituenti del carbonio pseudoasimmetrico vengono disposti nello spazio. Per meglio comprendere tale problematica è bene immaginare la macromolecola completamente estesa, e considerare un ideale osservatore che cammina lungo l'asse di catena, ricordando come questa risulti di fatto costituita da un concatenamento di tetraedri legati per un vertice.

Si consideri a questo punto per maggior semplicità ancora l'esempio del polipropilene. Se l'osservatore ideale camminando lungo l'asse di catena incontra i gruppi  $-\text{CH}_3$  (metile) del carbonio pseudoasimmetrico tutti dalla stessa parte, allora il polipropilene viene detto isotattico. Questo significa anche che tutti gli atomi di carbonio pseudoasimmetrico presentano una stessa configurazione relativa.

Al contrario se l'osservatore si ritrova i metili disposti alternativamente da parti opposte rispetto all'asse di catena, allora il polipropilene viene detto sindiotattico, e quindi gli atomi di carbonio presentano configurazione opposta.

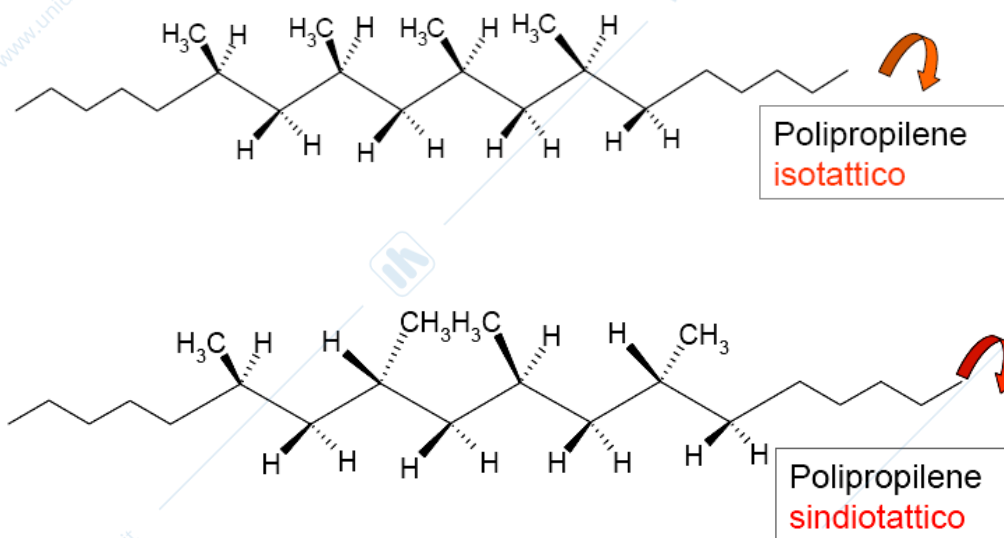


Figura 14. Struttura del Polipropilene isotattico e sindiotattico

E' opportuno osservare come in entrambi i casi i polimeri in esame abbiano una struttura altamente regolare, nel senso che è possibile trovare una regola che descrive anche a lungo raggio la struttura del polimero stesso. L'importanza di tale affermazione risulterà chiara parlando della cristallizzabilità dei polimeri. E' anche da sottolineare come in linea di principio sia possibile trovare delle regole di disposizione spaziale anche più complesse (ad esempio due unità isotattiche seguite da una sindiotattica, e così via).

Al contrario, quando l'osservatore trova i gruppi  $-CH_3$  disposti casualmente da una parte o dall'altra della catena polimerica, senza in questo modo poter individuare alcuna regola di disposizione a lungo raggio, il polipropilene viene detto atattico.

Esiste la possibilità di rappresentare i polimeri isotattici, sindiotattici ed atattici in maniera bidimensionale anziché tridimensionale ricorrendo alle proiezioni di Fisher (Figura 15). Ciò risulta estremamente comodo nel caso di disegno delle strutture. Secondo tale rappresentazione l'asse di catena è posizionato verticalmente, e si indica con R il sostituyente diverso dall'idrogeno. Quando tali gruppi R sono disposti tutti dalla stessa parte si ha il polimero isotattico, mentre se sono alternati si genera il polimero sindiotattico. Per analogia si ottiene il polimero atattico come mostrato in Figura 15.

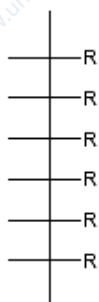
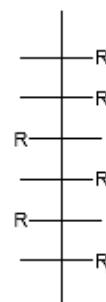
**isotattico****sindiotattico****atattico**

Figura 15. Proiezioni di Fisher per polimero rispettivamente isotattico, sindiotattico e atattico.

E' importante correlare il discorso sulla tassià dei polimeri alla cristallizzabilità degli stessi, ed è opportuno sottolineare già da ora come a parità di monomero i diversi processi di polimerizzazione siano in grado di esercitare un controllo da nullo a molto elevato sul grado di regolarità configurazionale del polimero risultante, e quindi sulla configurazione del doppio legame nel caso di struttura insatura piuttosto che sulla tassià per i polimeri vinilici. Per completezza di tale aspetto della trattazione si distingue tra polimerizzazione stereospecifica (in grado di generare un polimero regolare-tattico a partire da un monomero non isomerico) e polimerizzazione stereoselettiva, in grado di generare un polimero tattico a partire da una miscela di isomeri sterici monomerici facendone reagire solo uno. Come si vedrà il primo caso è quello di gran lunga più importante da un punto di vista industriale.

L'ultimo livello di osservazione della macromolecola è quello conformazionale. Si definiranno come conformazioni le strutture tra loro distinte per disposizione spaziale di atomi o gruppi, ma tra loro interconvertibili per rotazione attorno ai legami semplici.

Il concetto di conformazione in ambito macromolecolare è estremamente importante. Si può infatti sostenere che tutto l'insieme di peculiari proprietà che contraddistinguono i materiali polimerici sia da una parte attribuibile all'elevato numero di interazioni secondarie deboli esistenti, tipo forze di Van der Waals, e dall'altra all'estrema ricchezza di conformazioni accessibili al sistema.

Relativamente al primo punto va ricordato come queste interazioni debolmente attrattive tra segmenti di catena diversi siano in pratica

proporzionali al grado medio di polimerizzazione. Ne esistono un gran numero e la loro importanza cresce con il peso molecolare. Ad esse si deve, ad esempio la differenza nelle proprietà meccaniche tra il polietilene e la comune cera paraffinica, che sono sostanzialmente identiche dal punto di vista chimico ma ben diverse nel senso di capacità di sopportazione dei carichi!

Al crescere del peso molecolare cresce anche il numero di conformazioni accessibili al sistema ad una data temperatura. Per la maggior parte dei polimeri industriali, caratterizzati da catene macromolecolari discretamente flessibili, la situazione conformazionale assunta dal polimero nello stato di *bulk* non cristallino è molto complessa. In questi casi, non essendo possibile specificare le singole conformazioni del sistema, si descrive la situazione media conformazionale del polimero in termini statistici, attraverso il concetto di gomito statistico (in inglese *random coil*). Più raramente, nel caso di strutture molto rigide, le macromolecole assumono una conformazione media a bacchetta rigida.

La ricchezza di conformazioni accessibili al sistema giustifica alcune delle più peculiari caratteristiche della macromolecolarità, come l'elasticità entropica (o elasticità della gomma).

E' necessario sottolineare come le diverse conformazioni siano caratterizzate da valori diversi di energia interna. Per un polimero lineare la conformazione dipende dall'angolo di rotazione interna di legame  $\phi$ , che determina quindi le varie disposizioni spaziali più o meno compatte.

La probabilità  $P$  di esistenza di una data conformazione (conformero) è legata alla sua energia  $E$  dalla relazione di Boltzmann:

$$P = \frac{\exp(-E(\phi)/K_B T)}{\sum \exp(-E(\phi)/K_B T)}$$

dove il numeratore prende il nome di peso statistico ed il denominatore è la funzione di partizione. In pratica tanto minore è il contenuto di energia interna del conformero, tanto maggiore è la sua probabilità di esistenza. Tale probabilità sarà funzione dell'angolo di rotazione interna  $\phi$  e della temperatura. Quindi all'aumentare della temperatura, aumenterà la probabilità di esistenza del conformero. D'altra parte, a parità di temperatura il rapporto di probabilità tra due conformazioni sarà:

$$P_1/P_2 = \exp(-(E_1-E_2) / K_B T)$$

Quindi al crescere della temperatura il rapporto di probabilità tende a 1, ossia tutte le conformazioni tendono a diventare ugualmente probabili. Entrando maggiormente nel dettaglio, si può dire che l'energia conformazionale  $E_{\text{conf}}$  di una macromolecola sarà data dalla somma di un contributo rotazionale  $E_{\phi}$ , dominato dalle repulsioni tra nuvole elettroniche, e di un termine di interazione tra atomi non legati ( $\Sigma E_{\text{nb}}$ ). Quest'ultimo termine contiene un contributo repulsivo proporzionale alla distanza elevata alla potenza -12, e uno attrattivo proporzionale alla distanza elevata alla potenza -6. Quindi a brevissima distanza prevale il contributo repulsivo.

Il problema conformazionale su segmenti lunghi di catena è complesso, e può essere utile richiamare il classico grafico che illustra l'energia conformazionale del n-butano (idrocarburo C4) in funzione dell'angolo di rotazione interna  $\phi$ . In effetti il n-butano può essere visto come una diade (sequenza di due monomeri) del polietilene. La Figura 16 riporta le proiezioni di Newmann (molecole guardate attraverso l'asse di catena, il secondo centro è rappresentato da un cerchio) per le conformazioni dette trans, gauche<sup>+</sup>, gauche<sup>-</sup> e cis del n-butano. Per convenzione si assume che la conformazione trans sia con angolo rotazionale zero.

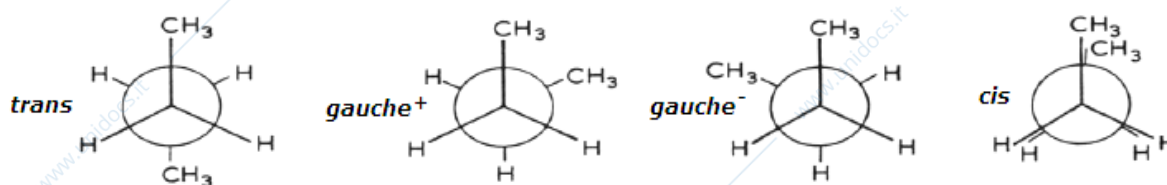


Figura 16. Proiezioni di Newmann per le differenti conformazioni del n-butano.

Dal grafico di Figura 17 si osserva come i minimi di energia relativa (quindi i massimi di probabilità di esistenza) corrispondano alle conformazioni sfalsate di tipo trans e gauche; in particolare la conformazione trans corrisponde al minimo assoluto poiché i gruppi più ingombrati (-CH<sub>3</sub>) sono più lontani.

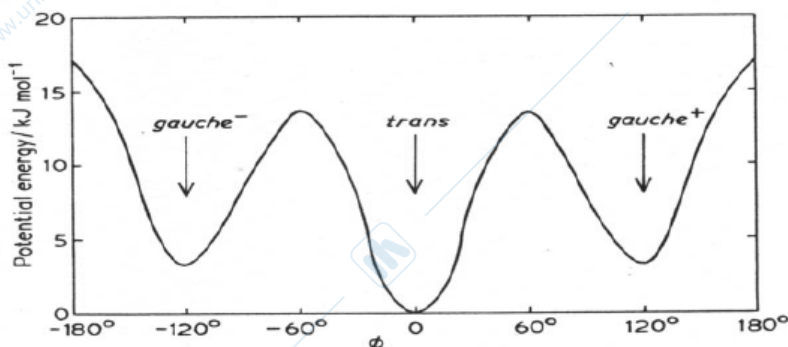


Figura 17. Energia delle differenti conformazioni del n-butano in funzione di  $\phi$ .

In termini di dimensioni macromolecolari, la distanza tra gli estremi di catena è massima per la conformazione trans, cioè a catena estesa, ed è minima per la conformazione cis, più compatta.

Generalizzando dal n-butano al polietilene, quindi dal  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  al  $-(\text{CH}_2)_n-$ , si può dedurre come la catena completamente estesa derivante da una sequenza di legami tutta trans rappresenti la conformazione di minima energia. In effetti, come sarà chiaro nei prossimi capitoli, il polietilene esibisce nello stato cristallino una struttura a zig-zag planare caratteristica della sequenza TTTTTTTTTTTT...

Le cose non stanno tuttavia sempre nello stesso modo. Già passando al polipropilene, la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo  $-\text{CH}_3$ , più ingombrante e di maggior ostacolo alla rotazione, fa sì che la sequenza favorita da un punto di vista energetico non sia più quella tutta trans, ma quella che prevede l'alternanza di conformazioni trans e gauche. Ciò provoca la torsione della catena in una conformazione ad elica, di sequenza TGTGTGTG..., denominata elica 3/1 (cioè per ogni passo dell'elica si trovano 3 unità monomeriche). Il fatto che la conformazione a minima energia sia del tipo ad elica non è una prerogativa del polipropilene ma è anzi molto comune per la maggior parte dei polimeri.

È opportuno sottolineare sin da ora come i polimeri nello stato cristallino assumano un'unica conformazione, in prima approssimazione equivalente alla conformazione di minima energia della catena isolata qui descritta. La cristallizzazione è comunque un fenomeno che riguarda polimeri con un elevato grado di regolarità compositiva, costitutiva e configurazionale.

La situazione è invece profondamente diversa nel caso di polimero allo stato fuso (o in soluzione) o solido-amorfo. In questo caso la

macromolecola non assume un'unica conformazione (quella di minima energia) ma è piuttosto caratterizzata da un insieme di conformazioni accessibili che necessitano di una descrizione in termini medi, ossia statistici. In particolare, al crescere della temperatura diventano sempre più accessibili anche le conformazioni più compatte (vedi relazione di Boltzmann), e le dimensioni medie del gomitolo statistico diminuiscono.

Per il caso di gomitolo statistico in *bulk* si introduce il concetto di stato imperturbato, cioè di una situazione conformazionale descrivibile solo mediante analisi energetica di tratti corti di catena, trascurando le interazioni tra segmenti lontani. Per descrivere il gomitolo statistico è utile partire da una rappresentazione semplificata della macromolecola, che può essere vista come una sequenza di  $n$  segmenti ciascuno di lunghezza  $l$ . Il vettore testa-coda  $\mathbf{r}$  (il vettore che unisce gli estremi di catena) sarà dato dalla somma dei vettori  $\mathbf{l}_i$  che collegano l'inizio e la fine di ciascun segmento statistico:

$$\mathbf{r} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \mathbf{l}_3 + \dots + \mathbf{l}_n = \sum \mathbf{l}_i$$

Si definisce a questo punto la distanza quadratica media testa-coda dello stato imperturbato (la media è su tutte le molecole che costituiscono il campione) come:

$$\langle r^2 \rangle_0 = \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} \rangle = \langle (\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \dots + \mathbf{l}_n) \cdot (\mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 + \dots + \mathbf{l}_n) \rangle = \langle l_1^2 \rangle + \langle l_2^2 \rangle + \dots + \langle l_n^2 \rangle + \sum \sum \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = nl^2 + \sum \sum \langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle$$

dove il termine sotto doppia sommatoria include tutti i termini per  $i \neq j$ . Tale grandezza è di fatto il più utile e quantitativo parametro di flessibilità di catena di un polimero. In pratica tanto maggiore è  $\langle r^2 \rangle_0$  tanto più rigida sarà la macromolecola, e viceversa.

Si potranno derivare diversi modelli analitici di catena macromolecolare a seconda dei gradi di approssimazione utilizzati per il calcolo della distanza quadratica media testa-coda.

A questo proposito, il modello più semplice è quello definito di catena liberamente snodata, detto anche *freely jointed* o *phantom chain*. In pratica non si pone nessun vincolo relativo all'angolo di legame, e tutti gli angoli di rotazione sono ugualmente probabili in quanto isoenergetici. Si tratta di un modello del tutto ideale ma con

il pregio della semplicità di calcolo. Infatti se la catena è liberamente snodata tutti i vettori  $\mathbf{l}$  hanno orientazione indipendente e quindi mediamente i legami sono ortogonali, ossia il loro prodotto  $\langle \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{l}_j \rangle = 0$ . Quindi la distanza quadratica media testa coda risulta semplicemente:

$$\langle r^2 \rangle_0 = n l^2$$

Un maggiore grado di simulazione della realtà si ottiene imponendo il vincolo dell'angolo di valenza  $\theta$  fisso (ad esempio per una catena policarboniosa satura tale valore è attorno a  $110^\circ$ ). La distanza quadratica media testa coda per il modello di catena liberamente rotante ad angolo di valenza fisso è:

$$\langle r^2 \rangle_0 = n l^2 (1 - \cos\theta) / (1 + \cos\theta)$$

Essendo  $\theta > 90^\circ$  il relativo valore del coseno è negativo, e quindi tutto il termine correttivo introdotto è  $> 1$ , portando ad un aumento del valore numerico della distanza quadratica media testa-coda. In pratica introducendo il vincolo dell'angolo di valenza la rigidità di catena aumenta.

Infine, si tiene in considerazione il fatto che non tutti gli stati isomerici rotazionali (i vari conformeri) siano ugualmente probabili, poiché sono a diverso contenuto energetico. Si definirà come  $\langle \phi \rangle$  il valor medio dell'angolo di rotazione interna assunto dalla conformazione più probabile. L'espressione per la distanza quadratica media testa-coda sarà:

$$\langle r^2 \rangle_0 = n l^2 (1 - \cos\theta) / (1 + \cos\theta) (1 + \cos\langle \phi \rangle) / (1 - \cos\langle \phi \rangle)$$

Anche in questo caso, stante il valore medio più probabile di  $\langle \phi \rangle$  (medio tra la conformazione trans e le gauche pesate secondo la relazione di Boltzman), la distanza quadratica media aumenta ancora.

In termini schematici allora l'espressione per la distanza quadratica media testa-coda diventa:

$$\langle r^2 \rangle_0 = C_\infty n l^2$$

Il vero parametro di flessibilità molecolare diviene quindi il termine  $C_{\infty}$ , spesso indicato con il nome di rapporto caratteristico, che esprime il rapporto tra la distanza quadratica media testa-coda del polimero reale e il corrispondente valore assunto nel modello di catena *freely jointed*. Quanto più alto è il valore di tale parametro, tanto più elevata è la rigidità del materiale polimerico. In particolare, per i polimeri molto flessibili come le gomme tale parametro adimensionale sarà piccolo ( $4 \div 5$ ) mentre per plastiche rigide sarà molto superiore ( $8 \div 10$ ).

Una grandezza sperimentalmente accessibile (ad esempio attraverso misure di fotodiffusiometria) e correlata alla distanza quadratica media testa-coda è il raggio di girazione quadratico medio espresso come

$$\langle s^2 \rangle_0 = 1/6 \langle r^2 \rangle_0$$

Esso rappresenta la distanza quadratica media dal baricentro della macromolecola.

Queste relazioni aiutano a capire anche alcune fenomenologie del tutto peculiari, come ad esempio il già citato comportamento elastico delle gomme. E' noto infatti che l'elasticità della gomma abbia un'origine entropica: le catene macromolecolari stirate ed ordinate con il processo di deformazione macroscopica tendono a tornare alla situazione di gomito statistico - massimo disordine - una volta terminata la sollecitazione.

Le gomme sono inoltre l'unica classe di materiali per i quali si assiste ad un aumento di modulo elastico (in prima approssimazione la rigidità del materiale) al crescere della temperatura. Infatti all'aumentare della temperatura si ha un aumento dell'energia termica associata alla macromolecola e quindi secondo la relazione di Boltzmann divengono più accessibili anche conformazioni più compatte ad alta energia. In pratica ciò vuol dire che al crescere della temperatura la distanza quadratica media testa-coda del *random coil* diminuisce, e quindi aumenta la forza di ritrazione elastica della gomma, ossia la tendenza del materiale a tornare alla situazione di massima entropia.

Riassumendo infine quanto visto finora per la catena polimerica isolata, e prima di passare agli stati di aggregazione del polimero in *bulk*, si possono fare le seguenti affermazioni.

- Solo i polimeri con elevata regolarità a livello di composizione, costituzione e configurazione possono cristallizzare (condizione necessaria)
- Le proprietà fisico-meccaniche del materiale in *bulk* sono dominate dalla struttura (stato cristallino, amorfo etc.)
- I diversi processi di sintesi dei polimeri esercitano un differente controllo sulla regolarità costitutiva e configurazionale del polimero
- La conformazione di minima energia si ritrova nello stato cristallino
- Nel caso di materiale polimerico non cristallino, la conformazione assunta è quella di gomitolo statistico; per la sua descrizione occorre ricorrere a grandezze statistiche medie conformazionali che forniscono informazioni sulla flessibilità di catena.

### Capitolo 3- Misura del peso molecolare

In questo capitolo verrà affrontato il tema della determinazione sperimentale dei pesi molecolari dei polimeri, grandezza essenziale sia come controllo di processo in polimerizzazione, sia come variabile fondamentale cui correlare i vari comportamenti dei materiali polimerici.

Esistono diversi metodi chimico-fisici in proposito, tutti accomunati dalla necessità di eseguire delle caratterizzazioni in soluzione diluita. E' opportuno quindi premettere alcune considerazioni sulla termodinamica delle soluzioni polimeriche. Un qualsiasi polimero di peso molecolare finito (quindi lineare o al massimo ramificato ma non reticolato) può essere sciolto in un solvente termodinamicamente affine. Dal punto di vista termodinamico la solubilità si verifica quando la variazione di energia libera di Gibbs di miscelazione è negativa, ossia

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$$

Poiché il contributo entalpico delle soluzioni di polimeri è in genere  $\geq 0$  (soluzioni endotermiche o al limite atermiche), e la variazione di entropia è anch'essa sempre positiva (si aumenta il disordine del sistema), ne consegue che l'aumento di temperatura in genere favorisce la dissoluzione pur con diverse eccezioni di comportamento. Va anche sottolineato come il contributo entropico sia funzione del peso molecolare del soluto polimerico. In particolare il  $\Delta S_m$  tende rapidamente a calare (cioè a diventare meno favorevole) al crescere del peso molecolare del polimero, poiché il grado di vincolo topologico tra i segmenti macromolecolari consente meno gradi di libertà al sistema binario rispetto al caso di un soluto micromolecolare. In un polimero polidisperso quindi generalmente accade che scaldando in opportuno solvente avvenga il passaggio in soluzione, mentre per raffreddamento controllato avvenga lo smiscelamento in frazioni più ristrette per peso molecolare, a partire dal peso molecolare maggiore a scendere fino ai pesi molecolari più bassi. Tale procedimento è noto con il nome di frazionamento e se eseguito in soluzione diluita con variazioni lente e progressive di temperatura consente l'ottenimento sperimentale di frazioni quasi monodisperse ( $M_w/M_n = 1.1$  o anche meno).

