

Legami chimici

Si dividono in legami forti e legami deboli. Sono legami forti il legame covalente, il legame ionico ed il legame metallico, sono invece legami deboli le forze di van der Waals ed il legame idrogeno.

Legame ionico

Se si guarda la tavola periodica, all' VIII gruppo troviamo i cosiddetti gas nobili. Sono gas costituiti da atomi singoli che sono particolarmente stabili, cioè non hanno bisogno di formare legami chimici per raggiungere la configurazione elettronica stabile. Gli elementi degli altri gruppi, invece, per poter assumere la configurazione elettronica esterna simile a quella dei gas nobili devono acquisire o cedere elettroni. Ad esempio, gli elementi del VII gruppo hanno bisogno di acquisire un elettrone, mentre invece quelli del I gruppo devono liberarsi di uno. Tipicamente, quindi, gli elementi del VII gruppo sono molto avidi di elettroni e vengono comunemente chiamati elettronegativi. Di contro, gli elementi del I gruppo tendono a perdere il loro elettrone in eccesso molto facilmente e vengono detti elettropositivi.

Nel caso di due atomi, uno molto elettronegativo, come ad esempio il cloro (Cl), e l'altro molto elettropositivo come il sodio (Na), un elettrone può essere strappato dal cloro al sodio. L'atomo di cloro quindi, acquisendo un elettrone, diventa uno ione cloro dotato di una carica negativa. Il sodio, invece, mancando di un elettrone avrà una carica positiva del nucleo che non viene neutralizzata dalla nuvola elettronica, e diventa quindi uno ione sodio. A questo punto, per semplice attrazione elettrostatica si può formare un legame fra lo ione cloro e lo ione sodio, creando un composto che è il cloruro di sodio, il normale sale da cucina.

Il legame così ottenuto è abbastanza forte, infatti per separare il cloruro di sodio nei suoi due componenti è necessario spendere una buona quantità di energia. Tuttavia, il legame può essere rotto dalla presenza dell'acqua.

I composti caratterizzati dal legame ionico sono solitamente composti inorganici come sali e cristalli che hanno elevatissime proprietà meccaniche (p. es. rigidità e durezza), espressione diretta della forza del legame ionico. Inoltre, altra caratteristica del legame ionico è la sua adirezionalità, nel senso che essendo l'attrazione di tipo elettrostatico, questa avviene con la stessa energia in tutte le direzioni.

Legame metallico

Il legame metallico è ovviamente tipico dei materiali metallici ed è una forma di legame chimico che tiene insieme ioni positivi. È tipico quindi di elementi molto elettropositivi che possono perdere facilmente i loro elettroni di valenza. I composti che risultano sono in effetti costituiti da ioni positivi tenuti insieme da una

nuvola elettronica esterna delocalizzata su tutto il materiale. Gli elettroni hanno quindi una certa mobilità che dà luogo ad alcune caratteristiche peculiari dei materiali metallici, in particolare la loro conducibilità elettrica e termica. Anche nel caso dei composti caratterizzati da legame metallico si ha la formazione di cristalli. Nel caso del legame metallico, però, a differenza del legame ionico, le forme cristalline che vengono seguite sono quelle più compatte, quindi il cubico a facce centrate, cubico a corpo centrato ed esagonale compatto. Anche in questo caso, la forza del legame metallico si riflette direttamente sulle proprietà meccaniche dei metalli che infatti sono generalmente elevate.

