

Polimeri cristallini e amorfi

1 Quando i polimeri lineari vengono riscaldati mantenendo i legami primari integri, la massa di molecole assomiglia a un piatto di spaghetti in movimento. Poiché non esiste un ordine su larga scala, il polimero è amorfo.

Sotto l'influenza della temperatura elevata, le molecole sono in costante movimento.

A causa del movimento, lo spazio libero è molto. Al raffreddamento si può avere:

2

a) Cristallizzazione. Se le molecole hanno forma abbastanza semplice e regolare, si può instaurare un certo ordine su grande scala.

Il polimero comincia a cristallizzare al raffreddamento sotto il punto di fusione T_m .

Come con i metalli, si ha prima nucleazione e poi accrescimento, il che comporta il ripiegamento delle catene a formare lamelle aventi spessore di circa 10 nm, con rientro regolare o casuale.

3 Il cristallo cresce nelle 2 dimensioni laterali.

Più lamelle che crescono a partire da un nucleo comune formano una sferula.

La perfetta cristallinità non viene mai raggiunta, c'è sempre del materiale amorfo tra le sferule, perciò il termine cristallino si riferisce a una situazione in cui le regioni cristalline prevalgono.

4 Durante la formazione delle zone cristalline il volume specifico diminuisce, non in modo così ripido o completo come nei metalli (curva verticale tratteggiata).

Le proprietà meccaniche, come il modulo elastico, sono molto influenzate dalla cristallinità.

Se il polimero viene deformato mentre si sta raffreddando sotto T_m , le catene diventano orientate e si formano cristalli con i ripiegamenti nella direzione del flusso. La situazione è mostrata nella figura a destra.

5 Il grado di cristallinità dipende da molti fattori

È maggiore per polimeri formati da monomeri di forma regolare, senza rami laterali o gruppi collegati. Se ci sono gruppi, cristallizza più facilmente la forma isotattica di quella atattica.

Per lo stesso motivo, i copolimeri in generale, e in particolare i copolimeri casuali e aggraffati, non cristallizzano.

Poiché la formazione di pieghe richiede tempo, un raffreddamento lento favorisce la cristallizzazione.

6 Per avere una rapida cristallizzazione dal fuso, la temperatura dello stampo è settata a $(T_m + T_g)/2$. Poiché T_g non è una temperatura ben precisa, si considera un valore intermedio del range.

Al di sopra di T_g , la cristallizzazione può continuare per un lungo periodo di tempo. Questo provoca un ritiro, come nel nylon-6,6, che ha una T_g al di sotto della temperatura ambiente. Il riscaldamento ad elevata temperatura provoca un rapido completamento della cristallizzazione.

7 Come nei metalli, la velocità di crescita è massima a temperature maggiori di quelle che favoriscono la velocità di nucleazione, perciò le sferule diventano più grandi con raffreddamento lento.

La velocità di nucleazione può essere aumentata con agenti nucleanti (nucleazione eterogenea), come particelle di silice.

Anche l'allineamento meccanico indotto da operazioni come estrusione e trafilatura favorisce la cristallizzazione e la direzionalità della struttura risultante determina anisotropia, con una maggiore resistenza nella direzione della lunghezza delle molecole

Polimeri amorfi

8 Se la struttura e il processo non sono tali da favorire la cristallizzazione, il polimero rimane amorfo. Il volume specifico diminuisce alla velocità tipica dello stato fuso; le molecole si possono ancora muovere, a velocità sempre più bassa, riducendo il volume libero (linea inclinata continua). In qualche caso si formano legami secondari.

9 La libertà di movimento si annulla alla temperatura di transizione vetrosa, T_g .

Non si formano ulteriori legami e il volume specifico diminuisce molto più lentamente, perché le molecole non si spostano più, la linea cambia inclinazione.

La situazione è per certi versi simile a quella dei metalli in quanto la parte centrale dell'intervallo di T_g spesso vale circa $0.5 T_m$.

Si è visto che nei metalli l'insorgere del comportamento a caldo può essere spostato verso temperature superiori aggiungendo elementi in lega. Allo stesso modo, anche T_g può spostarsi significativamente. Vale circa $0.66T_m$ in vari omopolimeri, può scendere a $0.25T_m$ in alcuni copolimeri, e un valore di $0.9T_m$ può essere raggiunto nei copolimeri random. Contrariamente ai metalli, la struttura aperta delle molecole determina un aumento considerevole di T_g al crescere della pressione.