Può essere inoltre conveniente esprimere la variazione di energia libera di miscela per una soluzione polimerica in termini di somma di un contributo ideale e di uno di eccesso:

$$\Delta G_m = \Delta G_{id} + \Delta G_{ecc}$$

Mentre il contributo ideale è puramente entropico (nella termodinamica classica le soluzioni ideali hanno  $\Delta H = 0$  e  $\Delta S$  positivo calcolabile da semplici considerazioni di tipo ordine-disordine), il termine d'eccesso si può riscrivere come somma di un contributo entalpico di miscela e di un ulteriore contributo entropico non ideale, sempre presente nelle soluzioni polimeriche:

$$\Delta G_{ecc} = \Delta H_m - T\Delta S_{ecc}$$

Poiché come si è detto le soluzioni polimeriche sono in genere endotermiche ( $\Delta H_m > 0$ ), esisterà una temperatura particolare, specifica della coppia polimero-solvente, alla quale il  $\Delta G_{ecc}$  si

annulla; tale temperatura viene comunemente indicata come temperatura  $\theta$  (theta).

$$T_{\theta} = \Delta H_m / \Delta S_{ecc}$$

Allo stato theta una soluzione polimerica si comporta come una soluzione ideale (cioè  $\Delta G_m = \Delta G_{id}$ ) e si parla in questo caso di soluzione pseudoideale: a tale temperatura i segmenti macromolecolari non si attraggono né respingono. A temperature superiori a theta il solvente viene definito termodinamicamente "buono" e le catene complessivamente si respingono poiché risultano solvate dalle molecole di solvente. Per temperature inferiori a theta il solvente è invece definito "cattivo", e il risultato è che i segmenti macromolecolari sono reciprocamente attratti sino al limite a provocare la separazione di fase per ulteriore raffreddamento, come precedentemente descritto per la procedura di frazionamento. Infatti la temperatura critica di miscelamento è correlata alla temperatura theta da una relazione del tipo:

$$T_{critica} \approx T_{\theta} / (1 + \text{cost}/M^{0.5})$$

La conoscenza dello stato theta è importante: si è dapprima teorizzato (Flory) e successivamente verificato sperimentalmente (attraverso misure di *neutron scattering*) come il polimero in soluzione theta si trovi nello stato imperturbato, ossia le sue dimensioni quadratiche medie non siano né contratte né espanse rispetto alla situazione conformazionale esibita nello stato di *bulk*, cioè:

$$\langle r^2 \rangle_0 = \langle r^2 \rangle_{\theta}$$

Questo fatto è di notevole rilevanza pratica perché consente l'investigazione dei parametri di flessibilità molecolari attraverso semplici tecniche di caratterizzazione in soluzione, come sarà illustrato nel caso della viscosimetria in soluzione diluita. Per temperature  $T > \theta$  il solvente invece rigonfia il gomitolo polimerico provocandone un'espansione e quindi un aumento di  $\langle r^2 \rangle$ .

Per la misura del peso molecolare possono essere usate diverse tecniche. Alcuni di questi sono basati sulla quantificazione dei gruppi terminali delle catene polimeriche, come nel caso della titolazione chimica o della risonanza magnetica nucleare (NMR). Si tratta di tecniche anche molto accurate che però hanno una applicabilità limitata al caso degli oligomeri o bassi polimeri, sostanze nelle quali i gruppi terminali siano presenti in quantità sufficientemente elevata.

I metodi classici di caratterizzazione in soluzione hanno invece campi di applicabilità più elevati e, pur essendo basati sulla misura di proprietà chimico-fisiche molto diverse, presentano alcune caratteristiche comuni. E' innanzitutto necessario operare in soluzione diluita (in genere meno di 1 g/100 mL) con estrapolazione dei dati sperimentali a concentrazione zero, ossia in condizioni di macromolecola isolata (assenza di agganciamenti tra macromolecole, o *entanglements*) per poter valutare l'effetto della singola macromolecola e del suo peso molecolare, e non quello di aggregati macromolecolari.

Come procedura generale si misura una generica proprietà  $F = F(c)$  (un punto di ebollizione, una pressione osmotica, una intensità di luce diffusa, un tempo di efflusso..) per il solvente puro e si valuta come questa proprietà varia per la presenza del soluto macromolecolare. Non essendo in genere nota l'equazione costitutiva del fenomeno, essa può essere rappresentata con uno sviluppo in serie funzione della concentrazione  $c$  del tipo

$$F = F_0 + a_1c + a_2c^2 + a_3c^3 + \dots$$

$$F/c = F_0/c + a_1 + a_2c + a_3c^2 + \dots$$

Per estrapolazione della proprietà misurata a concentrazione zero si ottiene un'intercetta che contiene, in modo diretto o indiretto, l'informazione del peso molecolare del soluto, mentre dalla pendenza si possono ottenere informazioni aggiuntive come la qualità termodinamica del solvente o i parametri di flessibilità di catena. I vari metodi riconducibili allo schema sopra esposto differiscono nella proprietà chimico-fisica misurata, nel tipo di media di peso molecolare a cui essa è riconducibile, nell'intervallo di pesi molecolari misurabili, ed infine dal fatto che si tratti di metodi assoluti o relativi: questi ultimi necessitano infatti di

opportune procedure di calibrazione e taratura per fornire il dato di peso molecolare.

La seguente tabella riassume in modo schematico i principali di tali metodi con le loro caratteristiche. Nel seguito verranno approfonditi con maggior grado di dettaglio soli i metodi relativi, più semplici e più ampiamente usati in ambito industriale.

I metodi sopra citati sono in certo senso complementari in quanto forniscono medie diverse. I metodi relativi sono molto più semplici ed economici e quindi maggiormente diffusi soprattutto come tecniche di controllo di qualità, tuttavia richiedono una calibrazione con standard di peso molecolare noto per fornire il dato di peso molecolare. Per i materiali polimerici industriali le costanti di calibrazione sono ormai note e tabulate, oppure si usa riferire i pesi molecolari a frazioni standard ad esempio di polistirene, quindi il calcolo del peso molecolare è comunque agevole. Indubbiamente però la determinazione del peso molecolare di un polimero nuovo per definizione richiederà sempre l'applicazione di metodi assoluti per la sua misura.

Metodo	Grandezza misurata	Tipo di media	Intervallo di pesi molecolari	Tipo di misura
Osmometria a membrana	Pressione osmotica (variazione di potenziale chimico)	$M_n$	$5 \times 10^3 - 10^5$	assoluto
Osmometria a tensione di vapore	Tensione di vapore	$M_n$	$< 10^4$	assoluto
Fotodiffusiometria o <i>Light Scattering</i>	Intensità di luce diffusa	$M_w$	$10^3 - 10^6$	assoluto
Viscosimetria	Viscosità (tempo di efflusso)	$M_n \approx M_w$	$> 5 \times 10^3$	relativo
Ultracentrifugazione	Velocità di sedimentazione	tutte	$> 10^4$	assoluto
Cromatografia a permeazione di gelo (GPC)	Volume o tempo di ritenzione	tutte	$> 10^3$	relativo

Tra i metodi relativi, la viscosimetria in soluzione diluita è la tecnica più semplice e rapida da usare. La misura è basata sull'evidenza che soluzioni anche molto diluite di polimeri presentano una viscosità significativamente superiore a quella del solvente puro; tra l'altro è stata proprio questa evidenza sperimentale che ha portato H. Staudinger negli anni '20 ad elaborare il concetto di "macromolecola" anziché di aggregato colloidale.

Le soluzioni diluite di polimeri sono generalmente dei liquidi newtoniani, che cioè seguono la legge di Newton che esprime proporzionalità diretta tra sforzo di taglio  $\tau$  e velocità di deformazione  $d\gamma/dt$ ; il coefficiente di proporzionalità  $\eta$  è la viscosità del fluido

$$\tau = \eta \, d\gamma/dt$$

La viscosità della soluzione diluita può essere espressa come somma di un contributo del solvente e di uno frizionale del soluto polimerico

$$\eta = \eta_1 \text{ (solvente)} + \eta_2 \text{ (soluto)}$$

Si definiscono le grandezza viscosità relativa, viscosità specifica e viscosità ridotta come

$$\eta_{\text{rel}} = \eta / \eta_1$$

$$\eta_{\text{sp}} = \eta_2 / \eta_1 = (\eta - \eta_1) / \eta_1 = \eta / \eta_1 - 1 = \eta_{\text{rel}} - 1$$

$$\eta_{\text{rid}} = \eta_{\text{sp}} / c$$

La grandezza di interesse, correlabile al peso molecolare, è la viscosità intrinseca definita come

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{sp}} / c$$

In pratica essa si ottiene sviluppando in serie l'espressione di  $\eta_{\text{sp}}/c$  con espressioni del tipo

$$\eta_{\text{sp}}/c = a_1 + a_2 c + a_3 c^2 + \dots$$

Le relazioni usate per tale sviluppo in serie sono delle equazioni di tipo semiempirico note come equazione di Huggins

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots$$

ed equazione di Kraemer

$$\ln(\eta_{rel}/c) = [\eta] - k''[\eta]^2 c - \dots$$

Il rapporto  $\ln(\eta_{rel}/c)$  viene chiamato  $\eta_{in}$ , viscosità inerente.

Normalmente per polimeri con conformazione media tipo gomito statistico (la maggior parte dei polimeri industriali) sciolte in un solvente termodinamicamente buono si ha  $k'=0.3-0.4$ , e  $k'' = 0.5-k'$ .

Le equazioni di Huggins e Kraemer (troncate al termine contenente la prima potenza di  $c$ ) vengono usate contemporaneamente per eseguire una accurata doppia estrapolazione a concentrazione zero dei dati di viscosità delle soluzioni diluite di polimeri (Figura 18); il valore di viscosità intrinseca è ottenuto per estrapolazione delle due rette sull'asse delle ordinate. È interessante sottolineare che la viscosità intrinseca non è dimensionalmente una vera viscosità (le cui unità di misura nel sistema internazionale sarebbero i Pa.s), ma è l'inverso di una concentrazione ed è quindi espressa in mL/g o dL/g.

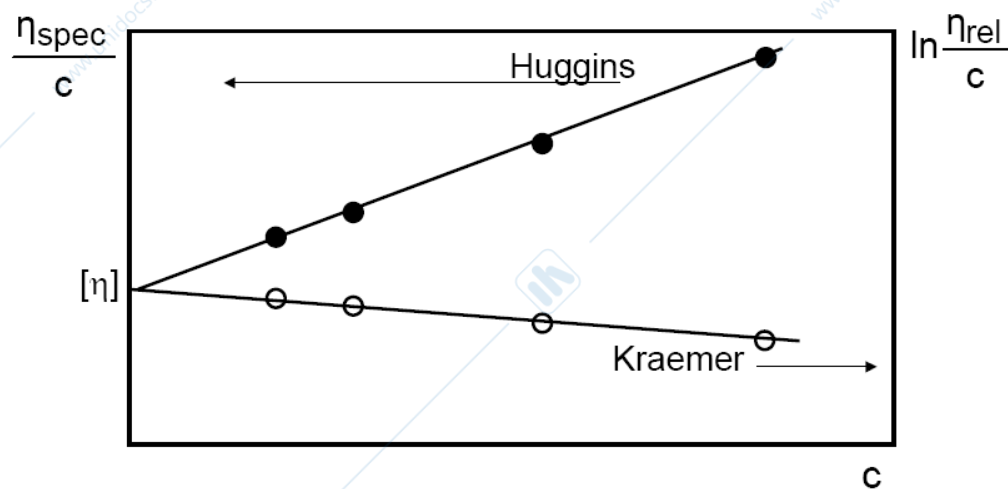


Figura 18. Determinazione della viscosità intrinseca secondo le relazioni di Huggins e Kraemer

Una volta ottenuta la misura di viscosità intrinseca, questa può essere empiricamente correlata al peso molecolare del soluto polimerico secondo l'equazione di Mark-Houwink, anch'essa di natura essenzialmente empirica.

$$[\eta] = K_{\eta} M^a$$

Il peso molecolare nel caso di un polimero polidisperso sarà una media viscosimetrica  $M_{\eta}$ , in prima approssimazione vicina come valore al peso molecolare medio ponderale  $M_w$ .

La viscosimetria è comunque un metodo relativo e non esistono equazioni costitutive che quantifichino a priori i valori di  $K_{\eta}$  ed  $a$ , che devono quindi essere determinati sperimentalmente. Utilizzando standard di peso molecolare noto del polimero da analizzare, l'equazione di Mark-Houwink può essere linearizzata su scala doppio logaritmica come mostrato in figura 19. Dalla pendenza della regressione lineare si otterrà  $a$ , mentre dall'intercetta sull'asse delle ascisse si otterrà  $K_{\eta}$ .

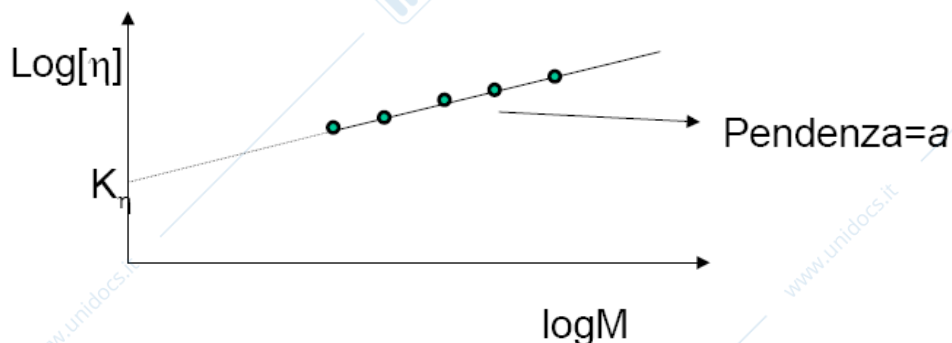


Figura 19. Rappresentazione grafica dell'equazione di Mark-Houwink

I parametri  $K_{\eta}$  ed  $a$  sono specifici della temperatura e della coppia polimero-solvente, e sono ormai tabulati sui *Polymer Handbook* per una grande varietà di materiali polimerici industriali. Ovviamente la loro determinazione ha storicamente richiesto l'impiego di metodi assoluti di determinazione del peso molecolare, generalmente la fotodiffusiometria che è una tecnica molto più complessa e costosa. Il parametro  $a$  è funzione della qualità termodinamica del solvente e varia da 0.5 (solvente theta) a 0.8 (buon solvente). Per i polimeri aventi  $K_{\eta}$  ed  $a$  ormai noti la viscosimetria si presta ad essere impiegata come metodo routinario di controllo di qualità in

produzione, grazie alla rapidità e semplicità di esecuzione dell'analisi.

Qualora la misura della viscosità intrinseca venga eseguita alla temperatura theta, è possibile dare un senso fisico alla costante  $K_\eta$  attraverso una delle equazioni attribuite a Flory e Fox:

$$[\eta] = \phi_0 (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3$$

Il termine  $\phi_0$  è una costante mentre  $\alpha^3$  è il coefficiente di espansione della viscosità intrinseca, pari a 1 se la determinazione è eseguita alla temperatura theta.

$$\alpha^3 = [\eta] / [\eta]_\theta$$

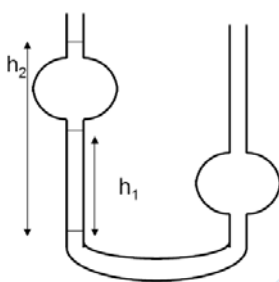
Dalle equazioni sopra scritte risulta quindi semplice il calcolo dei parametri di flessibilità molecolare combinando le equazioni di Mark-Houwink e Flory-Fox

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2}$$

$$K_\theta = \phi_0 (\langle r^2 \rangle_0 / M)^{3/2}$$

La grandezza  $\langle r^2 \rangle_0 / M$  rappresenta le dimensioni quadratiche medie dello stato imperturbato, indipendente dal peso molecolare del polimero in esame.

Sperimentalmente la misura della viscosità intrinseca consiste nella determinazione del tempo di efflusso della soluzione da un capillare in vetro tarato, o meglio del tempo di svuotamento di una bolla di volume noto, come mostrato sotto.



In regime di flusso laminare la viscosità è correlabile al tempo di efflusso  $t$  secondo la relazione di Poiseuille

$$\eta = (\pi R^4 \Delta P t)/(8VL)$$

Si noti che R, V ed L sono rispettivamente il raggio del capillare, il volume della bolla e la lunghezza del capillare e sono costanti strumentali del viscosimetro, mentre la differenza di pressione idrostatica  $\Delta P$  può essere espressa come

$$\Delta P \approx \rho g h_1 - \rho g h_2 = \text{costante } \rho$$

essendo  $\rho$  = densità del solvente (circa uguale a quella della soluzione diluita), g costante gravitazionale, h altezza del menisco di liquido.

In questo modo la determinazione della viscosità specifica consiste nelle misura di alcuni tempi, ovvero

$$\eta_{sp} = t/t_1 - 1.$$

Un altro metodo chimico-fisico ampiamente usato nello studio dei pesi molecolari dei polimeri è la cromatografia a permeazione di gelo, nota con l'acronimo GPC o anche SEC (*size exclusion chromatography*), per quanto quest'ultima terminologia sia a rigore applicabile solo a condizioni ideali di funzionamento del metodo GPC. Si tratta di un metodo cromatografico di separazione basato sulla permeazione forzata (in pressione) di una soluzione diluita di polimero attraverso un materiale di riempimento poroso, di solito un gel di polistirene parzialmente reticolato con divinilbenzene. In tale processo la fase mobile sarà rappresentata dal solvente interstiziale ossia esterno al materiale di riempimento, mentre la fase stazionaria sarà il solvente contenuto all'interno del riempimento poroso, che essendo reticolato è insolubile ma comunque rigonfiabile nel solvente stesso (generalmente tetraidrofurano THF). Si tratta quindi di un classico processo di cromatografia liquido-liquido, dove il meccanismo di separazione è basato sulla ripartizione differenziale del soluto macromolecolare tra la fase mobile e la fase stazionaria.

In pratica si utilizzano colonne impaccate con un riempimento di particelle di polistirene reticolato (microparticelle di diametro 5-10 micron) ad elevata porosità (dell'ordine di  $10^2$ - $10^3$  Å). La soluzione

polimerica viene forzata ad attraversare il riempimento poroso e, se la distribuzione di porosità delle colonne è confrontabile alla distribuzione di volumi idrodinamici del soluto, si ha una separazione differenziale per peso molecolare basata sul fatto che le macromolecole più lunghe, con maggior volume idrodinamico, hanno meno pori accessibili e vengono eluite per prime. Il meccanismo prevalente di separazione è quindi per esclusione dimensionale. All'uscita dalle colonne si ha quindi una eluizione progressiva delle frazioni di soluto che possono essere quantificate con opportuni rilevatori e consentono il calcolo della distribuzione di pesi molecolari e quindi di tutte le medie. La figura 20 mostra un esempio di cromatogramma sperimentale: tipicamente la curva mostra una relazione inversa tra peso molecolare e volume (o tempo) di ritenzione, e quindi la distribuzione dei pesi molecolari del soluto apparirà come una immagine speculare del cromatogramma grezzo. Il picco a volume di ritenzione  $V_r > 60$  minuti si riferisce all'iniezione di una sostanza micromolecolare che può essere usata come uno standard interno.

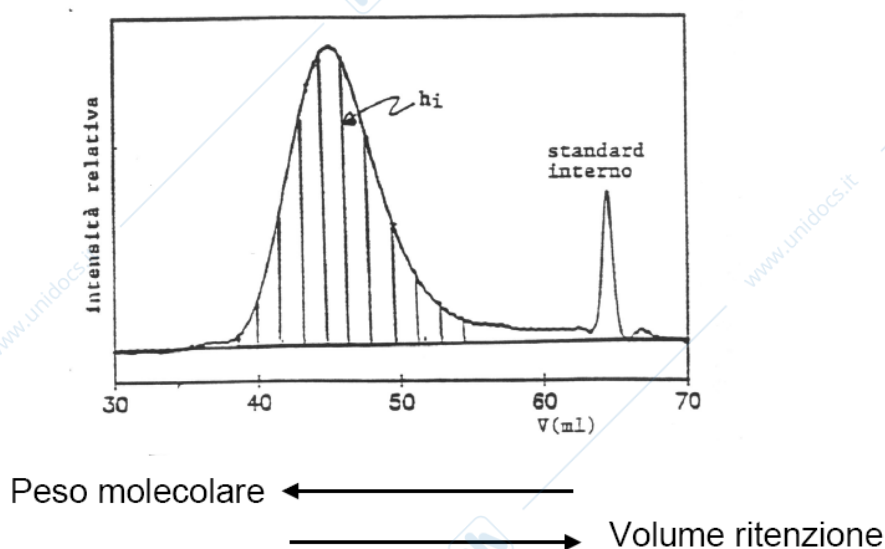


Figura 20. esempio di cromatogramma GPC

Come nel caso della viscosimetria, non esiste nessuna relazione costitutiva che correli il volume di ritenzione al peso molecolare del soluto, ed è quindi necessario costruire delle opportune curve di calibrazione. Gli standard da utilizzare potranno essere frazioni ristrette del polimero specifico da analizzare (e in questo caso sarà

però necessario operare un frazionamento preparativo ed eseguire delle misure assolute sulle frazioni), oppure più semplicemente si potranno usare frazioni monodisperse di polistirene, facilmente disponibili in quanto preparate per polimerizzazione anionica vivente e commercializzate con tanto di certificato di peso molecolare. Quest'ultimo metodo è ovviamente molto più semplice ma va sottolineato e ricordato come i pesi molecolari che si otterranno saranno in questo caso relativi al polistirene, e quindi potenzialmente anche molto diversi dal valore reale.

Le frazioni di polistirene o del polimero da analizzare andranno iniettate in colonna, e se ne determinerà il volume di ritenzione. Empiricamente si osserva spesso una relazione lineare tra peso molecolare e volume di ritenzione su scala semilogaritmica, come mostrato anche in figura 21:

$$\log M = A - B V_r$$

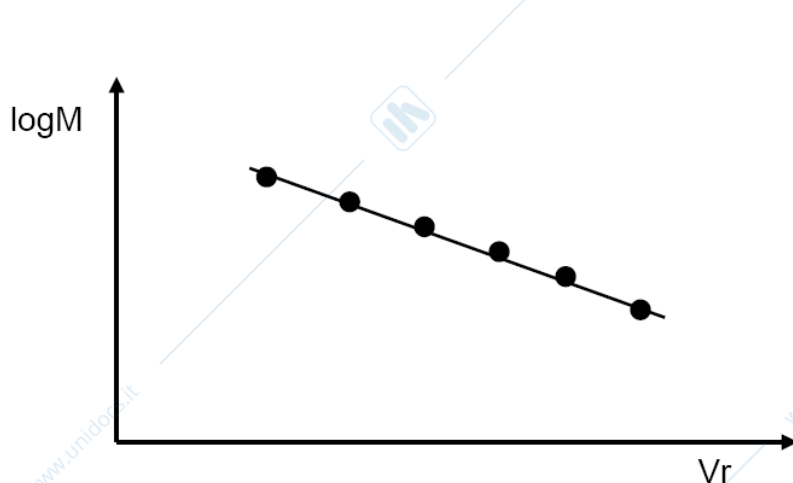


Figura 21. Relazione tra peso molecolare e volume di ritenzione GPC

Va sottolineato come le costanti di calibrazione A e B, necessarie per costruire la retta di taratura, siano specifiche dell'apparato sperimentale utilizzato (ad esempio del numero di piatti e del grado di invecchiamento delle colonne) e come tali non possano essere tabulate come riferimento assoluto, contrariamente al caso della viscosimetria, ma debbano essere determinate sperimentalmente di volta in volta.

Da un punto di vista teorico, il meccanismo di funzionamento della GPC può essere trattato come un processo di separazione condotto all'equilibrio termodinamico.

Sia  $V_{\text{tot}} = V_m + V_0 + V_s$ , dove  $V_m$  è il volume della matrice solida,  $V_0$  il volume interstiziale tipico della fase mobile, e  $V_s$  il volume della fase stazionaria ossia dell'interno dei pori.

Nel caso di molecole di soluto molto piccole, in grado di permeare tutti i pori a disposizione, il volume di ritenzione dell'eluato sarà

$$V_r = V_0 + V_s$$

In generale invece per un soluto macromolecolare con una distribuzione di volumi idrodinamici confrontabile con la distribuzione di porosità delle colonne si avrà

$$V_r = V_0 + K_{\text{gpc}} V_s$$

dove  $K_{\text{gpc}}$  rappresenta il coefficiente di ripartizione, in prima approssimazione proporzionale alla frazione molare di soluto presente nella fase stazionaria. In senso fisico questa  $K_{\text{gpc}}$  è determinato dal rapporto tra numero di conformazioni che la macromolecola di soluto può assumere all'interno del poro, e numero di conformazioni totali accessibili al sistema (in soluzione). In generale essendo una costante di equilibrio si avrà in termini di variazione di energia libera di Gibbs  $G$

$$K_{\text{gpc}} = \exp(-\Delta G/k_B T)$$

$$\Delta G = -k_B T \ln K_{\text{gpc}}$$

La variazione di energia libera relativa al processo di ripartizione può essere data dalla somma di un contributo di esclusione dimensionale  $\Delta G_e$  sempre presente, e di un contributo di eventuale interazione soluto-riempimento  $\Delta G_i$ .

$$\Delta G = \Delta G_e + \Delta G_i$$

$$V_r = V_0 + \exp(-\Delta G_e/k_B T) \exp(-\Delta G_i/k_B T) V_s$$

Il caso di un processo di ripartizione basato su puri effetti di esclusione dimensionale è possibile quando il polimero sia sciolto in un solvente buono (parametro  $a$  dell'equazione di Mark-Houwink 0.7-0.8), con il gels di polistirene ben rigonfiato in modo tale da rendere ben accessibili i pori. Praticamente questa situazione si

realizza con le GPC condotte in THF per i polimeri per i quali il THF è un solvente termodinamicamente buono. Il riempimento poroso in queste condizioni è inerte rispetto al soluto polimerico e la  $K_{\text{gpc}}$  assume un significato essenzialmente entropico ( $\Delta G_i = 0$ ), per cui

$$V_r = V_0 + \exp(\Delta S_e/k_B)V_s = V_0 + K_D V_s$$

Il parametro  $K_D$  è compreso tra 0 e 1, ed il volume di ritenzione è tipicamente indipendente dalla temperatura. In queste condizioni è lecito chiamare il metodo con l'acronimo SEC (*size exclusion chromatography*). Quando  $K_D$  è zero si ha completa esclusione, cioè il volume idrodinamico del soluto è troppo grande rispetto alla porosità disponibile.

Se invece il THF è un solvente termodinamicamente cattivo per il polimero si possono avere interazioni attrattive tra soluto macromolecolare e riempimento. Il termine di interazione ha qui un significato essenzialmente entalpico e l'interazione in quanto attrattiva è di tipo esotermico ( $\Delta H_i < 0$ ). L'espressione del volume di ritenzione è più complessa

$$V_r = V_0 + \exp(\Delta S_e/k_B) \exp(-\Delta H_i/k_B T) V_s = V_0 + K_D K_P V_s$$

Il parametro  $K_P$  è  $> 1$  ed è funzione della temperatura. Se ci sono interazioni attrattive soluto-riempimento il polimero è più trattenuto nel poro e il volume di ritenzione è più elevato rispetto ad un caso di pura esclusione dimensionale (cioè è come se il peso molecolare fosse apparentemente più basso). Inoltre all'aumentare della temperatura  $K_P$  diminuisce e ci si riavvicina al caso ideale (migliora la qualità solvente).

L'apparato sperimentale GPC è schematizzato in figura 22. Di solito si usano varie colonne che coprono un intervallo di porosità di  $10^2$ - $10^5$  Å, idoneo a separare macromolecole con peso molecolare  $10^3$ - $10^6$ .

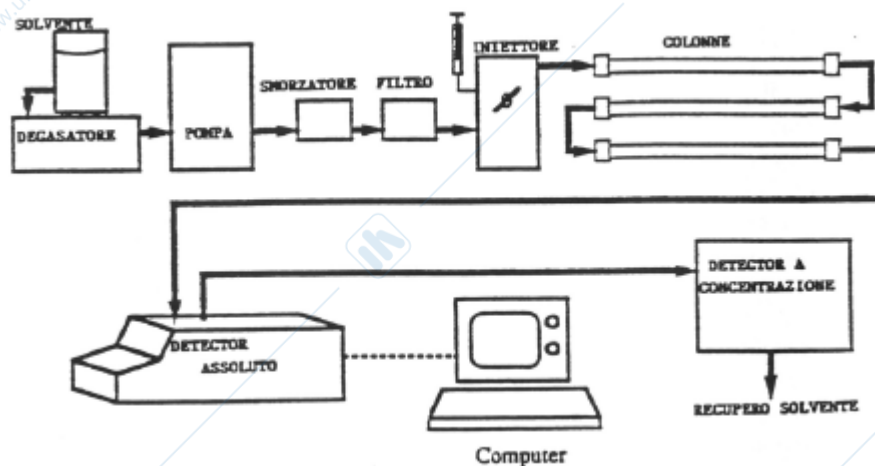


Figura 22. Apparato sperimentale GPC

Una parte importante della strumentazione è data dal rilevatore (*detector*) che deve essere in grado di quantificare il polimero fluito. I più diffusi sono i rilevatori ad indice di rifrazione  $n$  che stimano la concentrazione del polimero valutando il  $dn/dc$  della soluzione fluita. Ovviamente tali rilevatori non possono essere usati nei casi in cui polimero e solvente abbiano lo stesso indice di rifrazione. In questi casi si possono usare rilevatori UV (se il polimero ha dei cromofori che presentano assorbimenti UV diversi da quelli del solvente, ad esempio polimeri aromatici) oppure gravimetrici. Più recentemente sono stati introdotti sistemi GPC con rilevatori in grado di misurare la viscosità intrinseca dell'eluito o addirittura di eseguire in continuo delle misure fotodiffusiometriche: in quest'ultimo caso viene superato il limite della relatività della misura e la GPC integrata diventa un metodo assoluto di misura del peso molecolare.

## Capitolo 4: stato amorfo e cristallino

In questo capitolo si comprenderà come la struttura della singola macromolecola, controllabile attraverso la scelta dei monomeri e la gestione dei processi di polimerizzazione, influenzi lo stato di aggregazione dei polimeri in *bulk*.

Per i materiali non macromolecolari i classici stati di aggregazione sono quello solido-cristallino, liquido ed eventualmente gassoso. Nel

caso dei prodotti macromolecolari lo stato gassoso non è normalmente accessibile (avviene prima la degradazione termica), ma si aggiunge invece lo stato vetroso-amorfo, che viene impropriamente definito solido e che tuttavia corrisponde più precisamente a quello di un liquido sottoraffreddato. Tale stato trova analogia solo nel caso dei vetri inorganici, ed è in pratica corrispondente, come stato di *bulk*, ad un aggrovigliamento disordinato di più catene polimeriche, ciascuna conformata a gomitolo statistico.

Lo stato amorfo è caratteristico di polimeri privi di regolarità ad almeno uno dei livelli compositivo, costitutivo, configurazionale; è inoltre tipicamente esibito dai polimeri reticolati (termoindurenti), che non hanno in genere i gradi di libertà conformazionali sufficienti per cristallizzare.

Da un punto di vista fenomenologico, è utile osservare le transizioni di comportamento fisico-meccanico che i polimeri cosiddetti amorfi subiscono con la temperatura. A tale scopo è opportuno ricorrere al diagramma modulo elastico (E)-temperatura (si ricorda che il modulo elastico è, in prima approssimazione, una espressione della rigidità del materiale espressa come proprietà intrinseca dello stesso e quindi normalizzata rispetto alle caratteristiche geometriche del campione).

Come mostrato in Figura 23 per il caso del Polistirene, ad alta temperatura (zona E-F) il materiale termoplastico si trova nello stato di liquido viscoso (bassissimo modulo), con le catene polimeriche caratterizzate da alta mobilità termica e sostanzialmente disagganciate (quindi un gran numero di conformazioni è possibile grazie all'alta temperatura). Sono queste le condizioni alle quali si eseguono normalmente le operazioni di formatura del termoplastico (estrusione, stampaggio, soffiatura etc).

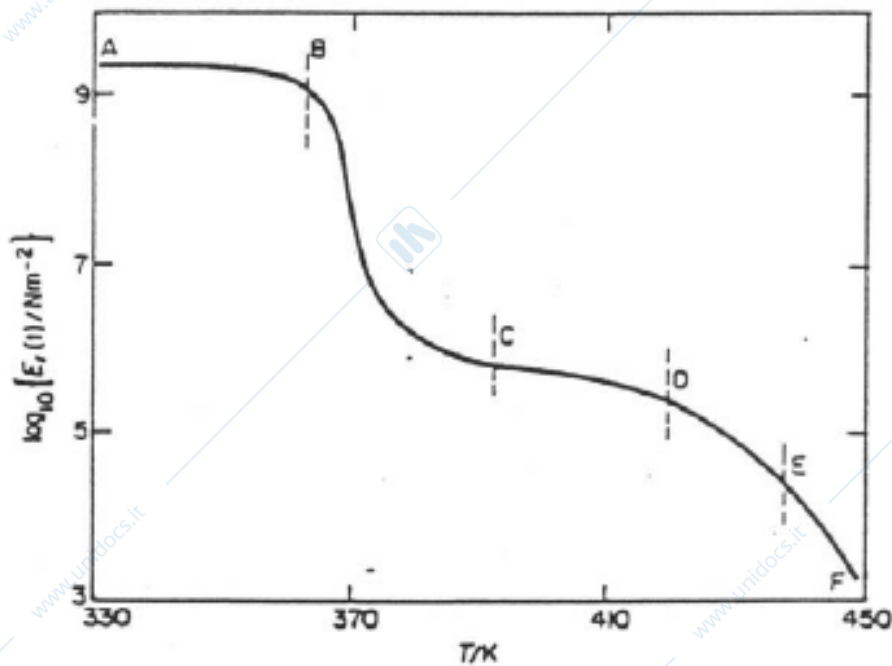


Figura 23. Diagramma modulo elastico-temperatura per il polistirene.

Nel settore D-E il materiale subisce una transizione di rammollimento e progressivamente si attivano gli agganciamenti (*entanglements*) tra le catene. Come conseguenza della formazione degli *entanglements* tra C-D il polimero entra nel *plateau* gommoso, dove le catene mantengono un'elevata mobilità ma con forti aggrovigliamenti reciproci. In queste condizioni il materiale è facilmente deformabile (basso modulo) ma può esibire reazione elastica (cioè recupero della deformazione imposta) al cessare della sollecitazione meccanica (zona di elasticità entropica). L'estensione del *plateau* gommoso cresce con il peso molecolare del polimero, sino al limite a diventare indefinitamente esteso nel caso dei polimeri reticolati (vedi Figura 24).

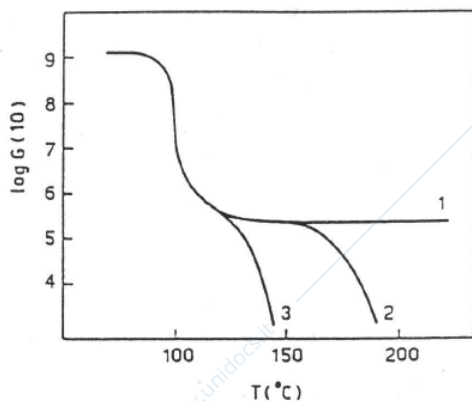


Figura 24. Variazione dell'estensione del *plateau* gommoso in funzione del peso molecolare del materiale polimerico: struttura reticolata con basso grado di reticolazione (1), polimero lineare amorfo ad alto peso molecolare (2), polimero lineare amorfo a basso peso molecolare (3).

Raffreddando ulteriormente, il polimero nel tratto B-C passa dallo stato gommoso a quello vetroso, con brusco innalzamento del modulo elastico da valori tipicamente attorno al MPa a valori attorno al GPa. La temperatura alla quale avviene questa transizione di comportamento si chiama temperatura di transizione vetrosa o  $T_g$ , ed è una temperatura caratteristica sempre presente nei polimeri, l'unica nel caso dei polimeri amorfi. La  $T_g$  corrisponde ad un congelamento delle catene macromolecolari, che pure rimangono allo stato disordinato. Come conseguenza da un punto di vista reologico, in corrispondenza della  $T_g$  la viscosità  $\eta$  del polimero tende all'infinito (Fig. 25).

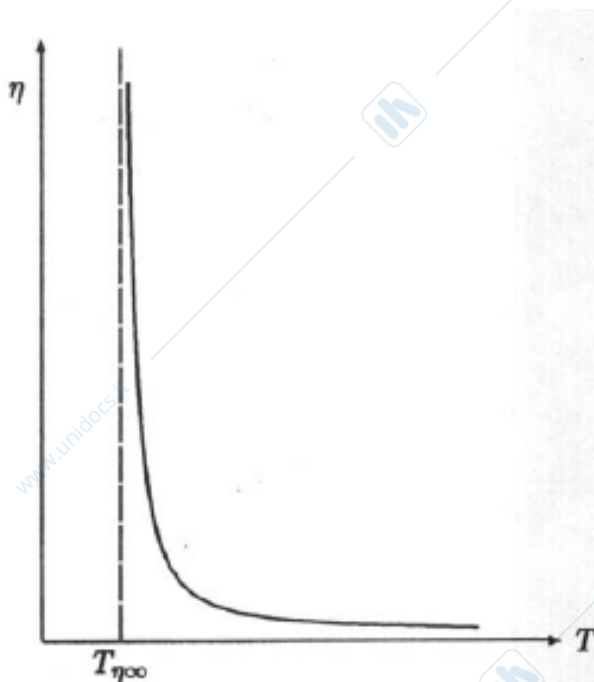


Figura 25. Andamento della viscosità del materiale polimerico in funzione della temperatura.

La  $T_g$  è spesso definita transizione del secondo ordine, poiché fenomenologicamente corrisponde ad una discontinuità non nelle grandezze primarie ( $H$ ,  $V$ ) ma nelle loro derivate, ossia ad esempio nel coefficiente di espansione termica del materiale  $\alpha$ , oppure nel suo calore specifico - capacità termica, come illustrato in Figura 26:

$$\alpha = 1/V (dV/dT)_p$$

$$C_p = (dH/dT)_p$$

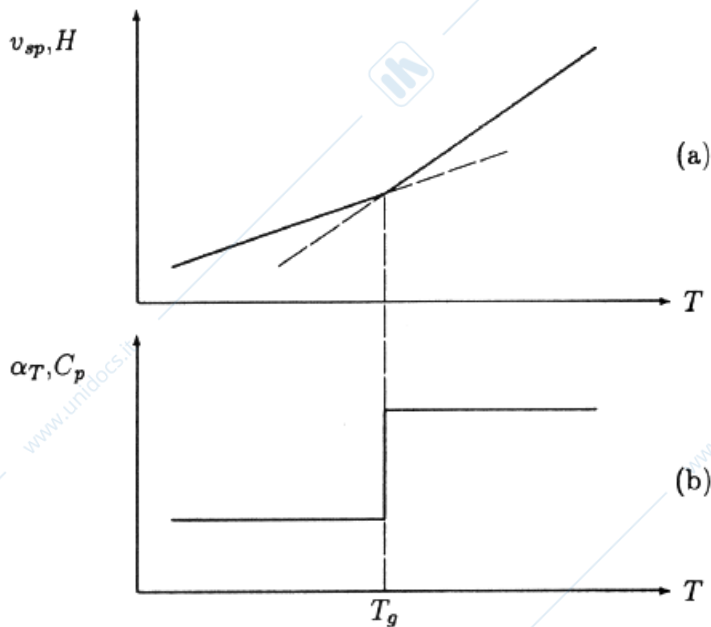


Figura 26. Variazione di entalpia e volume specifico (a) e di calore specifico e coefficiente di dilatazione termica (b) in funzione della temperatura per un sistema che subisce transizione vetrosa.

In realtà la  $T_g$  è essenzialmente una transizione cinetica, e come tale il suo valore numerico dipenderà dalla modalità di prova e tipicamente dalla velocità di riscaldamento o raffreddamento in un esperimento dilatometrico o calorimetrico. Ciò si può ben vedere in Figura 27 dove sono illustrati gli andamenti della curva volume specifico (l'inverso della densità)-temperatura per un generico polimero amorfo. Le curve di riscaldamento e raffreddamento, condotte a velocità diverse, non si ricoprono. L'area sottesa è detta isteresi della  $T_g$ .

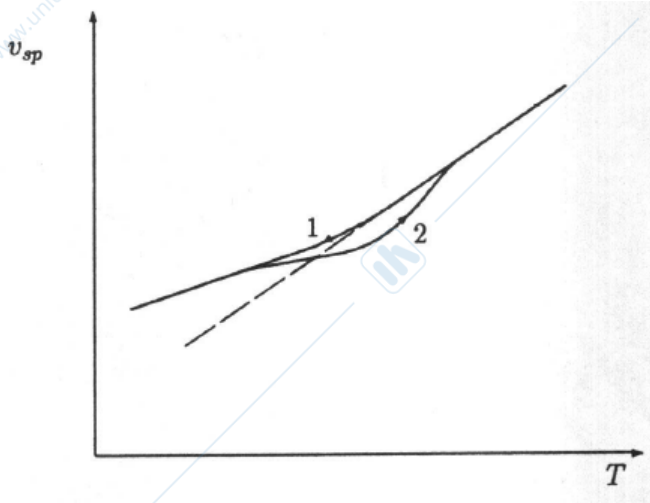


Figura 27. Isteresi della  $T_g$ : raffreddamento lento (1) e riscaldamento veloce (2).

Esistono varie interpretazioni teoriche per descrivere il fenomeno della transizione vetrosa. Secondo la teoria del volume libero, il volume specifico del polimero (cioè l'inverso della sua densità) è dato dalla somma del volume proprio, o occupato, della macromolecola (incluso lo spazio per i moti vibrazionali) e del volume libero inteso come spazio tra le molecole accessibile ai moti roto-traslazionali delle stesse (Figura 28).

$$V_{\text{tot}} = V_0 (\text{occupato}) + V_f (\text{libero})$$

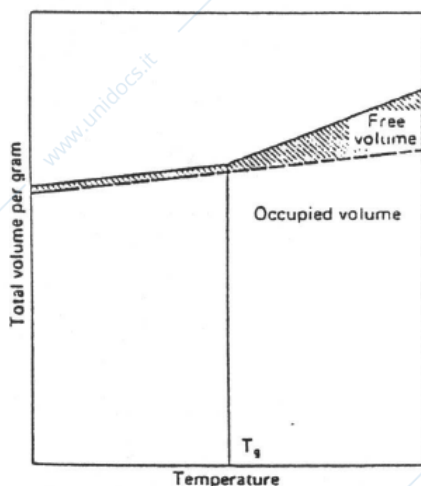


Figura 28. Andamento del volume totale e del volume occupato in funzione della temperatura.

Poiché  $V_0$  e  $V_f$  sopra la  $T_g$  aumentano secondo i rispettivi coefficienti di espansione, che risultano sensibilmente diversi tra loro,

raffreddando il polimero si ha una progressiva espulsione di volume libero sino ad un valore critico, teoricamente attorno al 2-3% del totale, al di sotto del quale le macromolecole sono così ravvicinate da non poter attivare i moti rotazionali dei segmenti di catena. A tale punto avviene la transizione vetrosa caratterizzata dalla  $T_g$ , ossia il congelamento delle catene, evidenziabile come cambio di pendenza nella curva dilatometrica Volume specifico-Temperatura. La legge che esprime la variazione di volume libero con la temperatura è del tipo:

$$V_f = V_{f0} + (T-T_g) (\partial V_f / \partial T)$$

dove  $V_{f0}$  rappresenta il valore del volume libero del vetro. Tale legge viene ulteriormente semplificata passando al volume libero frazionario  $V_f/V = f$

$$f = f_g + \alpha_f (T-T_g)$$

I termini  $f_g$  = volume libero frazionario alla  $T_g$  e  $\alpha_f$  = coefficiente di dilatazione termica differenziale tra sopra e sotto la  $T_g$ , sono delle costanti universali validi per un buon numero di polimeri.

I valori di  $T_g$  dei polimeri variano da circa  $-100^\circ\text{C}$  dei polisilossani sino a oltre  $+300^\circ\text{C}$  per alcune plastiche speciali, come per esempio alcune poliimmidi o poliarilati. E' evidente come, nonostante la  $T_g$  sia normalmente espressa attraverso un singolo valore numerico, questo fenomeno di vetrificazione sia progressivo e possa completarsi attraverso anche alcune decine di gradi di temperatura. A fronte di ciò risulta interessante valutare quali siano i fattori che influenzano la  $T_g$ ; tra questi si possono ricordare:

- la flessibilità di catena del polimero: la  $T_g$  è proporzionale alla distanza quadratica media testa-coda  $\langle r^2 \rangle_0$  e al rapporto caratteristico  $C_\infty$
- la polarità di catena e le interazioni coesive delle stesse: la  $T_g$  è proporzionale al parametro di solubilità del polimero  $\delta$ , definito come la radice quadrata della densità di energia coesiva (CED) della sostanza.

$$\delta = (\text{CED})^{1/2}$$

$$\text{CED} = (\Delta H_{\text{vap}} - RT) / V$$

- il peso molecolare all'interno di una serie omologa di macromolecole della stessa specie: in genere la  $T_g$  aumenta col peso molecolare nel campo degli oligomeri, mentre tende ad un valore asintotico limite al crescere del peso molecolare secondo la relazione di Flory:

$$T_g = T_{g\infty} - K / M_n = T_{g\infty} - (2 \rho N_A \theta_{ecc}) / (\alpha_f M_n)$$

dove  $\theta_{ecc}$  rappresenta un parametro che descrive il contributo del terminale di catena come eccesso di volume libero,  $\rho$  è la densità,  $N_A$  il numero di Avogadro e  $\alpha_f$  il coefficiente di espansione del volume libero.

- la composizione monomerica delle specie A e B nei copolimeri statistici, ad esempio secondo la relazione di Fox-Flory dove con  $w$  si intende la frazione ponderale:

$$1/T_g = w_A/T_{gA} + w_B/T_{gB}$$

- il grado di reticolazione, cioè il numero di nodi chimici del materiale per unità di volume: all'aumentare del grado di reticolazione si assiste a un aumento del valore della  $T_g$  causato dalla diminuzione dei gradi di libertà conformazionali delle catene (Fig.29)

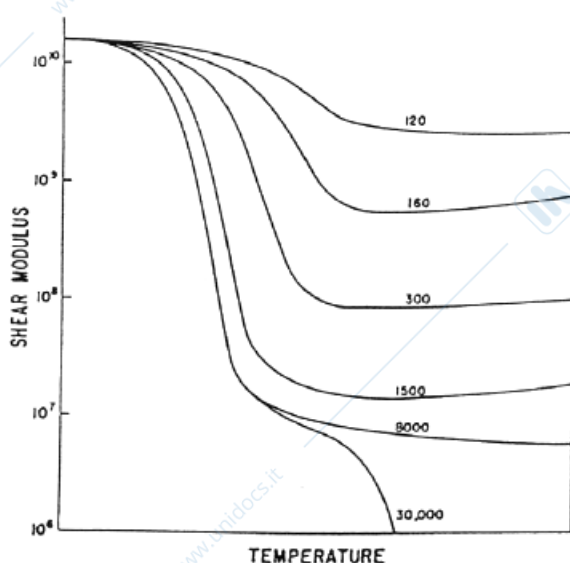


Figura 29. Effetto della reticolazione per polimeri amorfi; i numeri indicano la lunghezza media del segmento tra nodi chimici

Esistono diverse tecniche sperimentali per la misura della  $T_g$ : dalle misure dilatometriche già citate, a misure dinamico-meccaniche (risposta del materiale a sollecitazioni sinusoidali a bassa ampiezza), dielettriche e calorimetriche. Queste ultime sono le più diffuse per la rapidità e la semplicità del metodo, che per contro non sempre è il più sensibile.

Nell'esperimento DSC (*Differential Scanning Calorimetry* o Calorimetria Differenziale a Scansione) viene fornito o tolto calore al campione (rispetto ad un riferimento standard) durante corse di riscaldamento o raffreddamento a velocità costante, in genere a 10 o 20°C/minuto. Il campione di materiale (10-20 mg) viene incapsulato in crogioli di alluminio e mantenuto in atmosfera controllata. La legge generale cui fare riferimento è:

$$dQ = m c_p dT$$

dove  $m$  esprime la massa del campione e  $c_p$  il suo calore specifico. Nei calorimetri a flusso termico, si fornisce o sottrae la stessa quantità di calore a campione e riferimento, e si misura il differenziale di temperatura che ne risulta, mentre nei più moderni strumenti a compensazione di potenza si valuta il differenziale di calore necessario a mantenere alla stessa temperatura campione e riferimento. In entrambi i casi noto il peso del campione caricato, il risultato è un segnale di flusso termico proporzionale al calore specifico del materiale (per ottenere i valori assoluti di  $c_p$  è però necessaria una procedura di calibrazione con standard a  $c_p$  noto). Uno schema semplificato di strumento del primo tipo è mostrato nella figura 30

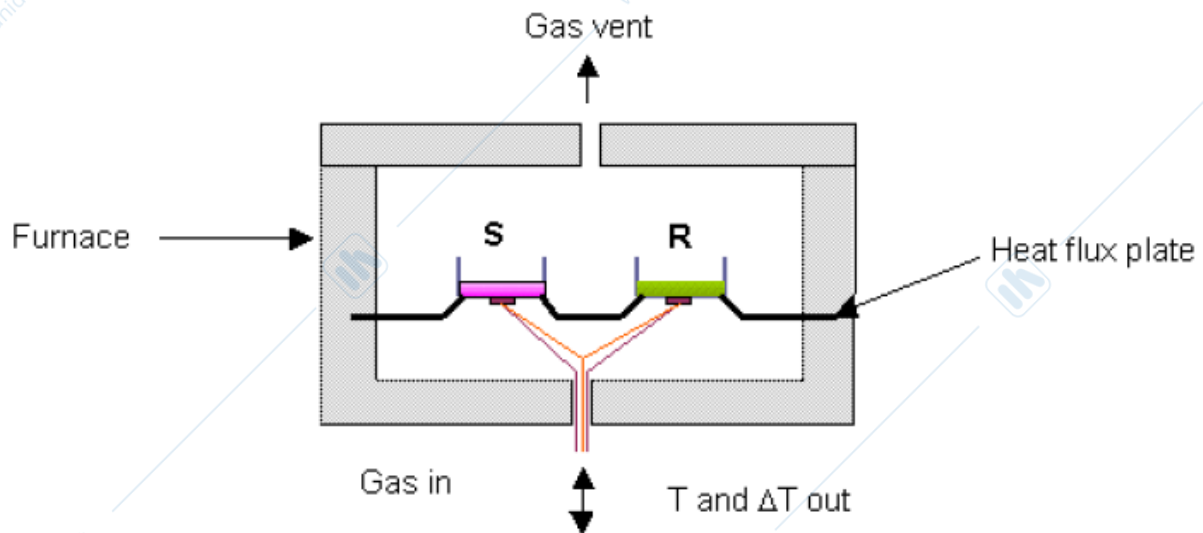


Figura 30. Calorimetro differenziale a scansione (S = sample, R = reference)

Nell'esperimento DSC la  $T_g$ , in quanto fenomenologicamente simile ad una transizione del secondo ordine, appare come discontinuità sigmoidale endoterma della linea di base come mostrato in figura 31. Il valore numerico di  $T_g$  è convenzionalmente assunto come la temperatura alla quale si ha la metà del salto di  $c_p$ , o a volte come flesso della curva.

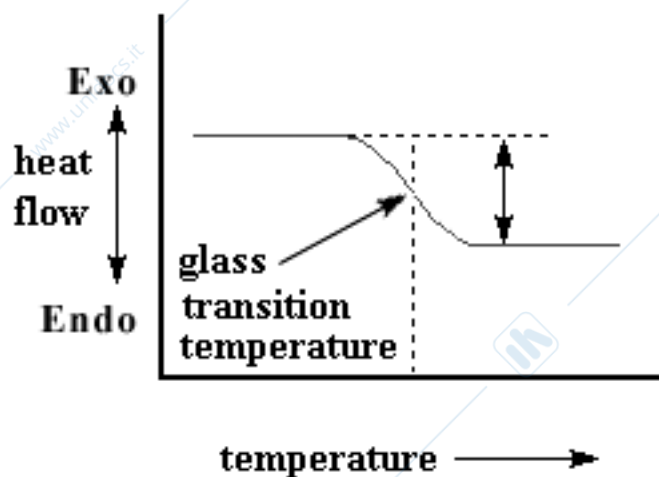


Figura 31. Determinazione della  $T_g$  via DSC

Si ricordi che la  $T_g$  è una transizione cinetica e quindi anche nell'esperimento DSC il suo valore numerico dipenderà dalla

velocità di riscaldamento o raffreddamento con cui è impostata la prova (in genere da 5 a 30 °/min).

La posizione della Tg sulla scala delle temperature determina il campo di applicazione del materiale. Se il valore di Tg è inferiore alla temperatura ambiente, il polimero normalmente troverà applicazione come gomma, mentre se la Tg è superiore all'ambiente si avranno le materie plastiche vetrose (vedi tabella seguente).

polimero	Tg (°C)	polimero	Tg (°C)
polidimetilsilossano	-127	polivinilacetato	29
polimetilene	-90	polivinilcloruro	81
polibutadiene	-85	polistirene	100
poliisobutilene	-75	polimetilmetacrilato	105
gomma naturale	-70	poliacrilonitrile	105
policloroprene	-50	policarbonato	149
polivinilidencloruro	-39	poli- $\alpha$ -metilstirene	170
polipropilene	-23	polivinilpirrolidone	175
polimetilacrilato	9	poliacenaftalene	264

Polimeri amorfi omogenei sono caratterizzati da un unico valore di Tg, mentre sistemi eterogenei come miscele di polimeri, copolimeri a blocchi o aggraffati normalmente esibiscono due o più transizioni vetrose. Per i polimeri cristallini, come sarà spiegato tra breve, la Tg è sempre accompagnata dalla fusione del materiale (Tm).

### **Cristallinità**

Come per le altre classi di materiali, anche i polimeri allo stato solido in alcuni casi possono esibire una struttura cristallina pure se con delle particolarità che verranno spiegate in seguito. Si intende per cristallo una disposizione spaziale regolare delle unità costitutive del materiale.

In generale il processo di cristallizzazione è dettato da ragioni termodinamiche: il materiale tende alla situazione di minima energia libera di Gibbs,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

La diminuzione di entropia S conseguente al processo di ordinamento strutturale del sistema viene controbilanciata dalla diminuzione di entalpia H; la cristallizzazione è infatti un processo esotermico, le catene raggiungono la massima compattezza (quindi massima densità) ottimizzando le interazioni attrattive.

È importante sottolineare ancora come le catene macromolecolari debbano possedere dei prerequisiti strutturali per cristallizzare: in particolare è necessaria una elevata regolarità al livello compositivo (gli omopolimeri possono cristallizzare, a differenza dei copolimeri che risultano amorfi), costitutivo (assenza di isomerie strutturali), e configurazionale (controllo delle tassie) per potere sviluppare la cristallinità. Se il polimero possiede tali requisiti (condizione necessaria), allora le macromolecole possono assumere una conformazione elicoidale assializzata e impacchettarsi con coordinazione 4 o 6, dando luogo al cristallo polimerico. Evidenze sperimentali hanno dimostrato in molti casi come la conformazione assunta dalla macromolecola nello stato cristallino coincida sostanzialmente con quella di minima energia della catena isolata illustrata nel capitolo 2.

L'intero reticolo cristallino può essere rappresentato per ripetizione simmetrica e traslazionale nelle tre direzioni spaziali di un insieme minimo di elementi asimmetrici (atomi o gruppi di atomi) contenute in quella che viene chiamata la cella elementare. Tale cella elementare è un paralleloedro definito da 3 lati ( $a, b, c$ ) e 3 angoli ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). Come per le altre classi di materiali si possono individuare 7 distinti sistemi cristallini (triclino, monoclinico, ortorombico, trigonale, rombico, esagonale e cubico) mostrati in Figura 32.

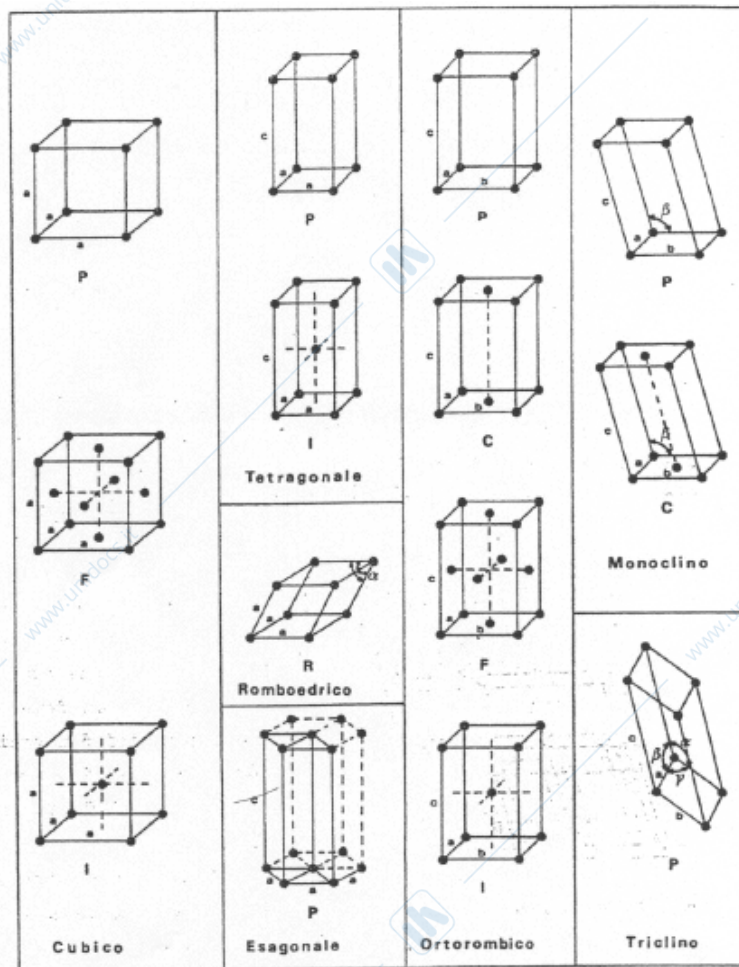
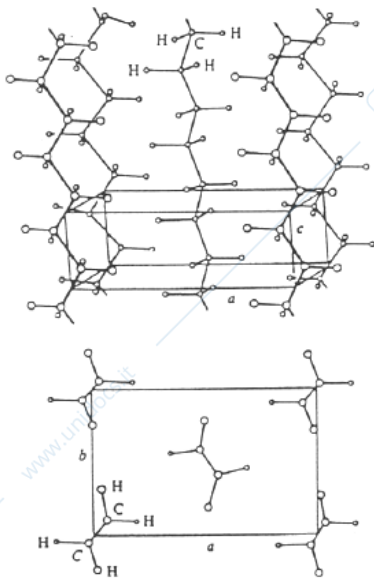


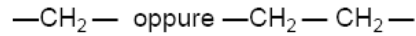
Figura 32. Celle unitarie dei 14 reticoli traslazionali elementari (detti di Bravais). Le lettere sotto ciascuna cella si riferiscono al tipo di cella: P = cella primitiva; C = cella a basi centrate; F = cella a facce centrate; I = cella a corpo centrato; R = cella romboedrica primitiva.

Per i polimeri l'asse cristallografico  $c$  viene fatto coincidere con l'asse di catena, e le celle elementari frequentemente sono allungate in tale direzione. Per i principali tipi di polimeri di interesse industriale la struttura della cella elementare è stata assegnata (un esempio è mostrato in Figura 33), ed analogamente è stata definita la conformazione di catena nello stato cristallino (Fig.34). Tale conformazione come già detto è in genere di tipo elicoidale ed è indicata da una nomenclatura del tipo  $A^*\mu/t$ , dove  $A$  è la classe dell'elica (cioè il numero di atomi in catena posseduti dall'unità asimmetrica),  $\mu$  è il numero di unità nell'elica di passo  $c$ , e  $t$  la torsione cioè il numero di giri dell'elica lungo  $c$ . Ad esempio il già citato Polipropilene isotattico è caratterizzato da una struttura cristallina monoclinica con conformazione  $2^*3/1$ , cioè l'elica è formata da gruppi  $C_3H_6$  aventi due atomi di carbonio in catena, tali

unità sono in numero di tre lungo l'asse cristallografico  $c$  della cella elementare, e lungo tale asse l'elica gira una volta sola.



unità monomerica:



conformazione elicoidale:

elica  $2_1$  (zig-zag planare)

numero di unità lungo l'asse  $c$ :

2 unità  $-\text{CH}_2-$

gruppo spaziale:

ortorombico

parametri della cella:

$a = 7.42 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.94 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.54 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Figura 33. Esempio di cella elementare: il Polietilene cristallino.

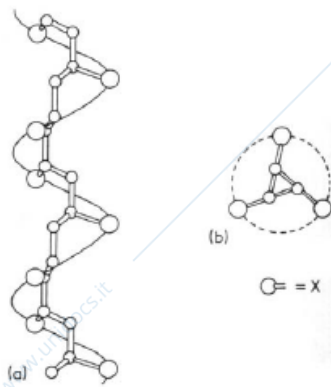


Figura 34. Conformazione elicoidale generalizzata dell'elica  $3/1$  del Polipropilene isotattico e dei polimeri vinilici.

In linea di principio ogni polimero con struttura regolare cristallizza in una struttura con cella elementare ben definita, tuttavia non sono rari i casi per cui uno stesso polimero può assumere diverse forme cristalline stabili o metastabili, spesso in funzione delle condizioni tecnologiche di trasformazione, ossia solidificazione sotto pressione, in condizioni di flusso di taglio etc. Si parla in questo caso di polimorfismo. Un esempio in tal senso è dato dalle forme cristalline  $\alpha$  e  $\beta$  della poliammide 66, o nylon 66 (vedi Figura 35). Giocano in questo caso un ruolo importante i legami ad idrogeno

intermolecolari tipici dei legami ammidici  $-NHCO-$ , che a seconda delle condizioni di processo portano a diverse tipologie di accatastamenti delle catene macromolecolari nelle due strutture cristalline. Da un punto di vista tecnologico la cosa può avere una certa rilevanza poiché alcune proprietà fisiche dei materiali, tra cui ad esempio il punto di fusione, ma anche le proprietà elettriche e meccaniche, possono cambiare in funzione della struttura della fase cristallina.

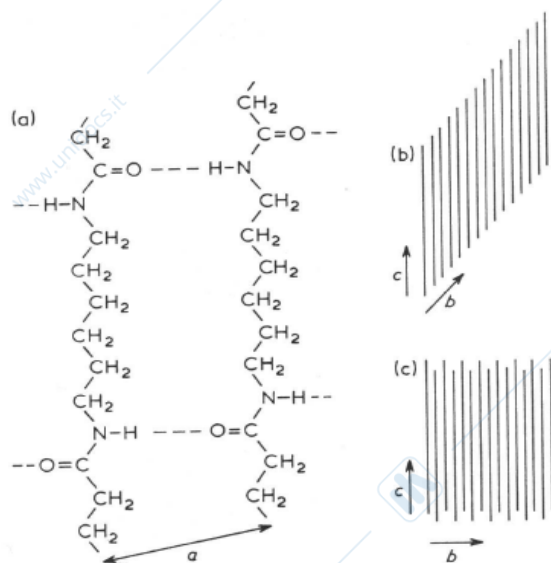


Figura 35. Forme cristalline  $\alpha$  e  $\beta$  della poliammide 66 (o nylon 66): (a) legami a idrogeno intermolecolari presenti per entrambe le forme, (b) accatastamenti di catena nella forma  $\alpha$ , (c) accatastamenti di catena nella forma  $\beta$ .

Un altro aspetto fondamentale della cristallinità dei materiali polimerici è che essi, al contrario di altre classi di materiali, non generano praticamente mai cristalli singoli neanche nelle migliori condizioni di cristallizzazione. In particolare si parla di policristallinità e semicristallinità dei materiali polimerici.

I polimeri sono materiali policristallini poiché la fase strutturalmente regolare è sempre in realtà formata dall'aggregazione di tanti cristalli singoli di dimensioni piccole (mediamente  $10^2 - 10^4$  Å). Si tratta inoltre di materiali semicristallini, poiché esiste sempre una non piccola frazione di materiale non cristallizzato o non cristallizzabile, e che resta quindi allo stato amorfo. La presenza di fasi amorfe in polimeri semicristallini è sostanzialmente imputabile alla presenza di un numero più o meno elevato di "difetti" nelle singole catene. Tali difetti possono essere rappresentati da isomerie

strutturali, isomerie geometriche, presenza di ramificazioni, o al limite possono essere determinati dal fatto che i polimeri reali sono di peso molecolare finito e quindi dotati di terminali di catena. Tali unità, poiché intrinsecamente asimmetriche, non risultano configurabili in nessuna cella elementare.

In molti casi la frazione di polimero amorfo nel materiale è legata alla presenza di ostacoli di tipo cinetico che impediscono la cristallizzazione; per un polimero tale processo è infatti essenzialmente lento e il suo completamento a volte non è consentito dai tempi dei cicli di lavorazione del materiale stesso.

E' utile definire quindi il grado di cristallinità  $\chi$  come:

$$\chi = W_c / (W_c + W_a)$$

dove  $W$  è la frazione ponderale e i pedici "c" e "a" indicano la fase cristallizzata ed amorfa rispettivamente. Nei polimeri commerciali il grado di cristallinità è normalmente compreso tra 0.4 e 0.8, quindi anche nelle plastiche comunemente definite cristalline esiste sempre una non trascurabile porzione di fase amorfa.

Per comprendere la morfologia dei polimeri cristallini, è utile partire da semplici esperimenti di cristallizzazione da solvente in soluzione diluita. Un polimero cristallino è infatti solubile in un solvente opportuno in genere ad una temperatura non troppo lontana dal suo punto di fusione, ad esempio il polietilene è solubile in xilene a caldo. Per raffreddamento di tale soluzione si può ottenere la precipitazione di cristalli polimerici che osservati al microscopio appariranno come cristalli lamellari di dimensione media dell'ordine di pochi micron e spessore in genere 100-200 Å (vedi Figura 36).



Figura 37. Cristalli lamellari di poli(etilene) ottenuti per cristallizzazione da soluzione diluita di xilene.

Osservazioni sperimentali di microscopia e diffrazione elettronica hanno dimostrato che in tali lamelle l'asse cristallografico  $c$  è orientato perpendicolarmente al piano della lamella.

La lamella è infatti l'elemento minimale dei cristalli polimerici. Essa è costituita da catene assializzate, parallele e ripiegate (*chain folding*) con direzione perpendicolare alla superficie della stessa. La lunghezza del *folding* della catena determina lo spessore della lamella, che è il vero indice di qualità del cristallo polimerico (Fig.37).

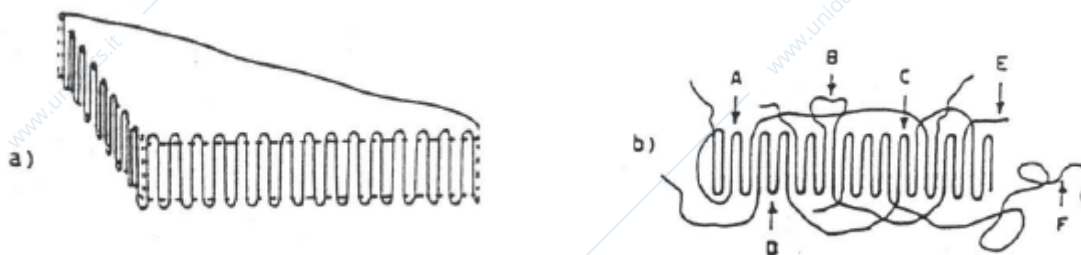


Figura 36. Modelli di ripiegamento delle catene sulla superficie di un cristallo lamellare: (a) ripiegamenti regolari e adiacenti, (b) possibili tipi di ripiegamenti non regolari.

Il ripiegamento lamellare trova giustificazione essenzialmente cinetica: la velocità di raffreddamento, se troppo elevata, impedisce una completa cristallizzazione del materiale che implica infatti una completa assializzazione delle sue catene macromolecolari. Le condizioni di processo (pressione, temperatura di cristallizzazione,

linee di flusso) possono quindi avere una grande influenza sullo spessore delle lamelle.

A differenza di quanto accade nella cristallizzazione da soluzione diluita appena descritta, nei processi di cristallizzazione per raffreddamento di un polimero fuso, gli elementi cristallini che si formano e si possono osservare sono di tipo sferico e vengono chiamati sferuliti. Poiché le dimensioni di tali sferuliti sono dell'ordine del micron o appena submicroniche, sono spesso osservabili già al microscopio ottico. Si tratta di strutture formate da fibrille radiali, che si accrescono progressivamente con la solidificazione ramificando e mantenendo la densità costante. Tali fibrille sono a loro volta formate da aggregati di cristalli lamellari analoghi a quelli descritti precedentemente (Fig.38).

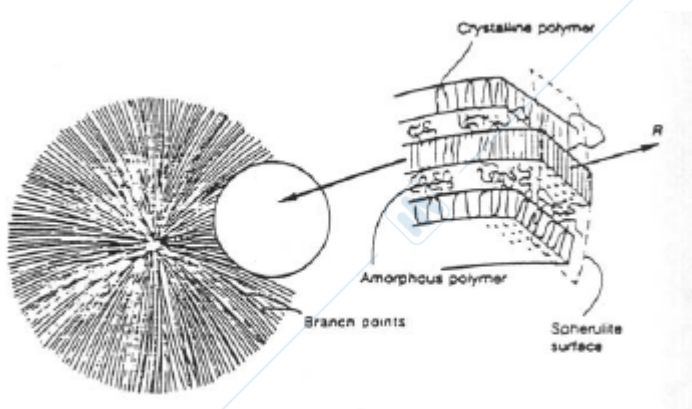


Figura 38. Schema di uno sferuliti durante la cristallizzazione.

Il riconoscimento della morfologia sferulitica avviene tipicamente al microscopio ottico a luce polarizzata, utilizzato con i due prismi incrociati. Facendo cristallizzare film sottili di polimero tra due vetrini da microscopio, è possibile osservare la morfologia degli sferuliti. Il campione deve essere attraversato da un fascio di luce polarizzata orientando il filtro analizzatore a  $90^\circ$  rispetto al polarizzatore. In queste condizioni un materiale amorfo apparirebbe buio, contrariamente al caso di un campione cristallino (ossia con birifrangenza); nel caso degli sferuliti polimerici si osserva tipicamente la formazione di una croce di malta buia su fondo chiaro (Fig.39) orientata nelle direzioni degli assi del polarizzatore ed analizzatore.

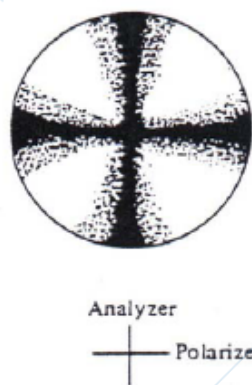


Figura 39. Figura di estinzione a croce di Malta di uno sferulita polimerico.

Tale forma non ruota muovendo le posizioni dei prismi, ed è dunque da imputare non alla presenza di fasi amorphe ma proprio al fatto che le lamelle che costituiscono gli sferuliti possiedono sempre un asse cristallografico parallelo o perpendicolare agli assi dei prismi (a causa della torsione o *twist* delle lamelle, vedi Fig.40).

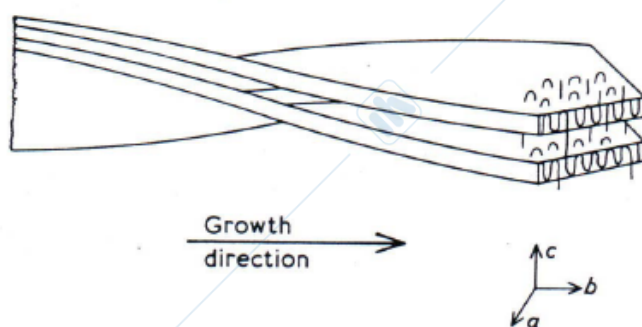


Figura 40. Fenomeno di *twist* delle lamelle.

Va infine sottolineato come gli sferuliti non siano a rigore porzioni di materiale omogeneo, poiché sono sempre presenti delle interfasi amorphe negli spazi tra le fibrille. Ciò può essere convenientemente osservato con immagini al microscopio elettronico a trasmissione (TEM), dove il trattamento del campione (di spessore sottilissimo, 50 nm) con vapori di atomi "pesanti" come l' $\text{OsO}_4$  macchia selettivamente le fasi amorphe, più reattive, che a loro volta appaiono come fasi scure nella micrografia (per il minor numero di elettroni trasmessi a causa della maggior densità locale) (Fig.41).

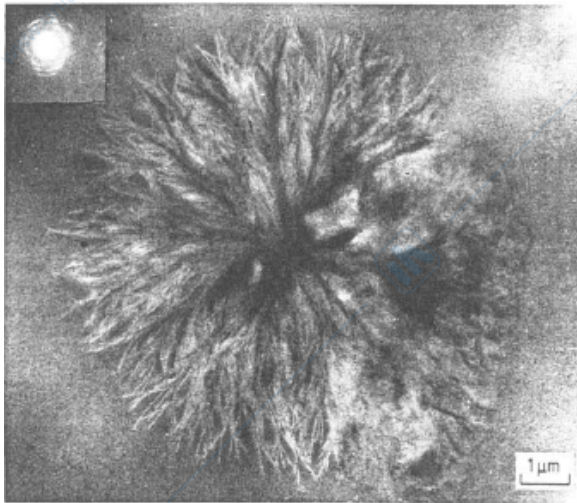


Figura 41. Micrografia elettronica di un film sottile di Poli-isoprene a morfologia sferulitica. Le zone scure sono state macchiate con  $\text{OsO}_4$  e rappresentano le interfacce amorfe.

Il processo di cristallizzazione da fuso si basa su due fasi distinte rappresentate rispettivamente dalla nucleazione (omogenea o più frequentemente eterogenea) dei primi germi di materiale ordinato, e dal successivo accrescimento della massa cristallina.

L'intero processo è di solito piuttosto lento, perché richiede una serie di moti cooperativi conformazionali di assializzazione e impacchettamento delle catene di alto peso molecolare. Esso può avvenire in linea di principio ad una qualsiasi temperatura compresa tra la temperatura di fusione del polimero  $T_m$  (temperatura termodinamica di equilibrio liquido-solido) e la sua  $T_g$ , al di sotto della quale le catene sono congelate e non riescono più ad assumere conformazione regolare, se non al limite in tempi lentissimi privi di interesse tecnologico.

Il processo di nucleazione dei primi germi cristallini si basa sulla formazione di embrioni di materiale a conformazione regolare ed assializzata, in genere provocata da fluttuazioni spontanee di densità. In termini energetici il processo è il risultato di due tendenze contrapposte, un termine di volume favorevole e uno superficiale sfavorevole come rappresentato dalla seguente equazione sotto l'ipotesi di formazione di nuclei sferici:

$$\Delta G_{\text{nucleazione}} = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \Gamma$$

dove  $r$  è il raggio dell'embrione,  $\Delta g$  la variazione di energia libera di fusione per unità di volume del cristallo, e  $\Gamma$  è l'energia superficiale

del cristallo. La nucleazione ha luogo quando il  $\Delta G_{\text{nucleazione}}$  è  $< 0$ , e perciò a bassi valori di  $r$  la formazione del nucleo è sfavorita perché prevale il termine di energia superficiale, mentre prevale il termine favorevole di volume ad alti valori di  $r$ . Il massimo della curva di  $\Delta G$  ha per  $r^*$ , raggio critico di formazione di embrioni cineticamente stabili.

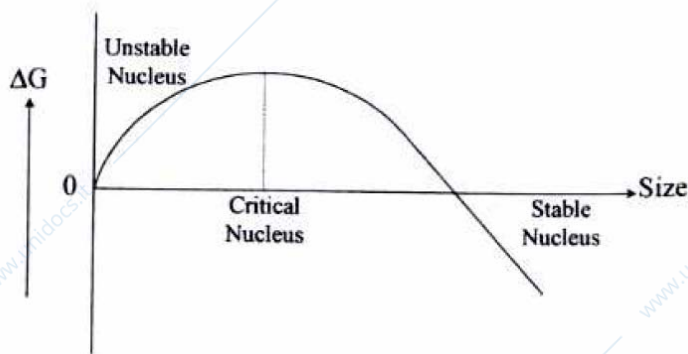


Figura 42. Andamento dell'energia libera di nucleazione in funzione del raggio del nucleo

Da un punto di vista termodinamico la cristallizzazione complessiva sarà favorita dalle basse temperature, poiché man mano che ci si allontana per raffreddamento dalla temperatura di equilibrio liquido-solido diventa sempre più stabile energeticamente la fase solida. D'altra parte, da un punto di vista cinetico sarà favorito il processo ad alta temperatura, per la minore viscosità del sistema e per la più alta mobilità molecolare delle catene. Di fatto si osserva spesso un andamento a massimo come quello riportato in Figura 43 ( $v$  = velocità di crescita radiale degli sferuliti), per cui la velocità di cristallizzazione sarà massima di solito per valori di temperatura di qualche decina di gradi inferiori alla  $T_m$ , ma sempre ben superiore alla  $T_g$ .

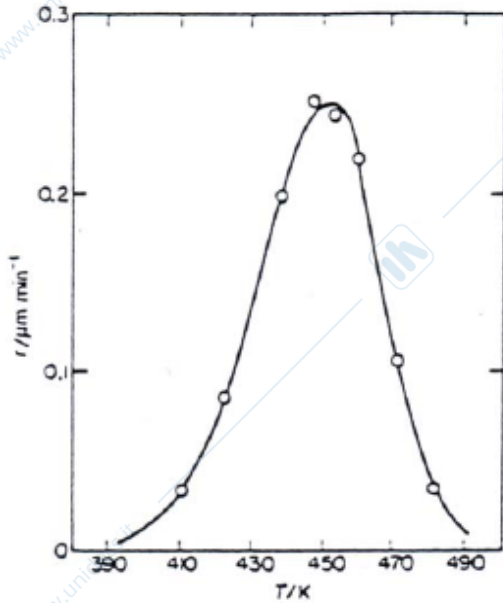


Figura 43. Velocità di accrescimento radiale degli sferuliti, con tipico andamento a massimo (lo stesso andamento si osserva per la velocità di nucleazione).

Tale fenomeno riveste una notevole importanza tecnologica, ad esempio nello stampaggio a iniezione. La morfologia del materiale ottenuto così come molte delle sue proprietà saranno infatti influenzate dalla temperatura di processo. Ad alta temperatura si avrà alta velocità di nucleazione che porterà alla formazione di molti sferuliti di piccole dimensioni, mentre a bassa temperatura si otterranno meno sferuliti di dimensioni maggiori.

Il punto di fusione  $T_m$  di un cristallo rappresenta la temperatura di transizione di fase, idealmente isoterma, solido-liquido (Fig.44).

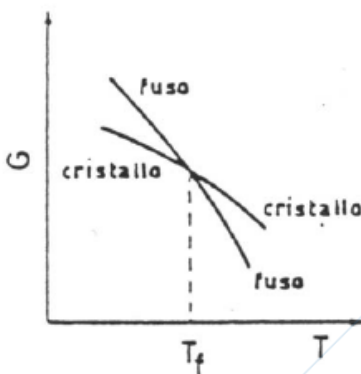


Figura 44. Energia libera della fase cristallina e liquida al variare di T.

Per i materiali polimerici tale transizione non avviene in realtà ad una specifica temperatura, ma è un processo che si completa in un intervallo termico  $\Delta T$  anche abbastanza ampio. La spiegazione di questo fatto risiede nella natura policristallina dei polimeri, e nella ampia difettosità sempre presente nei cristallini polimerici. In particolare i cristalli più piccoli (ovvero quelli costituiti da sferuliti con lamelle più sottili) e difettosi fondono prima.

Il punto di fusione  $T_m$  del polimero è definito come l'estremo superiore di tale intervallo, ovvero la temperatura di fusione del cristallo più grande. In generale vale la relazione approssimata  $T_m \approx 3/2 T_g$  per un determinato polimero. Il punto di fusione è funzione dello spessore della lamella  $l$ , che rappresenta il vero indice di perfezione del cristallo, mentre non è correlato alle dimensioni dello sferulita che rappresenta invece solo un aggregato di cristalli elementari:

$$T_m = T_{m_0} - (2 \gamma_e T_{m_0}) / (l \Delta H_v)$$

dove  $\gamma_e$  è l'eccesso di energia superficiale della lamella,  $l$  è lo spessore della lamella e  $\Delta H_v$  è l'entalpia di fusione per unità di volume (ricavabile da un esperimento di DSC).

Come si nota dall'equazione sopra riportata, all'aumentare dello spessore della lamella si assiste a un aumento della temperatura di fusione. Lo spessore della lamella può essere determinato sperimentalmente ad esempio tramite misure di diffrazione elettronica, o di raggi X a basso angolo.

Alti spessori della lamella sono favoriti da temperature elevate e tempi lunghi di cristallizzazione, che però non sono sempre possibili o convenienti da un punto di vista tecnologico.

Come si evince dall'espressione di  $T_m$ , un grafico che riportasse  $T_m$  in funzione di  $l$  dovrebbe fornire per estrapolazione il valore di  $T_{m_0}$ , che rappresenta il valore teorico del punto di fusione di un cristallo ideale di spessore infinito, cioè a catena macromolecolare completamente estesa. In pratica, sulla base di quanto detto sopra, risulta più conveniente determinare sperimentalmente il punto di fusione di polimeri cristallizzati a temperatura  $T_c$  crescente, e stimare  $T_{m_0}$  come estrapolazione dei dati sperimentali sulla diagonale corrispondente a  $T_m = T_c$  (Fig.45).

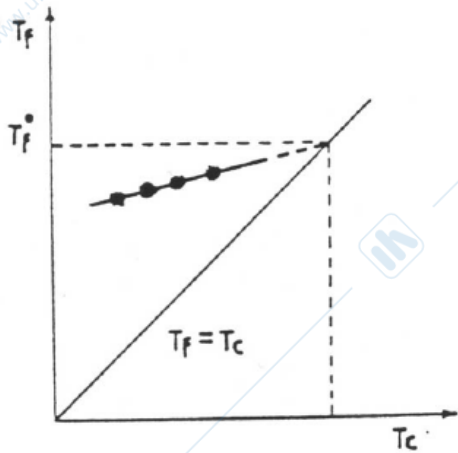


Figura 45. Metodo grafico per la determinazione della temperatura termodinamica di fusione.

La determinazione sperimentale del punto di fusione e anche del grado di cristallinità può essere effettuata tramite dilatometria o analisi termomeccanica (TMA), misurando l'andamento del volume specifico in funzione della temperatura (Fig.46).

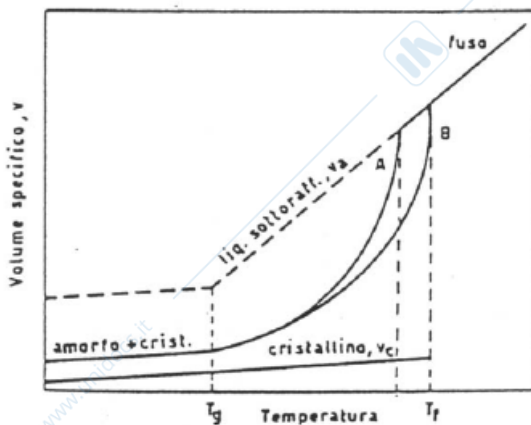


Figura 46. Andamento del volume specifico in funzione della temperatura per diversi tipi di materiali.

La cristallizzazione si manifesta infatti nel diagramma  $v_{sp} - T$  come una discontinuità non perfettamente isoterma ma che si completa in un intervallo di temperature. Considerando valida l'additività dei volumi si avrà:

$$v = \chi v_c + (1-\chi) v_a$$

dove  $v_c$  è il volume specifico teorico per un cristallo perfetto (calcolabile) e  $v_a$  è il volume specifico del polimero completamente amorfo (determinabile per via sperimentale attraverso procedure di *quenching*, ovvero raffreddamento veloce del materiale al di sotto della  $T_g$ ). Il grado di cristallinità  $\chi$  è immediatamente ricavabile dalla relazione di cui sopra.

Una metodologia decisamente più conveniente e diffusa per la determinazione di grado di cristallinità e temperatura di fusione è ancora la DSC - *Differential Scanning Calorimetry* (vedi Figura 47).

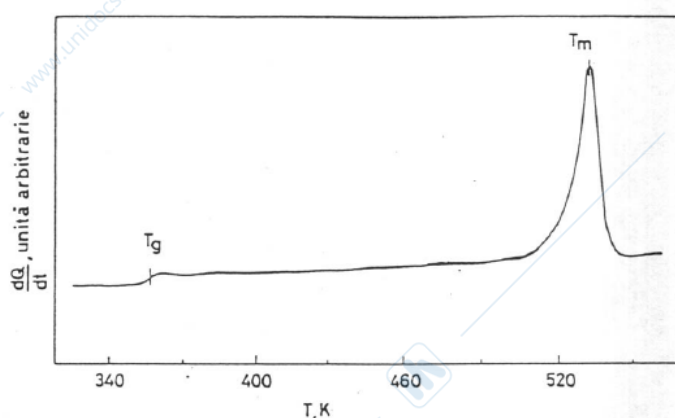


Figura 47. Tracciato DSC di poli(etilentereftalato).

In un tracciato DSC la  $T_g$  viene osservata come una discontinuità mentre la  $T_m$  è rappresentata da un picco (asimmetrico). L'integrazione del picco endotermico fornirà il  $\Delta H$  di fusione del polimero, da cui

$$\chi = \Delta H / \Delta H_n$$

Il termine  $\Delta H_n$  rappresenta l'entalpia totale di fusione, ed è un valore tabulato sui *Polymer Handbook* per i principali materiali polimerici industriali oppure è determinabile sperimentalmente via DSC per estrapolazione di dati ottenuti a partire da campioni dello stesso polimero ma aventi diverso grado di cristallinità.

In alternativa alla DSC è possibile sottoporre il materiale (in forma lastra piana stampata, ma anche di polvere o fibra) ad analisi di diffrazione di raggi X. Secondo tale tecnica il campione viene bombardato da raggi X emessi da una sorgente. Se il materiale è cristallino, o comunque orientato, alcune radiazioni X vengono

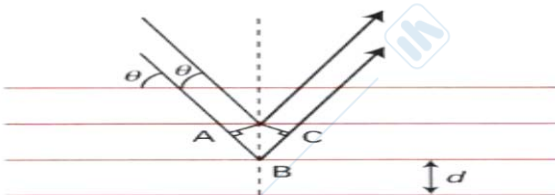
riflesse ad angoli di emissione ben precisi, e possono quindi essere raccolte e quantificate. I responsabili della riflessione sono i piani reticolari, un insieme di ideali piani paralleli che collegano tra loro tutti i nodi del reticolo tridimensionale del cristallo, e che sono caratterizzati da un valore caratteristico di distanza interplanare, e da diverse orientazioni nello spazio.

La legge di Bragg descrive questo fenomeno detto della riflessione condizionata secondo la seguente relazione:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti,  $d$  è la distanza interplanare dei piani reticolari del cristallo, gli indici  $h,k,l$  vengono chiamati indici di Miller ed esprimono in modo univoco l'orientazione dei piani reticolari del cristallo rispetto alla cella elementare, ed infine  $\theta$  è l'angolo di riflessione.

La rappresentazione grafica della legge di Bragg è mostrata nella figura 48.



**Figura 21.15**

La deduzione convenzionale della legge di Bragg si basa sul presupposto che ciascun piano reticolare rifletta la radiazione incidente. La lunghezza dei percorsi differisce di  $AB + BC$ , somma che dipende dall'angolo radente  $\theta$ . L'interferenza costruttiva (una «riflessione») si verifica quando  $AB + BC$  uguaglia un numero intero di lunghezze d'onda.

Figura 48. La lunghezza dei percorsi differisce di  $AB + BC$ , somma che dipende dall'angolo  $\theta$ . L'interferenza costruttiva (riflessione) si verifica quando  $AB+BC$  uguaglia un numero intero di lunghezze d'onda.

Si ottiene come risultato sperimentale uno spettro di diffrazione intensità-angolo che riporta sulle ordinate l'intensità della radiazione emessa (in cps) in funzione dell'angolo di emissione  $2\theta$  (Figura 49).

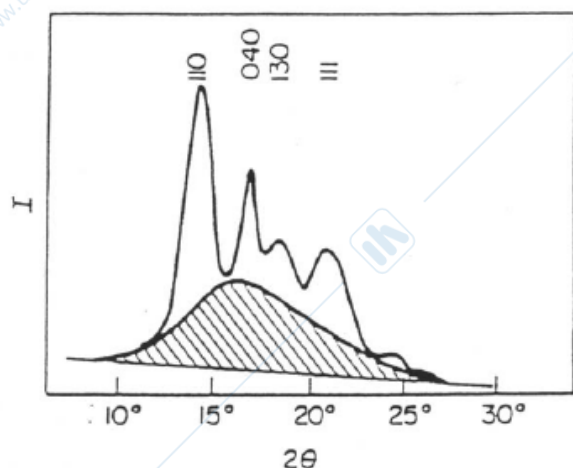


Figura 49. Spettro di diffrazione del Poli(propilene) isotattico.

Secondo quanto detto prima, un materiale cristallino genera un diffrattogramma a righe discrete, mentre un materiale amorfo non genera riflessi. La situazione per un polimero semicristallino sarà in qualche modo intermedia, poiché su una linea di base di *background* correlata alla fase amorfa di materiale emergeranno delle bande (non righe) di diffrazione attribuibili alla fase cristallina. Le informazioni ottenibili da tale analisi sono molteplici, benché spesso di non facile elaborazione ed interpretazione. Infatti le posizioni delle bande di riflessione sono caratteristiche e riconducibili alla struttura ed orientazione della cella elementare, e quindi per confronto è possibile riconoscere il tipo di polimero e la sua struttura cristallina. Tale procedura può essere ormai considerata routinaria perché sono a disposizione per confronto ampi *database* di diffrattogrammi di polimeri cristallini.

Per deconvoluzione dell'area delle bande cristalline  $I_c$  rispetto al *background* amorfo (area tratteggiata in Figura 49) è possibile calcolare il grado di cristallinità come

$$\chi = I_c / I_{\text{tot}}$$

Dalla larghezza delle bande è inoltre possibile stimare la dimensione dei cristalli, che ad essa sono inversamente proporzionali.

Risulta utile infine ricordare che i parametri strutturali in grado di influenzare il punto di fusione di un polimero sono gli stessi che influenzano l'andamento della  $T_m$ . Tra questi il peso molecolare e la presenza di ramificazioni a parità di struttura chimica, la rigidità

della catena, la presenza di legami polari e di sostituenti laterali. In particolare, è possibile stabilire una relazione generale che lega  $T_m$  e  $T_g$ , ossia  $T_m \approx 3/2 T_g$ , con  $T_m$  comunque e sempre maggiore di  $T_g$ .

## Capitolo 5: tecniche di caratterizzazione spettroscopica

Nel capitolo precedente, parlando di morfologia e transizioni termiche dei polimeri, sono già state descritte alcune delle principali tecniche sperimentali adatte alla caratterizzazione microstrutturale degli stessi, quali la calorimetria differenziale a scansione, la microscopia ottica ed elettronica, e la diffrattometria a raggi X.

A completamento di questo discorso in questo capitolo si affronterà il tema della spettroscopia dei polimeri.

Le radiazioni elettromagnetiche possono interagire in diversi modi con la materia: la luce può essere riflessa, trasmessa, diffusa (*scattering*) ma anche assorbita. Quest'ultimo fenomeno avviene se l'energia della radiazione corrisponde esattamente alla differenza di energia tra due stati quantici del materiale, cioè

$$\Delta E = h \nu$$

$$\lambda = c/\nu; \quad \nu' = 1/\lambda = \nu/c$$

dove  $\nu$  è la frequenza,  $c$  la velocità della luce nel vuoto ( $2.99 \cdot 10^8$  m/s),  $h$  la costante di Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J/s),  $\nu'$  il numero d'onda e  $\lambda$  la lunghezza d'onda.

La spettroscopia si occupa proprio dell'interazione quantizzata tra radiazione elettromagnetica e materia: le diverse tecniche si differenziano in funzione dell'intervallo di lunghezze d'onda interessate dall'esperimento e dal tipo di transizioni quantizzate coinvolte (elettroniche, nucleari od altro), come mostrato nella seguente tabella.

Tipo di radiazioni	Intervallo di frequenze (Hz)	Transizione coinvolta
Raggi gamma	$10^{20} - 10^{24}$	nucleare
Raggi X	$10^{17} - 10^{20}$	Elettroni interni
UV-Visibile	$10^{15} - 10^{17}$	Elettroni esterni
Infrarosse	$10^{13} - 10^{14}$	Vibrazioni molecolari
Microonde	$10^{11} - 10^{13}$	Spin elettronici
Onde radio	$< 3 \cdot 10^{11}$	Spin nucleari

Le spettroscopie di maggior interesse campo per la caratterizzazione macromolecolare sono la spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR), la spettroscopia Infrarossa (IR) e, parzialmente, la spettroscopia UV.

In questa sede si farà riferimento solo alla spettroscopia IR, più semplice e di ampia diffusione anche in campo industriale, pur sottolineando come ormai la tecnica NMR presenti potenzialità (ma anche grado di complessità) superiori per l'analisi della composizione, disposizioni e isomerie configurazionali dei polimeri. L'assorbimento IR avviene se il valore di  $h\nu$  della radiazione incidente corrisponde alla differenza di energia tra livelli vibrazionali di gruppi funzionali appartenenti alla macromolecola, tipicamente nell'intervallo di  $0.1-0.00025 \text{ cm}^{-1}$  o  $10-4000 \text{ cm}^{-1}$ ; si parla di modi normali di vibrazione.

Tutti i movimenti vibrazionali anche complessi della macromolecola possono essere espressi come combinazione lineare (somma o sottrazione) dei modi normali di vibrazione della stessa, che sono proporzionali ai gradi di libertà della molecola. In pratica ogni molecola poliatomiche a  $N$  atomi possiede  $3N-6$  gradi di libertà interni che diventano  $3N-5$  nel caso della macromolecola lineare poichè non esiste in questo caso il grado di libertà rotazionale attorno all'asse della molecola.

Da un punto di vista geometrico i modi normali possono essere ricondotti a moti di stiramento (*stretching*) e deformazione (*bending*) di legami come illustrato in figura 50.

Tuttavia non tutti i modi normali di vibrazione sono otticamente attivi nell'infrarosso, poichè esistono delle regole di selezione che indicano come siano IR attive solo le vibrazioni che comportano una variazione di momento di dipolo della molecola o del raggruppamento atomico: considerando la molecola che vibra come

un dipolo oscillante che emette o assorbe energia nell'infrarosso della stessa frequenza dell'oscillazione del momento di dipolo, è fondamentale che questo vari durante l'esperimento.

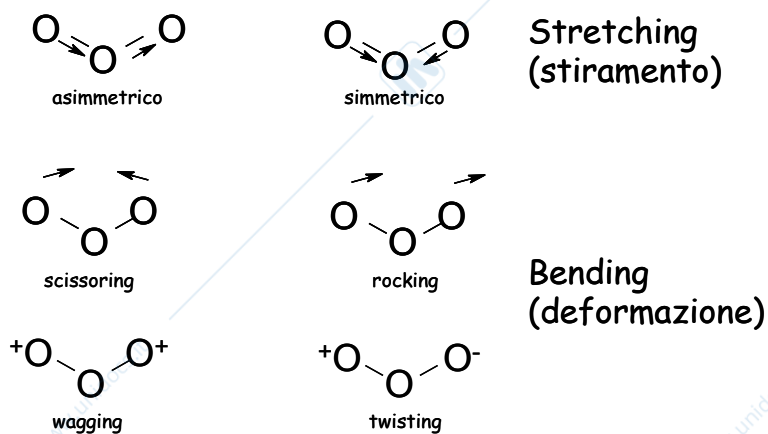


Figura 50. Modi normali di vibrazione di una molecola a tre centri.

Lo spettro IR si presenta come un insieme di bande che corrispondono alla luce assorbita (se lo spettro è registrato in assorbanza  $A$ ) o trasmessa (se lo spettro è registrato in trasmittanza  $T$ ) in funzione del numero d'onda. La trasmittanza è definita dal rapporto tra luce trasmessa e incidente, e trasmittanza e assorbanza sono tra loro legate dalla relazione

$$A = \log_{10} 1/T$$

Si analizzano la posizione, intensità e ampiezza di tali bande.

La posizione della banda di assorbimento è determinata dal valore di numero d'onda, può essere correlato ad uno dei modi normali di vibrazione appartenenti a raggruppamenti atomici della macromolecola (ed esempio gruppi  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{NH}-$  etc), e che può portare ad una prima analisi qualitativa di composizione del polimero.

L'intensità della banda (area o massimo del picco) può essere trattata in modo quantitativo. Infatti in un determinato campo di concentrazioni (da predeterminare sperimentalmente) vale la legge di Lambert-Beer che correla intensità di assorbanza  $A$  con concentrazione molare  $c$  del gruppo responsabile dell'assorbimento.

$$A = \varepsilon c L$$

dove  $\varepsilon$  è il coefficiente di estinzione molare (la sensibilità ottica, costante per ciascuno specifico modo normale di vibrazione) e  $L$  è lo spessore o cammino ottico del campione.

Infine l'ampiezza della banda può cambiare in funzione di diverse variabili, come fattori strumentali o fenomeni di rilassamento dei moti vibrazionali, ma è anche sensibile alle diverse conformazioni della macromolecola ad esempio nello stato amorfo e cristallino. Si tratta dell'impiego più raffinato della spettroscopia IR come vera tecnica di caratterizzazione microstrutturale del polimero, anche se va sottolineato come la spettroscopia vibrazionale debba essere usata per lo studio della conformazioni della singola macromolecola e degli effetti di orientazione ma non per lo studio della cristallinità intesa come regolarità tridimensionale del materiale.

La previsione dei modi normali di vibrazione, e quindi l'attribuzione delle bande IR, può essere fatta empiricamente tramite l'analisi delle frequenze di gruppo, ossia confrontando le bande di assorbimento del polimero con dati tabulati, in buona parte derivanti da composti organici di basso peso molecolare, come riportato nella figura 51.

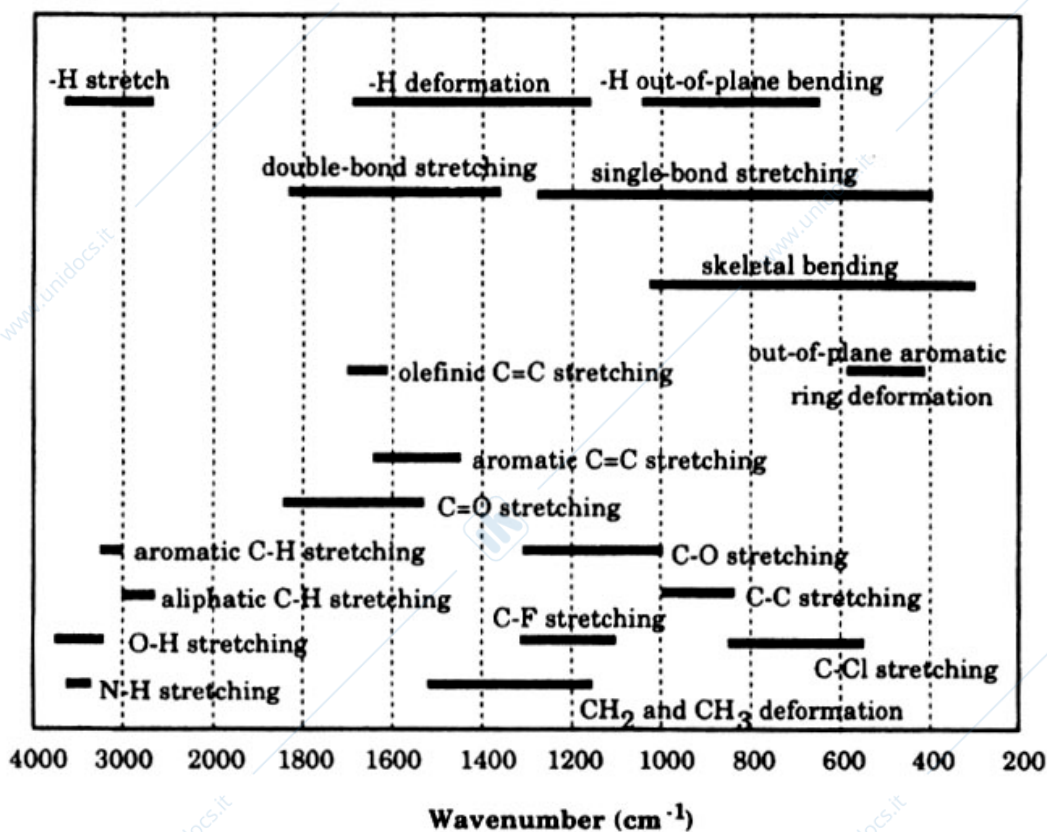


Figura 51. Frequenze di gruppo di assorbimento IR

È tuttavia possibile anche il calcolo a priori con metodi propri della meccanica molecolare. In questo caso si deve considerare la (macro)molecola come un oscillatore armonico con masse puntiformi collegati da molle perfettamente elastiche secondo la legge di Hook. Si ipotizza dunque che la forza agente su un atomo sia proporzionale alla sua distanza dalla posizione di equilibrio. Nel caso di un oscillatore armonico semplice a due centri aventi massa  $m_1$  e  $m_2$ , massa ridotta  $m_r = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$  e deformabile lungo una sola coordinata di un'entità  $z$ , la forza sarà data da  $-k z$  dove  $k$  è la costante di forza della molla.

Se si è in un campo conservativo, ossia in assenza di fenomeni dissipativi, la forza è data dal prodotto tra massa ed accelerazione

$$-k z = m_r \frac{d^2 z}{dt^2}$$

$$m_r \frac{d^2 z}{dt^2} + k z = 0$$

Si tratta di un'equazione differenziale del secondo ordine con soluzione periodica del tipo

$$z = A \cos(2\pi \nu t + \delta)$$

dove  $A$  è l'ampiezza,  $\delta$  è un angolo di sfasamento e  $\nu$  è la frequenza della vibrazione.

Derivando due volte si ottiene

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = -4\pi^2 \nu^2 z$$

Sostituendo si ottiene

$$(-4\pi^2 \nu^2 m_r + k) z = 0$$

La soluzione, imponendo  $z \neq 0$ , fornisce l'espressione della frequenza di vibrazione dell'oscillatore armonico

$$\nu = \frac{1}{2\pi} (k/m_r)^{0.5}$$

La relazione sopra scritta predice come la frequenza di vibrazione decresca all'aumentare di  $m_r$ ; in effetti ad esempio lo *stretching* del legame C-Cl cade a circa  $600 \text{ cm}^{-1}$  mentre quello del legame C-H

cade a  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Per contro aumentando la costante di forza  $k$ , cioè accorciando la distanza di legame, cresce la frequenza di vibrazione: ad esempio lo stretching C-O cade a  $1100\text{ cm}^{-1}$  mentre quello del gruppo C=O cade a  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

La figura 52 riporta lo schema di funzionamento di uno spettrometro IR di tipo dispersivo. La radiazione IR proveniente da una sorgente viene fatta passare attraverso un campione sottile di materiale e quindi scomposta mediante un monocromatore nelle varie frequenze, sino a registrare lo spettro che riporta sulle ordinate la luce assorbita (o trasmessa) e sulle ascisse la frequenza o il numero d'onda.

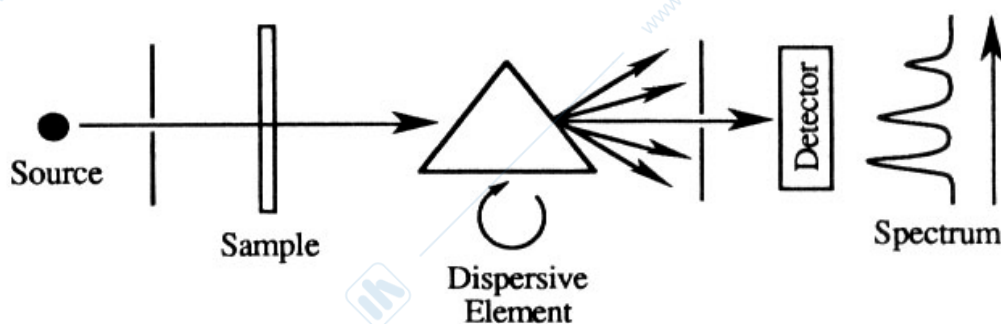


Figura 52. Spettrometro IR

Si tratta di una concezione di strumento molto semplice e di facile comprensione, tuttavia va sottolineato come i moderni spettrometri FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) abbiano un principio di funzionamento completamente diverso. Anziché registrare gli assorbimenti al variare progressivo delle frequenze IR (monocromatore), la luce è guidata attraverso un interferometro generando un segnale nel dominio dei tempi (interferogramma). La successiva applicazione dell'algoritmo della trasformata di Fourier all'interferogramma produce uno spettro nel dominio delle frequenze del tutto equivalente a quello acquisito attraverso il monocromatore. Senza entrare nel dettaglio, è possibile sottolineare come gli spettrometri FTIR (*Fourier Transform Infra Red*) presentino numerosi vantaggi rispetto ai vecchi strumenti dispersivi, tra cui costi mediamente inferiori, tempi di acquisizione ridotti, possibilità di accumulare più spettri con conseguente ottimizzazione del rapporto segnale/rumore, ed infine maggiore

possibilità di elaborare matematicamente gli spettri (deconvoluzione delle bande, sottrazione di spettri) ottenendo un maggior numero di informazioni.

La misura può essere effettuata in trasmissione, in genere su film sottili ( $10^1$  micron, per evitare che le bande vadano in saturazione) di polimero o in soluzione, oppure anche in riflessione su campioni spessi o addirittura manufatti (tecnica ATR, *Attenuated Total Reflectance*); in quest'ultimo caso si registra lo spettro dei primi micron superficiali del campione, e va tenuto presente che la misura può non essere rappresentativa di tutto il materiale.

Seguono a questo punto alcuni esempi dimostrativi.

La figura 53 riporta lo spettro IR del polistirene atattico, che è un polimero amorfo con Tg attorno a  $+100^\circ\text{C}$ .

Dalle analisi delle frequenze di gruppo si osservano gli *stretching* C-H aromatico sopra  $3000\text{ cm}^{-1}$ , e C-H alifatico a  $2800\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ . La banda a circa  $1600\text{ cm}^{-1}$  è attribuibile allo *stretching* del legame C=C aromatico. Le bande intorno a  $1500$  e quelle a circa  $1000\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  sono essenzialmente attribuibili a moti di *bending* C-C e C-H, e in genere sono presenti nella maggior parte dei polimeri organici.

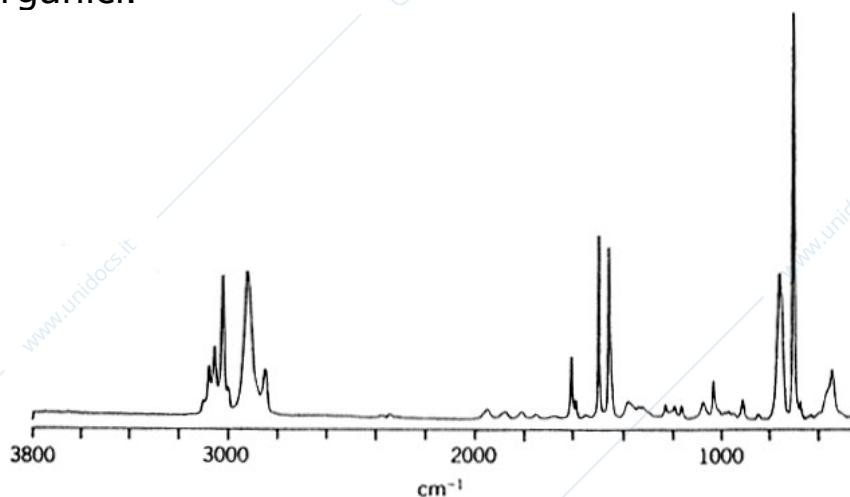


Figura 53. Spettro IR del polistirene atattico

Mentre lo spettro IR del polistirene atattico può essere considerato un classico esempio di spettro di polimero amorfo privo di interazioni forti tra catene, la figura 54 riporta, per la poliammide 11 o acido poliamminoundecanoico, le zone delle bande di *stretching* del legame C=O ammidico (54a) e di *stretching* del

legame N-H (54b). La poliammide 11 è un polimero semicristallino con  $T_g +45^\circ\text{C}$  e  $T_m +196^\circ\text{C}$ .

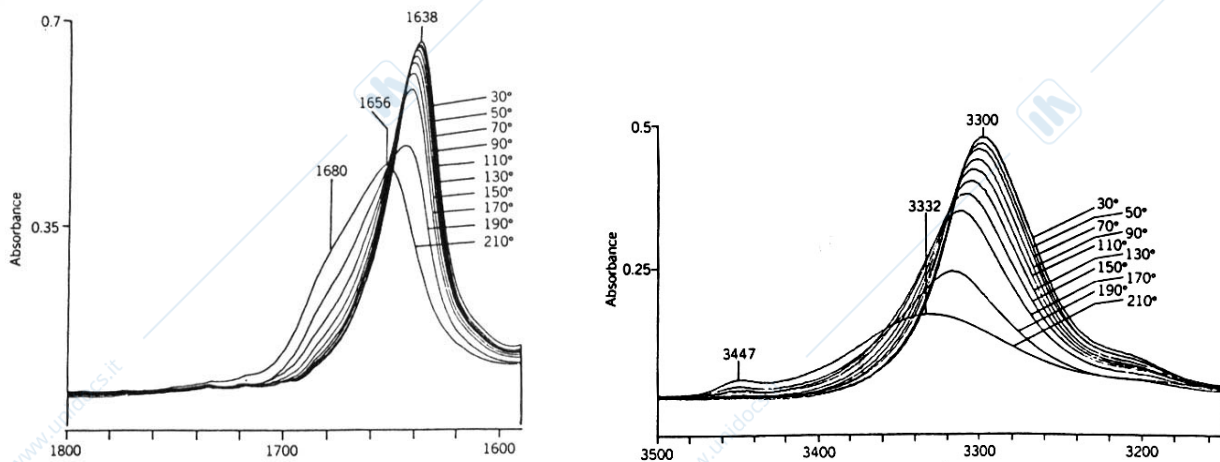


Figura 54. Spettro IR della poliammide 11 nella zona ammido I e N-H

La banda cosiddetta ammido I delle poliammidi può essere attribuita in prima approssimazione allo *stretching* del legame carbonilico C=O. In genere tutti i gruppi carbonilici (di esteri, ammidi, chetoni, acidi, anidridi) presentano un forte assorbimento IR nella zona compresa tra  $1600$  e  $1850\text{ cm}^{-1}$ . In particolare la figura mostra l'evoluzione della banda ammido I in funzione della temperatura. Si tratta di un segnale, oltreché diagnostico del gruppo funzionale presente nel polimero, anche sensibile ad effetti conformazionali intercatena, in particolare alla presenza di legami a idrogeno.

La banda intensa ed affilata a  $1638\text{ cm}^{-1}$ , dominante a bassa temperatura, è attribuita a legami C=O con legami a idrogeno in domini ordinati. Progressivamente al crescere della temperatura tale banda cala di intensità e si sposta a numeri d'onda superiori (quindi energie superiori), ed è praticamente assente sopra ai  $190^\circ\text{C}$  cioè in prossimità della fusione del polimero. Le bande carboniliche a più alta frequenza possono essere attribuite a C=O con legami a idrogeno in fasi disordinate (amorfe), e a carbonili senza legami a idrogeno; quest'ultima situazione prevale ad alta temperatura.

Per quanto riguarda gli *stretching* N-H, compare una banda a bassa intensità isolata a  $3447\text{ cm}^{-1}$  (N-H senza legami a idrogeno),

mentre la banda larga centrata attorno ai  $3300-3330\text{ cm}^{-1}$  è attribuibile a N-H con legami a idrogeno. Anche in questo caso si ha al crescere della temperatura un calo di intensità della banda collegata alla presenza di legami a idrogeno ma, contrariamente al caso precedente, non ci sono bande sensibili a situazioni di regolarità conformazionali delle catene.

## Capitolo 6: classificazione di monomeri e polireazioni

Esistono vari criteri per classificare i materiali polimerici. Una possibilità è quella di collegare le caratteristiche tecnologiche con la struttura, come schematicamente illustrato nella seguente figura 55.

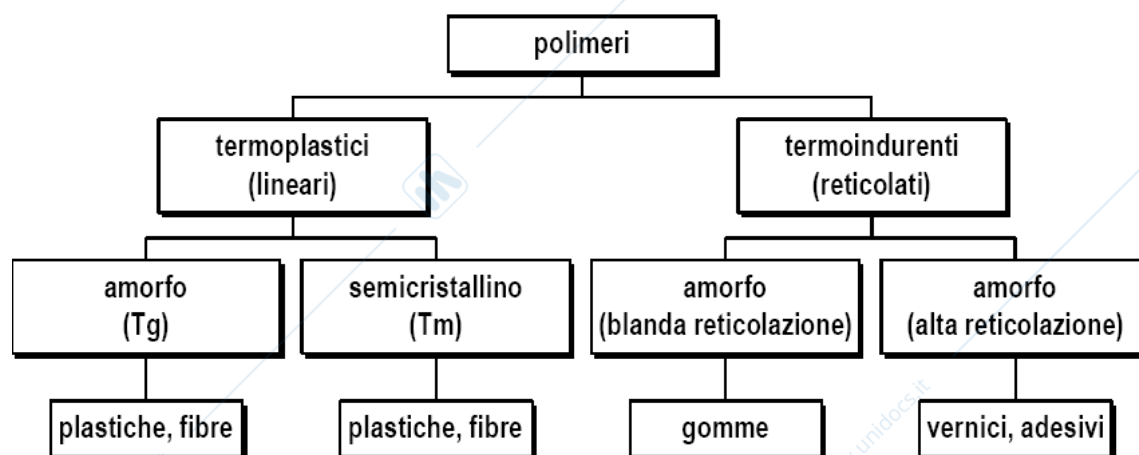


Figura 55. Classificazione dei polimeri

Si intende per monomero quella molecola di basso peso molecolare che genera il polimero per reazione chimica. In generale perché una molecola organica sia anche un monomero è necessario che rechi almeno due funzioni reattive adatte a dare legami covalenti. In tal modo si genera un polimero lineare (termoplastico), mentre se le funzioni sono più di due si otterrà un polimero ramificato e al limite reticolato.

La reazione chimica di sintesi del polimero viene chiamata polireazione. Con il termine di polimerizzazione si intenderà l'insieme di operazioni che portano alla produzione dei polimeri. Tali

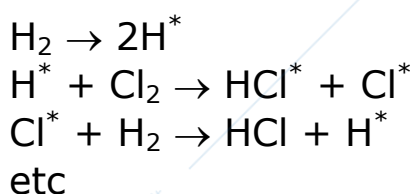
operazioni consistono nella polireazione vera e propria, e in varie altre operazioni accessorie.

Non tutte le reazioni chimiche hanno i requisiti necessari per diventare una polireazione. In linea generale si può dire che per diventare polireazione la reazione chimica deve essere ripetitiva e cumulativa (reazione di base). Per reazione ripetitiva si intende che il prodotto di reazione deve divenire il reagente del successivo atto di reazione. Per reazione cumulativa si intende che il prodotto di una reazione deve trasferirsi nel prodotto del successivo atto di reazione, e quindi portare ad accumulo di prodotto.

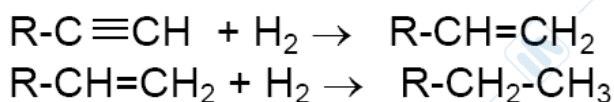
Di fatto queste condizioni si verificano ogniqualvolta i monomeri coinvolti sono almeno bivalenti rispetto alla reazione di base.

E' necessario che le condizioni di ripetitività e cumulabilità si verifichino contemporaneamente, altrimenti non è possibile ottenere un prodotto polimerico. A questo proposito è utile riportare alcuni esempi in negativo che illustrino questo fatto.

Ad esempio la reazione tra idrogeno e cloro è ripetitiva ( in senso stretto autocatalitica) ma non cumulativa (non porta infatti all'aumento del peso molecolare della specie - si forma sempre HCl):



mentre al contrario la reazione di idrogenazione degli alchini è sì cumulativa, ma non ripetitiva poiché dopo due atti di reazione si spegne:



Possono diventare polireazioni sia le reazioni di condensazione che quelle di addizione. Nelle reazioni di condensazione tra le specie A e B si ha formazione di un nuovo legame A-B con generazione di una molecola di sottoprodotto ab, che è invece assente nelle reazioni di addizione:

Condensazioni:  $Aa + Bb \rightarrow A-B + ab$  (sottoprodotto)

Addizioni:  $A + B \rightarrow A-B$

Si parlerà pertanto di policondensazioni e poliaddizioni nel caso di reazioni di sintesi di polimeri.

Ogni reazione chimica avviene attraverso rottura e formazione di nuovi legami. Analogamente il meccanismo chimico attraverso il quale si realizza la polireazione può essere di tipo ionico o radicalico. Nel meccanismo ionico si ha rottura eterolitica del legame con formazione di una coppia ionica, e con il doppietto elettronico che va sull'atomo più elettronegativo:



In questo caso la reattività dell'intermedio di reazione dipenderà fortemente dal grado di separazione delle cariche, e dalla maggiore o minore localizzazione delle cariche stesse. In queste condizioni giocano un ruolo fondamentale i catalizzatori ed i solventi. I primi sono spesso delle sostanze acide o basiche in senso generalizzato, e intervengono aiutando a delocalizzare le cariche dell'intermedio di reazione, quindi abbassandone il livello energetico e di fatto diminuendo l'energia di attivazione della reazione stessa. Per quanto riguarda invece la polarità dei solventi, essa risulta in questo caso importante per determinare il grado di separazione della coppia ionica; solventi polari come alcoli, chetoni etc. saranno efficienti nella solvatazione e le specie ioniche risulteranno separate e accessibili agli urti di reazione. Solventi a bassa polarità come gli idrocarburi risulteranno inefficaci nella solvatazione degli intermedi di reazione, e la coppia ionica risulterà fortemente associata e meno reattiva.

Nel meccanismo radicalico si ha rottura omolitica di legame con formazione di specie ad elettrone spaiato ad alta energia

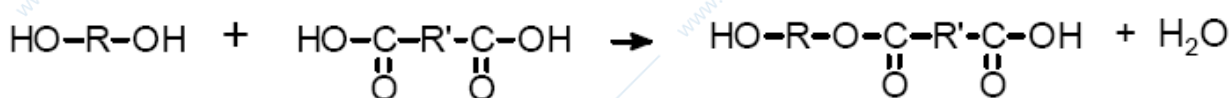


In questo caso la reattività dell'intermedio di reazione è sempre elevata o molto elevata, ed il sistema è poco sensibile alla catalisi. Inoltre la polarità del solvente non ha effetto sulla velocità di

reazione, anzi proprio la sensibilità o meno della cinetica di reazione dal tipo di solvente è un indicatore del tipo di meccanismo della polireazione.

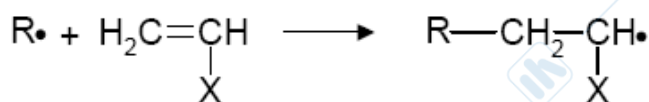
In ogni caso devono essere tenuti in conto gli effetti stereoelettronici della molecola per una corretta previsione dei percorsi di reazione. Gli esempi seguenti aiuteranno a chiarire in tal senso.

Un primo esempio di reazione di condensazione con meccanismo ionico è dato dalla reazione di esterificazione tra alcol ed acido carbossilico, con eliminazione di acqua come sottoprodotto. Quando questa reazione avviene tra monomeri bifunzionali (dioli e diacidi) si ha una poliesterificazione.



La natura ionica della reazione non è immediatamente evidente osservando il bilancio stechiometrico della stessa. Tuttavia va sottolineato come questa avvenga attraverso un meccanismo generalizzato di addizione-eliminazione che prevede come primo passaggio l'apertura del legame C=O ad opera del gruppo -OH, con conseguente formazione di una coppia ionica intermedia del tipo C<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>. Il sistema risulterà quindi sensibile alla catalisi di acidi, in grado di diminuire l'energia dell'intermedio di reazione (la coppia ionica) e favorire l'apertura del legame carbossilico.

Un esempio diverso è fornito dalla reazione di addizione di un radicale libero ad alcheni, secondo meccanismo radicalico.

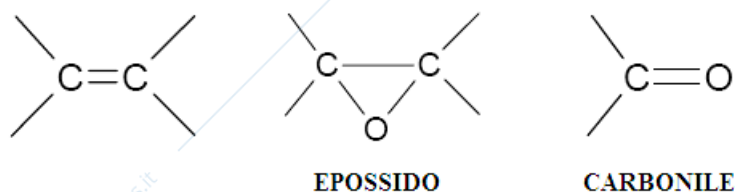


In questo caso l'intermedio reca un elettrone spaiato all'estremo di catena. Il grado di sostituzione dell'alchene e la natura chimica del radicale influenzano la posizione di attacco e formazione dei legami e, in definitiva, la costituzione del polimero.

Nel caso comune di addizione a monomeri vinilici, cioè monomeri con struttura generale  $\text{CH}_2=\text{CH-X}$ , si tende sempre a formare il radicale più sostituito e quindi l'attacco avviene al gruppo  $\text{CH}_2=$ . Nella maggior parte dei testi di chimica macromolecolare le polireazioni vengono distinte sulla base del meccanismo chimico oppure cinetico, e quindi si parla di policondensazioni e poliaddizioni, oppure di polireazioni a stadi e polireazioni a catena. In questo testo si farà invece riferimento alla natura dei monomeri per derivare in modo conseguente i principi della chimica macromolecolare.

Una prima classe è rappresentata da monomeri recanti funzioni reattive elettronicamente indipendenti, o esplicite. Tali monomeri possiedono gruppi reattivi esplicitamente presenti in struttura, in genere separati da almeno 2 o 3 atomi. Esempi in tal senso sono i dioli, le diammine, i diacidi ed altre strutture come  $\text{Cl-R-Cl}$ ,  $\text{HS-R-HS}$ , etc.

La seconda classe è invece rappresentata da monomeri con funzioni elettronicamente interdipendenti, o implicite. Si tratta in genere di monomeri insaturi o ciclici; in questo caso la reattività chimica del monomero richiede una reazione di inizio, o di apertura del ciclo.



E' possibile quindi effettuare una schematizzazione su questa base dicendo che monomeri con funzionalità esplicite, o indipendenti, generano atti di reazione singoli, con formazione di intermedi stabili ed isolabili. Il meccanismo cinetico seguito è quindi a stadi.

Al contrario monomeri ciclici recanti funzioni implicite, generano atti di reazione concatenati attraverso propagazione di intermedi attivati. Il meccanismo cinetico prevalente è a catena, ma può essere anche a stadi.

Le due diverse tipologie di monomeri non solo generano polimeri diversi dal punto di vista della struttura chimica, ma seguono essi stessi schemi di crescita differenti che possono essere modellati matematicamente attraverso relazioni ben distinte.

Lo schema di polireazione definito diramante o collettivo si sviluppa a partire da monomeri almeno bifunzionali recanti funzioni reattive esplicite. Secondo tale schema ogni specie è in grado di reagire con qualunque altra, ad esempio due monomeri  $M$  reagiscono a dare un dimero  $M_2$ , il dimero reagisce con altro monomero o con altro dimero a dare trimero  $M_3$  o tetramero  $M_4$  e così via come mostrato in Figura 56.

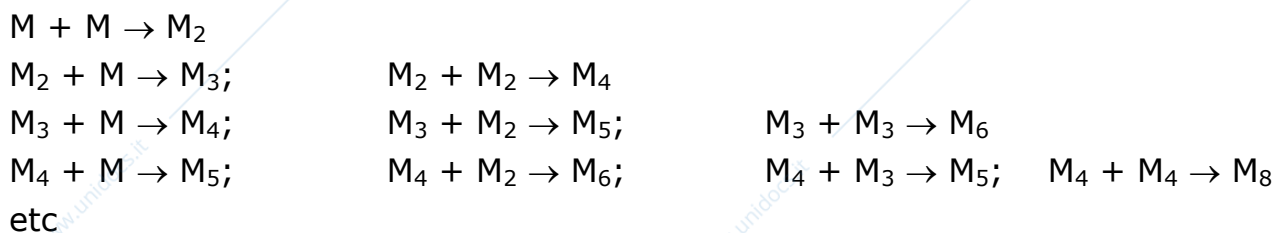
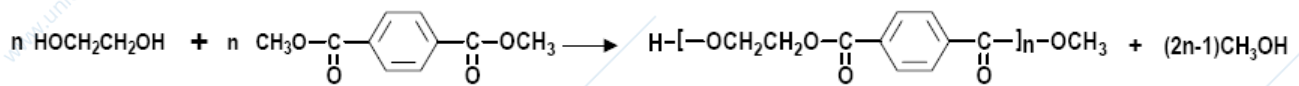


Figura 56. Schema di reazione diramante o collettivo

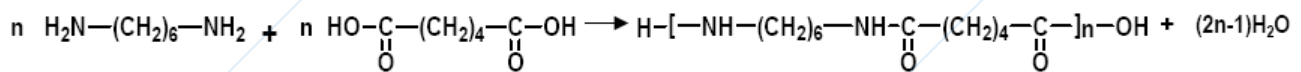
Secondo questo schema si può dimostrare matematicamente, e verificare sperimentalmente, che il monomero libero non va praticamente mai a zero, ma diviene rapidamente dopo pochi atti di reazione così poco da risultare trascurabile.

Il meccanismo chimico di base di queste polireazioni è normalmente ionico e solo in pochi casi radicalico, la reazione di base può essere di condensazione (più frequente) o di addizione ed il meccanismo cinetico è tipicamente a stadi, trattandosi di reazioni tipicamente lente che passano attraverso la formazione di intermedi stabili ed isolabili, dopo ogni stadio di reazione.

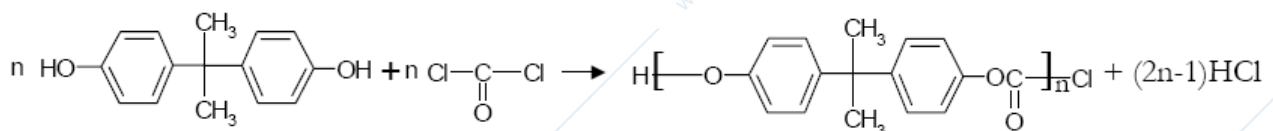
Esempi di polimeri e polireazioni a schema diramante sono rappresentati dai poliesteri, poliammidi, policarbonati e poliuretani. Si tratta in ogni caso di importanti classi di tecnopolimeri di ampio interesse industriale. I primi tre casi sono delle policondensazioni, tutte accomunate da un meccanismo chimico di base di addizione-eliminazione al derivato carbossilico. Il gruppo nucleofilo può essere un alcol  $-OH$  (per i poliesteri), un ammina  $-NH_2$  (per le poliammidi), un fenolo  $-Ar-OH$  (per i policarbonati), mentre il gruppo elettrofilo è dato dall'acido carbossilico  $-COOH$  o suoi derivati come cloruri acilici  $-COCl$  e esteri  $-COOR$ .



Poliesteri – es. Poli Etilen Tereftalato (PET) via transesterificazione tra dietilen glicole (DEG) e dimetil tereftalato (DMT).

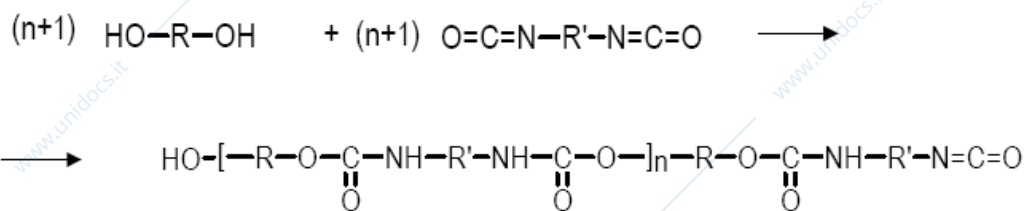


Poliammidi - es. Poliammide 66 via reazione di poliammidazione tra esametilen diammina e acido adipico.



Policarbonati – es. Policarbonati PC da bisfenolo A e fosgene.

Per i poliuretani si tratta invece di una polireazione di addizione tra gruppi  $-\text{OH}$  e isocianati  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , a dare legame uretanico  $-\text{OCONH}-$ :



Lo schema di polireazione definito lineare coinvolge invece monomeri a funzionalità interdipendenti o implicite, e richiede l'intervento di una sostanza esterna ausiliaria, normalmente chiamata iniziatore, che ha il compito di esplicitare le funzioni chimiche e iniziare la polireazione.

Lo schema di crescita del polimero è sostanzialmente diverso dal caso precedente, ed in questo caso la polireazione è un susseguirsi di reazioni di concatenamento che avvengono mediante propagazione di un centro attivo  $\text{M}^*$  in grado di reagire con il solo monomero  $\text{M}$  (Fig.57).

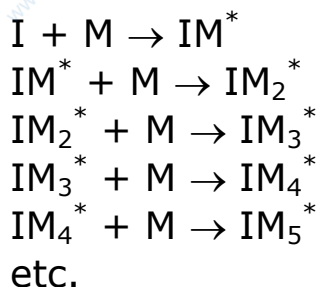
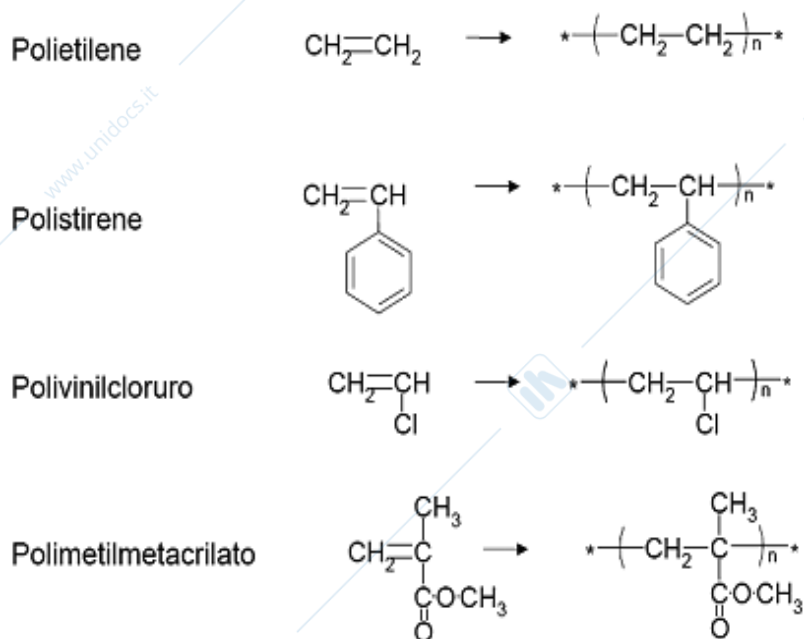


Figura 57. Schema di reazione lineare.

In questa tipologia di polireazione il meccanismo chimico può essere sia di tipo radicalico che di tipo ionico, la reazione di base è quasi sempre di addizione, ed il meccanismo cinetico è prevalentemente a catena e più raramente a stadi.

Come si vedrà in seguito, nelle polireazioni a schema lineare il peso molecolare del polimero può crescere anche in modo rilevante pur rimanendo spesso accompagnato da quantità significative di monomero libero e non reagito.

Esempi di polireazione a schema lineare sono la polimerizzazione dell'etilene a dare polietilene, del propilene e dare polipropilene, dello stirene a dare polistirene, del cloruro di vinile a dare polivinilcloruro, del metilmetacrilato a dare polimetilmetacrilato e altri casi riportati in Figura 58.



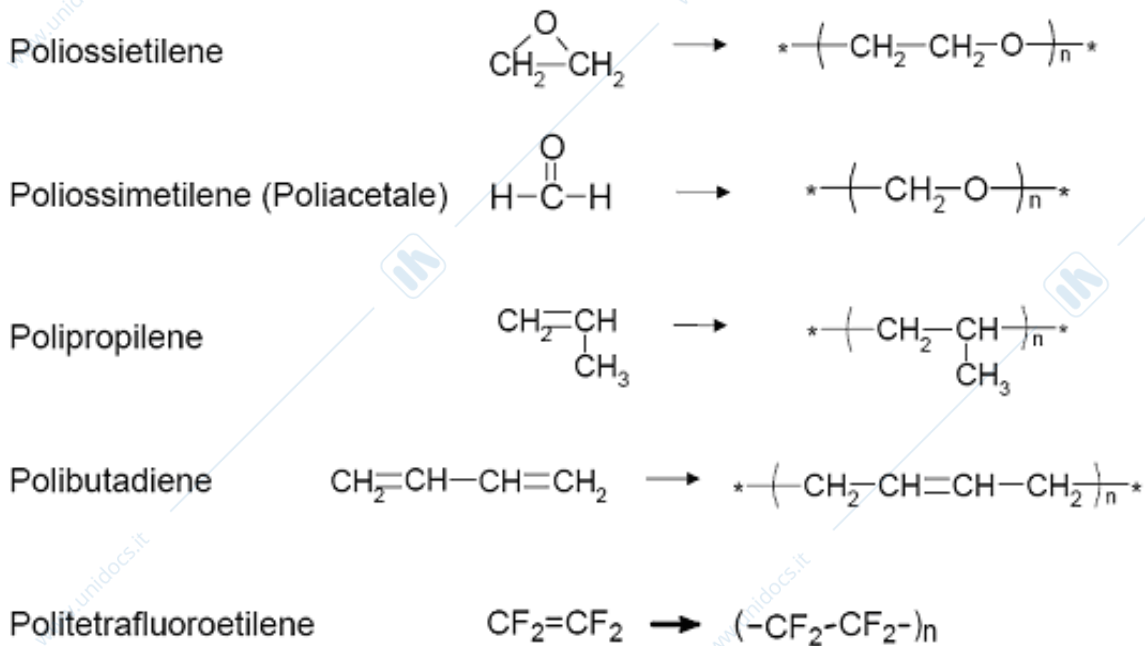


Figura 58. Esempi di polireazioni a schema lineare.

Secondo questa tipologia di classificazione delle polireazioni, lo schema di lettura parte quindi dalla natura dei monomeri e sulla base di queste viene indirizzata la natura del processo di polimerizzazione, coerentemente a quanto schematizzato segue nella figura 59:

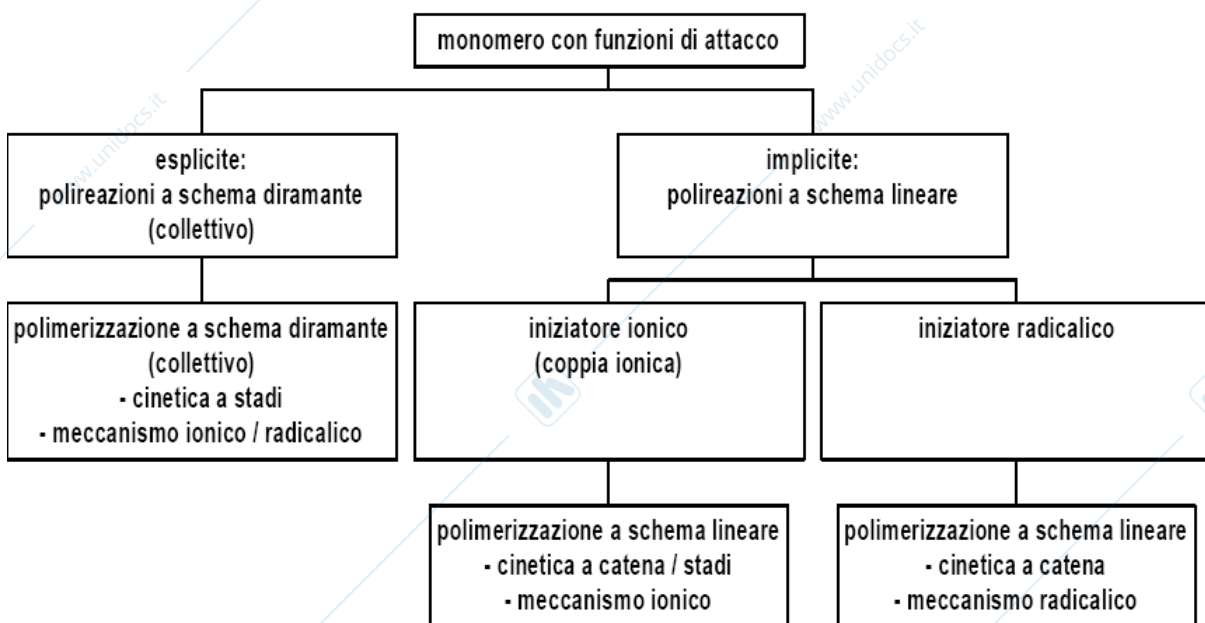


Figura 59. Classificazione delle polireazioni

Infine, è necessario evidenziare come la semplice presenza di monomeri idonei non sia di massima sufficiente a garantire la produzione del corrispondente polimero. E' infatti necessario che vengano soddisfatti dei criteri generali sugli aspetti chimici, termodinamici e cinetici del processo.

Una prima condizione è quella ovvia di tipo chimico-stechiometrico: è necessario selezionare i monomeri con reattività chimiche idonee (ad esempio alcol + acido etc.) e laddove necessario alimentarli nei rapporti stechiometrici opportuni per la crescita del peso molecolare. Una seconda condizione è relativa agli aspetti termodinamici del processo, e qui è utile distinguere tra policondensazioni e poliaddizioni. In genere in una policondensazione, come ad esempio una poliesterificazione, si rompono e si formano legami  $\sigma$  di forza di legame confrontabile, e quindi dal punto di vista del bilancio energetico la polireazione è blandamente esotermica o al limite atermica. Termodinamicamente sono quindi più favorite le basse temperature, che consentirebbero di raggiungere condizioni di equilibrio più spostate verso i prodotti. Tuttavia questo fatto non è conciliabile con le esigenze cinetiche del processo, che è tipicamente lento e richiede pertanto alte temperature e l'impiego di catalizzatori per poter polimerizzare in tempi utili da un punto di vista tecnologico. Il problema è normalmente risolto privilegiando l'aspetto cinetico e di fatto conducendo la policondensazione sempre in condizioni prossime all'equilibrio termodinamico, ma senza mai arrivarci poiché viene continuamente sottratto dall'equilibrio di reazione il sottoprodotto attraverso tecniche di distillazione, estrazione etc.

Infatti, esprimendo la K di equilibrio in funzione delle concentrazioni di reagenti e prodotti come:

$$K_{eq} = \frac{[-AB-][ab]}{[-Aa][-Bb]} = C e^{(-\Delta H/RT)}$$

la progressiva diminuzione di [ab] attraverso lo spostamento del sottoprodotto fa evolvere il sistema verso il prodotto secondo il noto principio di Le Chatelier, per cui se un sistema viene sollecitato reagirà in modo tale da liberarsi da tale sollecitazione. Se quindi nello specifico viene rimosso il sottoprodotto la reazione sarà quella di aumentare la concentrazione di prodotto per compensare la perdita.

La condizione termodinamica delle poliaddizioni a schema lineare è invece molto diversa. In questo caso ogni atto di reazione porta alla scomparsa di un legame  $\pi$  e alla formazione di un legame  $\sigma$  molto più stabile. Il processo è quindi fortemente esotermico, è cineticamente rapido poiché processo a catena e pertanto è favorito dalla basse temperature senza problemi sulla velocità complessiva di reazione. Anzi l'alta temperatura può portare ad un sostanziale annullamento del processo di polimerizzazione che nello specifico è esotermico ma anche esoentropico ( $\Delta S < 0$ ), poiché ogni polimerizzazione è un processo intrinsecamente ordinante. Essendo quindi  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  con entrambi i termini entalpici ed entropico negativi, esisterà una temperatura limite (*ceiling temperature* o  $T_L$ ) al di sopra della quale la polimerizzazione sarà sfavorita termodinamicamente ( $\Delta G > 0$ ) e sarà anzi favorita la reazione opposta di depolimerizzazione sino a tornare a monomero.

## Capitolo 8: polireazioni a schema diramante

Le polireazioni a schema diramante si ottengono a partire da monomeri con funzionalità indipendenti, o esplicite, e riguardano soprattutto le policondensazioni e pochi ma importanti casi di poliaddizione.

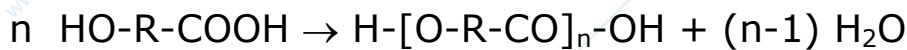
Si consideri ora nel dettaglio il caso di policondensazioni bifunzionali, ossia di polireazioni ottenibili da monomeri bifunzionali a dare polimeri lineari.

Il primo sottocaso, che è anche il più semplice anche se non molto frequente, è rappresentato dalla policondensazione di monomeri eterobifunzionali del tipo  $aAb$ . Tale polireazione può essere schematizzata nel modo più ampio possibile come segue:

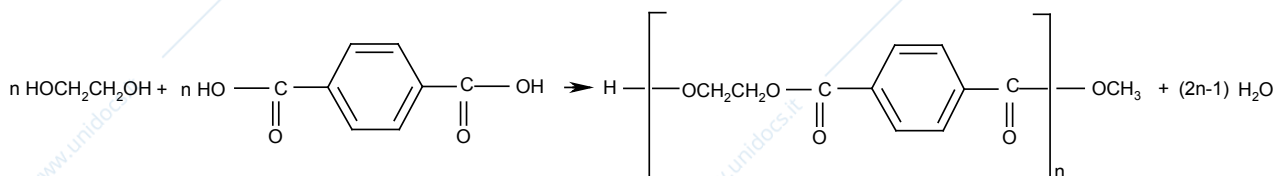


I pedici  $m$  ed  $n$  possono assumere qualsiasi valore numerico intero, poichè nelle diramanti tutte le specie (monomeri, oligomeri) possono reagire tra di loro.

Un esempio pertinente è dato dalla policondensazione di  $\alpha$ - $\omega$  idrossiacidi a dare poliesteri come mostrato di seguito:



Più importante e diffuso è invece il caso di policondensazione a due monomeri del tipo  $aAa + bBb$ . Le specie oligomeriche presenti nei vari istanti della polireazione saranno del tipo  $a(ABA)_n a$ ,  $a(AB)_m b$ ,  $b(BAB)_r b$ . Un esempio in tal senso è dato dalla polimerizzazione di dioli e diacidi a dare poliesteri, come nel caso del polietilentereftalato (PET).



Partendo dal caso generale a due monomeri del tipo  $aAa + bBb$ , si definisce il rapporto stechiometrico  $r$  come il rapporto tra il numero iniziale di terminali reattivi di tipo A e B

$$r = N_{a0}/N_{b0} \leq 1$$

Il rapporto stechiometrico è minore o uguale a uno per definizione, cioè si pone sempre al numeratore l'eventuale agente stechiometrico in difetto.

Si definisce poi il grado di avanzamento della reazione  $p$  come la frazione di terminali reagiti al tempo generico  $t$ , cioè

$$p = (N_{a0} - N_a)/N_{a0}$$

Il grado di avanzamento varia quindi da zero (inizio reazione,  $N_a=1$ ) a 1 (tutti i terminali consumati, cioè  $N_a=0$ ).

Effettuando dei semplici passaggi algebrici si arriva ad esprimere  $N_a$  ed  $N_b$  in funzione del rapporto stechiometrico e del grado di avanzamento, con l'ipotesi che la frazione di terminali di tipo b al tempo  $t$  sia data dalla quantità iniziale  $N_{b0}$  diminuita della frazione di terminali di tipo a reagita, cioè  $N_{a0} p$  (poiché ogni b reagisce con un a)

$$N_a = N_{a0} - N_{a0} p = N_{a0} (1-p)$$

$$N_b = N_{b0} - N_{a0} p / r = N_{a0} (1/r - p)$$

Definiti in questo modo  $N_a$  ed  $N_b$ , si arriva all'espressione generale che correla il grado medio di polimerizzazione  $X_n$  ad  $r$  e  $p$ , relazione valida per tutte le polireazioni a schema diramante, sia policondensazioni che poliaddizioni.

Ipotizzando che il monomero residuo sia trascurabile (ipotesi valida per valori di  $p$  sufficientemente elevato), si può definire  $X_n$  come numero di unità ripetenti per molecola, ossia come rapporto tra numero di molecole di monomero iniziali (per l'ipotesi sopra scritta) e numero di molecole di polimero formate ad un determinato istante  $t$ . Il numero di molecole è dato dalla semisomma del numero dei terminali per molecole lineari ossia recanti due terminazioni.

$$X_n = [(N_{a0} + N_{b0})/2] / [(N_a + N_b)]/2 = (N_{a0} + N_{b0})/(N_a + N_b)$$

Facendo le opportune sostituzioni con le relazioni precedenti si ottiene

$$X_n = \frac{(N_{a0} + N_{b0})/2}{(N_a + N_b)/2} = \frac{N_{a0} + N_{b0}}{N_a + N_b} = \frac{N_{a0} + \frac{N_{a0}}{r}}{N_{a0} \cdot (1-p) + N_{a0} \cdot \left(\frac{1}{r} - p\right)}$$

$$\Downarrow$$

$$X_n = \frac{1+r}{1-r \cdot (2p-1)}$$

Dall'espressione di  $X_n$  è poi immediato derivare il valore del peso molecolare medio numerale  $M_n$  essendo  $M_n = X_n M_0$  (trascurando il contributo dei terminali, cioè per peso molecolare sufficientemente elevato).

Il risultato sopra riportato è importante perché mostra come per le polireazioni a schema diramante, indipendentemente dal meccanismo chimico, sia possibile derivare il peso molecolare medio numerale del polimero ottenuto solamente in funzione del rapporto stechiometrico tra i reagenti  $r$  e del grado di avanzamento della reazione  $p$ . Parametri di processo come temperatura, pressione, concentrazione etc. non entrano esplicitamente in tale equazione, ma al limite influenzano la dipendenza di  $p$  dal tempo.

È interessante anche valutare il senso dell'equazione precedente in condizioni limite particolari. Ad esempio se si ipotizza  $r=1$ , cioè che la polimerizzazione sia perfettamente bilanciata come stechiometria, si ha

$$X_n = 1 / (1-p)$$

Quindi  $X_n$  (e il peso molecolare) tenderà ad infinito per gradi di avanzamento unitari.

D'altra parte se  $p=1$ , cioè nelle condizioni di consumo completo dei terminali reattivi, l'equazione si riduce a

$$X_n = (1+r)/(1-r)$$

e allora il peso molecolare tenderà all'infinito per valori di  $r$  tendenti all'unità.

Il grafico di figura 60 illustra la dipendenza generale del grado medio di polimerizzazione massimo ottenibile in funzione del rapporto stechiometrico tra i reagenti, qui espresso come frazione molare di monomero B (frazione molare 0.5 equivale ad  $r=1$ )

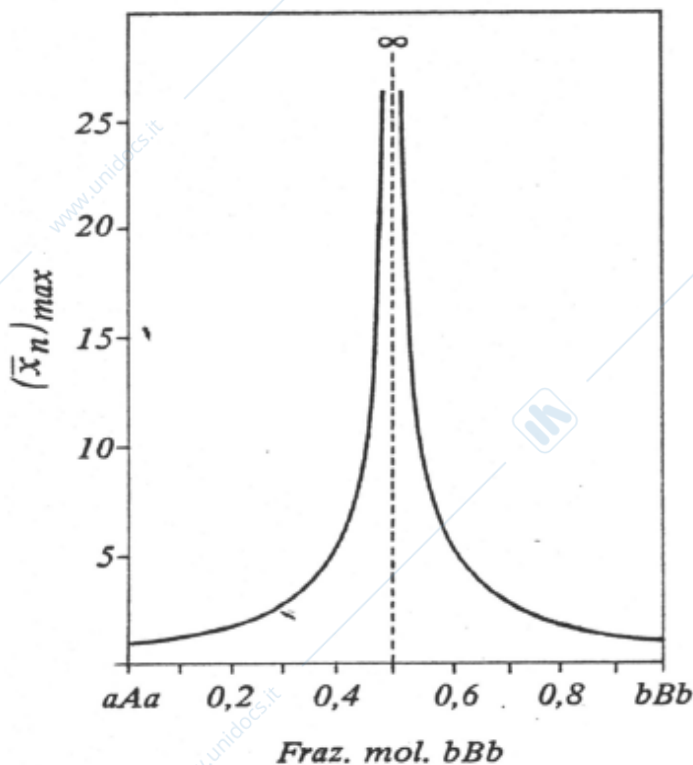


Figura 60. Dipendenza del grado medio di polimerizzazione dal rapporto stechiometrico tra i reagenti

Un ulteriore grandezza è in grado di influenzare il peso molecolare massimo ottenibile nelle polireazioni diramanti, ed è la purezza dei reagenti intesa come grado di bifunzionalità dei monomeri. E' il caso di polimerizzazione di un sistema  $aAa + bBb + bB$ . E' infatti intuitivo come la presenza di molecole monofunzionali, ovvero recanti una sola funzione chimica reattiva, agisca da terminatore di catena con riduzione del peso molecolare massimo ottenibile. In questo caso, definito con  $N_{b0}^m$  il numero di gruppi monofunzionali, è necessario ridefinire il rapporto stechiometrico  $r$  come

$$r = N_{a0} / (N_{b0} + 2N_{b0}^m)$$

per poter riapplicare l'equazione precedente. Il coefficiente 2 davanti a  $N_{b0}^m$  è richiesto poiché una molecola di  $bB$  ha lo stesso effetto quantitativo di un eccesso di molecole  $bBb$  in termini di limitazione della crescita del polimero. Questo fatto implica che per ottenere pesi molecolari elevati nelle policondensazioni bifunzionali e in generale nelle polireazioni a schema diramante è necessario che il rapporto stechiometrico tra i reagenti sia quanto più possibile prossimo all'unità, che il grado di avanzamento sia anch'esso molto elevato (di solito ben superiore a 0.99), e che ci sia assenza di specie monofunzionali. Ad esempio si può facilmente calcolare che con  $r=1$  se  $p=0.9$  allora  $X_n = 10$ , se  $p=0.99$   $X_n=100$  mentre se  $p=0.999$  allora  $X_n = 1000$ .

Su scala industriale la produzione di tecnopolimeri normalmente richiede di ottenere pesi molecolari più alti possibile, ma la contemporanea osservanza dei tre requisiti sopra esposti è piuttosto difficile. Ogni processo ha elaborato quindi proprie strategie per superare tali ostacoli, come verrà illustrato in alcuni esempi nel capitolo 12, però è comunque da sottolineare come i polimeri da policondensazione normalmente non superino valori di  $M_n$  oltre 30.000-40.000.

Si è già detto come le policondensazioni dal punto di vista termodinamico siano polireazioni blandamente esotermiche, e come tali favorite dalle basse temperature. Tuttavia essendo

cineticamente a stadi con atti di reazione lenti, è in genere necessario mantenere alta la temperatura per avere tempi di reazione accettabili. Inoltre, poiché spesso tali polireazioni sono condotte in massa, è necessario scaldare anche per abbassare l'alta viscosità del fuso polimerico, che cresce esponenzialmente con l'aumento di peso molecolare. In queste condizioni di processo tipicamente i valori di  $K_{eq}$  sono molto piccoli, e non è possibile ottenere alte conversioni della polireazione (alti gradi di avanzamento) se il sistema viene fatto arrivare all'equilibrio termodinamico, ossia se si lavora in sistema chiuso.

Ciò può essere dimostrato considerando la policondensazione come una polireazione di equilibrio. In questo senso per una generica reazione di condensazione del tipo  $Aa + Bb \leftrightarrow AB + ab$ , la costante di equilibrio può essere espressa come:

$$K_{eq} = [AB] [ab] / [Aa] [Bb]$$

Si riscrivono il grado di avanzamento e il rapporto stechiometrico in funzione delle concentrazioni delle specie coinvolte

$$p = (N_{a0} - N_a) / N_{a0} = 1 - N_a/N_{a0} = 1 - [Aa]/[Aa]_0$$

$$r = [Aa]_0/[Bb]_0$$

Attraverso semplici passaggi si riscrivono anche le espressioni delle concentrazioni attuali di reagenti, prodotti e sottoprodotti in funzione delle grandezze misurabili della polireazione, ossia concentrazione iniziali dei reagenti,  $p$  ed  $r$ .

$$[AB] = p [Aa]_0 = [ab]$$

$$[Aa] = [Aa]_0 (1-p)$$

$$[Bb] = [Aa]_0 (1/r - p)$$

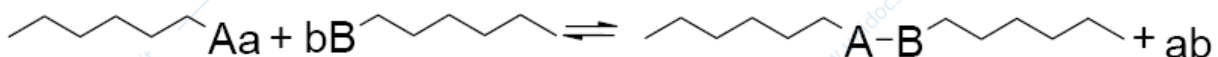
La concentrazione di  $Bb$  è stata calcolata come  $[Bb]_0$  (cioè  $[Aa]_0 1/r = [Aa]_0 [Bb]_0/[Aa]_0$ ) diminuita della concentrazione di  $Aa$  reagita, ossia  $[Aa]_0 p$ , poiché ogni  $b$  reagisce con un  $a$ .

Le relazioni soprascritte possono essere sostituite nell'espressione della costante di equilibrio, ottenendo un'equazione di secondo grado che esprime  $K_{eq}$  in funzione di  $p$  ed  $r$ .

$$K_{eq} = \frac{p^2 \cdot [Aa]_0^2}{(1-p) \cdot [Aa]_0 \cdot \left(\frac{1}{r} - p\right) \cdot [Aa]_0} = \frac{r \cdot p^2}{(1-p) \cdot (1-r \cdot p)}$$

Poiché  $r$  è costante per una data polireazione, è interessante vedere a che valori di grado di avanzamento (e quindi di peso molecolare) possa arrivare il sistema all'equilibrio. In particolare fissando  $r=1$  è facile calcolare che se  $K_{eq} = 10$  allora  $p_{eq} = 0.759$ , mentre è necessario un valore di  $K_{eq} = 100$  per avere  $p = 0.909$ . Poiché normalmente nei processi di policondensazione la  $K_{eq}$  alle temperature di processo è dell'ordine di  $10^0$ , ne consegue che non è possibile ottenere alti gradi di avanzamento della polimerizzazione se il sistema è chiuso. Il problema viene in effetti risolto conducendo la polimerizzazione tipicamente in condizioni di non equilibrio termodinamico, ad esempio distillando progressivamente il sottoprodotto man mano che questo si forma (se è volatile).

Si veda ora di derivare le espressioni delle equazioni cinetiche delle policondensazioni. Dal punto di vista dello schema di reazione, una policondensazione può essere rappresentata come un insieme di reazioni come quelle mostrate nello schema seguente.



Teoricamente la velocità complessiva della polireazione dipende dalla velocità dei singoli atti di reazione, e lo schema cinetico risulta quindi molto complesso. Nella pratica si applica invece l'ipotesi di ugual reattività dei gruppi terminali, peraltro verificabile sperimentalmente. Secondo tale ipotesi tutte le singole reazioni hanno uguale velocità, ossia la velocità di reazione è indipendente dal peso molecolare e si può considerare un'unica costante di velocità  $k$ .

Secondo la cinetica classica nel caso di reazione tra  $aAa$  e  $bBb$ , la velocità di reazione è data dalla velocità di scomparsa del monomero

$$v = -d[a]/dt = k [a][b]$$

Nell'ipotesi frequente per cui  $r=1$ , l'equazione riportata sopra si semplifica ponendo  $[a]=[b]=c$

$$v = -dc/dt = kc^2$$

La relazione sopra scritta è un classico caso di modello cinetico del secondo ordine, ed è seguito ad esempio da reazioni di poliesterificazione catalizzate come illustrato nell'esempio di figura 61. Il catalizzatore in questo caso è normalmente un acido protico tipo  $H_2SO_4$  oppure un acido di Lewis (accettore di doppietti elettronici) come un sale di un metallo di transizione.

Se si pone  $[COOH]=[OH]=c$ , allora

$$v = -dc/dt = k f(\text{cat}) c^2 = k_{\text{oss}} c^2$$

dove  $f(\text{cat})$  è una espressione cinetica funzione del tipo e concentrazione di catalizzatore, e che come tale cambia espressione analitica a seconda del meccanismo chimico di catalisi. Applicando il modello del secondo ordine alla relazione precedente la costante cinetica osservata  $k_{\text{oss}}$  sarà in realtà il prodotto delle  $k$  elementari e della funzione del catalizzatore.

Separando le variabili ed integrando la semplice equazione differenziale tra gli estremi di concentrazione  $c_0-c$  e di tempo  $0-t$ , si ottiene

$$\begin{aligned} -dc/c^2 &= k_{\text{oss}} dt \\ -\int 1/c^2 dc &= k_{\text{oss}} \int dt = 1/c - 1/c_0 = k_{\text{oss}} t \end{aligned}$$

Tuttavia dalle relazioni precedenti, moltiplicando per il volume di reazione  $V$  al numeratore e denominatore ( $c = N/V$ ), si ottiene

$$N_0/N = 1/(1-p) = c_0/c$$

Se si moltiplica il modello cinetico integrato dell'equazione del secondo ordine per  $c_0$  si ottiene

$$c_0/c - 1 = k_{\text{oss}} c_0 t = 1/(1-p) - 1$$

che esprime la dipendenza del grado di avanzamento della polireazione dal tempo di reazione. E' quindi prevista, e si verifica sperimentalmente, linearità della relazione di  $1/(1-p)$  in funzione di  $t$ .

Da un punto di vista sperimentale per il controllo cinetico dell'avanzamento della polireazione a schema diramante è fondamentale disporre di un metodo che consenta di quantificare i gruppi reattivi residui ai vari tempi di reazione. Ciò può essere fatto normalmente o per titolazione chimica (ad esempio titolazione con basi dei gruppi  $-COOH$  del poliestere dell'esempio di cui sopra) o attraverso metodi spettroscopici (risonanza magnetica nucleare NMR o spettroscopia infrarossa IR in alcuni casi).

Tornando all'esempio della poliesterificazione, anche in assenza di catalisi esterna si ha autocatalisi per la presenza dei gruppi  $-COOH$  del monomero, e la forma analitica dell'equazione cinetica cambia. In pratica  $f(\text{cat}) = [COOH]$  nel caso specifico, e si ha allora

$$v = -d[COOH]/dt = k [COOH]^2[OH]$$

Assumendo  $r=1$  e separando le variabili come nel caso precedente si arriva ad una forma analitica di una equazione cinetica del terzo ordine.

$$\begin{aligned} -dc/dt &= k c^3 \\ -dc/c^3 &= k dt \end{aligned}$$

Integrando tra le concentrazioni  $c_0-c$  e nell'intervallo di tempo  $0-t$  si ottiene

$$1/c^2 - 1/c_0^2 = 2k t$$

Moltiplicando a questo punto per  $c_0^2$  e normalizzando per il volume come nel caso precedente si ottiene

$$1/(1-p)^2 - 1 = 2k c_0^2 t$$

e quindi tale relazione predice una linearità di  $1/(1-p)^2$  in funzione di  $t$ .

Gli esempi riportati in figura 61 mostrano la rappresentazione grafica della cinetica di reazione della poliesterificazione tra (a)

glicole etilenico ed acido adipico non catalizzata, e quella tra (b) decametilenglicole ed acido adipico catalizzata con acido p-toluen solfonico, dati che verificano sperimentalmente le previsioni dei modelli cinetici riportati sopra.

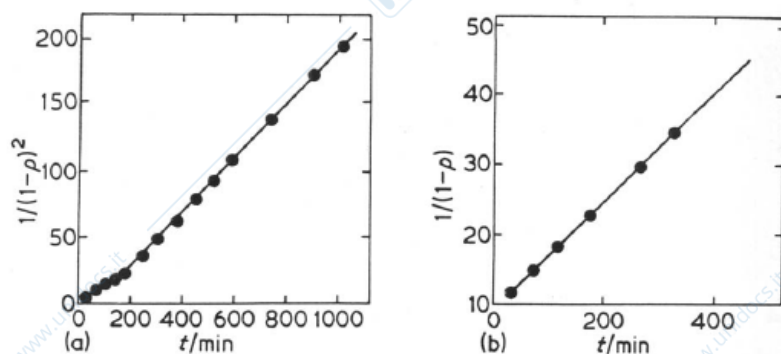


Figura 61. Cinetica di reazione della poliesterificazione tra (a) glicole etilenico ed acido adipico non catalizzata, e quella tra (b) decametilenglicole ed acido adipico catalizzata con acido p-toluen solfonico

Per le polireazioni a schema diramante è possibile prevedere la distribuzione dei pesi molecolari sulla base di considerazioni puramente statistiche. Si considererà il caso di rapporto stechiometrico  $r=1$ , sempre con l'ipotesi di ugual reattività dei gruppi terminali.

Ipotizzando di avere a disposizione tutte le  $N$  molecole del polimero in questione, come disposte in un grande pallottoliere, la probabilità di "estrarre" una molecola con grado di polimerizzazione  $x$  è pari alla sua frazione molare  $n_x$ , cioè:

$$n_x = N_x/N$$

La probabilità che tale molecola sia costituita da almeno una unità monomerică è 1 (visto che tale molecola esiste). Poiché il grado di avanzamento della polireazione  $p$  è, in termini statistici, uguale alla probabilità di reazione, allora la probabilità che la molecola sia almeno un dimero (cioè abbia reagito una volta) sarà data da  $1-p$ . Analogamente la probabilità che sia un trimero, ossia che abbia reagito due volte, sarà  $1-p^2$ .

Generalizzando il ragionamento, si può definire la probabilità che la molecola abbia una lunghezza  $x$ , cioè  $n_x$ , come

$$n_x = p^{(x-1)} (1-p)$$

dove  $(1-p)$  rappresenta la probabilità di non-reazione ulteriore, cioè il fatto che la molecola non cresca oltre la lunghezza  $x$ .

Con analoghi ragionamenti si deriva l'espressione per la frazione ponderale  $w_x$ , trascurando l'effetto correttivo dei terminali,

$$w_x = W_x/W_0 = (N_x M_x)/(N_0 M_0) = (N_x x M_0)/(N_0 M_0) = (N_x x) / N_0$$

Essendo dalle relazioni precedenti

$$N_x = n_x N = n_x N_0 (1-p)$$

(poiché in genere il numero di terminali o molecole al tempo  $t$ , cioè  $N$ , è dato dal numero iniziale  $N_0$  diminuito dalla sua frazione reagita, cioè  $N_0 p$ ), si eseguono le opportune sostituzioni di  $N_x$  nell'espressione di  $w_x$ , ottenendo

$$w_x = n_x x (1-p)$$

Ma poiché dalle definizioni precedenti si ricorda che

$$n_x = p^{(x-1)} (1-p)$$

eseguendo le ultime sostituzioni si arriva all'espressione della frazione ponderale delle molecole di lunghezza  $x$  in funzione della probabilità di reazione  $p$ .

$$w_x = x p^{(x-1)} (1-p)^2$$

Si noti come l'equazione sopra esposta consenta di stimare la frazione di monomero non reagito ( $w_1$ ) ad ogni istante di reazione, quantità che risulta quindi molto bassa già a gradi di avanzamento relativamente piccoli.

Dunque sia  $n_x$  che  $w_x$ , e quindi anche l'indice di polidispersità e in definitiva la distribuzione dei pesi molecolari, dipendono solo da  $x$  e  $p$ , e risultano del tutto indipendenti dai classici parametri di processo della polimerizzazione come temperatura, pressione, concentrazione etc.

La distribuzione definita dalle definizioni di  $n_x$  e  $w_x$  date sopra viene chiamata distribuzione più probabile (o di Schulz-Flory), espressione analitica della funzione distribuzione dei pesi molecolari in assetto di equilibrio, tipica dei processi di polimerizzazione a schema diramante.

Si possono ulteriormente sviluppare tali equazioni per arrivare ad un'espressione del grado medio di polimerizzazione e dell'indice di polispersità.

Il grado medio di polimerizzazione è definito come

$$X_n = \sum x_i n_i = \sum x_i p^{(x_i-1)} (1-p) = (1-p) \sum x_i p^{(x_i-1)}$$

Poiché  $p < 1$ , si tratta di una serie convergente del tipo  $\sum x p^{x-1} = 1/(1-p)^2$ , per cui si ottiene l'espressione del grado di polimerizzazione medio numerale come

$$X_n = 1/1-p$$

Analogamente per il grado di polimerizzazione medio ponderale si ha

$$X_w = \sum x_i w_i = \sum x_i^2 p^{(x_i-1)} (1-p)^2 = (1-p)^2 \sum x_i^2 p^{(x_i-1)}$$

Usando la relazione matematica standard  $\sum x^2 p^{(x-1)} = (1+p) / (1-p)^3$  si ottiene

$$X_w = (1+p) / (1-p)$$

Quindi l'indice di polidispersità sarà dato da  $M_w/M_n = 1+p$ , ossia per i polimeri ottenuti da processi a schema diramante la polidispersità tende al valore due quando il grado di avanzamento tende all'unità. Analiticamente ciò equivale a scrivere che

$$M_w/M_n \rightarrow 2 \text{ per } p \rightarrow 1$$

Ciò in effetti si verifica sperimentalmente in diversi polimeri da policondensazione di produzione industriale. E' interessante sottolineare come il sistema tenderà a tale distribuzione più probabile non solo nella fase di sintesi del polimero, cioè a partire

da molecole monomeriche, ma più in generale ogni volta che sarà posto in condizioni di poterlo fare, ad esempio durante la miscelazione ad alta temperatura di poliesteri di peso molecolare differente, come accade nelle tecnologie di riciclaggio.

Infine, i grafici di Figura 62 riportano gli andamenti e l'evoluzione della distribuzione della frazione numerale  $v_x$  e ponderale  $\omega_x$  di X-meri (specie di grado di polimerizzazione X) in funzione di X, per vari valori del grado di avanzamento p.

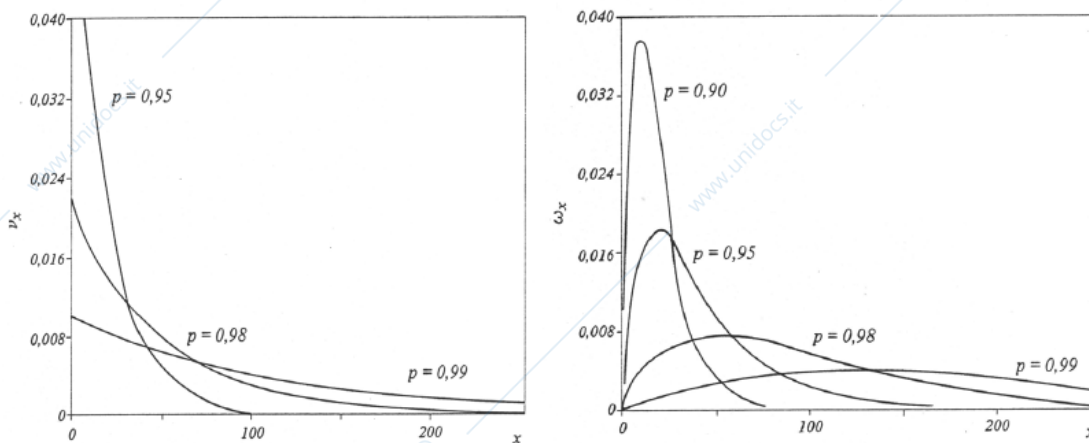


Figura 62. Distribuzione della frazione numerale  $v_x$  e ponderale  $\omega_x$  di X-meri in funzione di X

Per quanto riguarda l'andamento della distribuzione numerale si osserva come il numero di molecole di monomero sia sempre superiore a qualunque altra molecola per ogni valore di p. Per contro analizzando la distribuzione ponderale la quantità effettiva di monomero è molto bassa, ed esiste un massimo della distribuzione che si sposta progressivamente a valori più alti al crescere di p.