Legame covalente

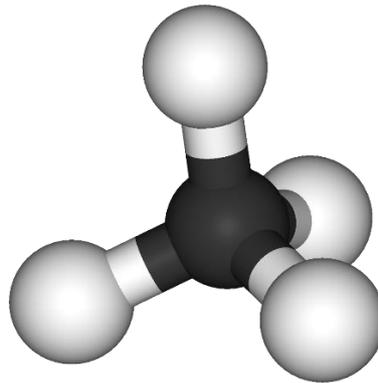
Nel caso del legame covalente, la differenza di elettronegatività fra i due atomi che vi partecipano è tale che nessuno dei due ha abbastanza forza da strappare completamente un elettrone all'altro. Gli elettroni di valenza vengono quindi messi in compartecipazione fra i due atomi e passano tempo sia intorno ad un atomo che all'altro. Tale caratteristica comunque consente di raggiungere la configurazione elettronica stabile, nonostante che gli elettroni di valenza di stabilità non siano "posseduti" totalmente da nessuno dei due atomi coinvolti.

I composti in cui gli elementi sono legati da legami covalenti si chiamano molecole. I polimeri sono anch'essi molecole ma essendo di grandi dimensioni si parla di "macromolecole". Gli elementi che hanno importanza riguardo alla composizione dei polimeri sono principalmente: C carbonio, H idrogeno, O ossigeno, N azoto, Cl cloro, F fluoro, S zolfo, Si silicio. Per ognuno di questi elementi è riportato nella tabella sottostante il numero di legami covalenti che preferibilmente tali elementi devono fare per raggiungere la configurazione elettronica stabile.

C	Carbonio	4
H	Idrogeno	1
O	Ossigeno	2
N	Azoto	3
Cl	Cloro	1
F	Fluoro	1
S	Zolfo	2,6
Si	Silicio	4

Molti composti comuni sono molecole. Ad esempio l'acqua H_2O , l'ammoniaca NH_3 , ed il metano CH_4 , ma anche composti ottenuti da atomi uguali fra di loro come l'idrogeno, l'ossigeno e l'azoto molecolari, ovvero H_2 , O_2 e N_2 . Nel caso in cui gli atomi sono uguali fra di loro, ovviamente non vi è alcuna differenza di elettronegatività, quindi gli elettroni di valenza passeranno circa lo stesso tempo vicino ad un atomo e vicino all'altro. Se invece i due atomi non hanno la stessa elettronegatività, gli elettroni passeranno più tempo vicino all'elemento più elettronegativo e meno tempo vicino all'elemento più elettropositivo. In caso

di una differenza di elettronegatività relativamente grande, il fatto che gli elettroni di valenza passino più tempo vicino ad uno dei due atomi fa sì che in corrispondenza di questo si crei una carica parziale negativa, cioè una carica elettrica di entità inferiore a quella di un singolo elettrone, mentre si crea una carica parziale positiva in corrispondenza dell'altro atomo. Questa caratteristica può dar luogo ad attrazioni intermolecolari di tipo elettrostatico.



Una caratteristica importante del legame covalente è la sua direzionalità: poiché i legami sono costituiti da elettroni che sono carichi negativamente, i legami tenderanno a respingersi a vicenda. Quindi, facendo il caso del metano CH_4 , in cui il carbonio forma 4 legami covalenti, i legami si dispongono a circa 109° l'uno dall'altro formando un tetraedro. La formula di struttura scritta prima, quindi, dà informazioni su quali legami covalenti ci sono ma non è precisa nel fornire informazioni sulla forma della molecola. La molecola non ha infatti una struttura planare ma è appunto un tetraedro nello spazio. Quando il carbonio forma 4 legami covalenti singoli, si dice che è ibridato sp^3 e la forma dei legami è sempre a tetraedro nello spazio.

Il legame covalente, pur essendo un legame forte e cioè caratterizzato da un'alta energia di legame, non è rigido. In effetti, è possibile un leggero movimento relativo attorno al legame covalente (estensione, flessione) ma soprattutto è possibile la rotazione attorno al legame: l'energia richiesta per far ruotare il legame è abbastanza bassa, è sufficiente anche l'energia termica disponibile dalla temperatura ambiente per farla avvenire.

Forze di van der Waals

Sono azioni attrattive intermolecolari. Si hanno in conseguenza dell'interazione delle nuvole elettroniche di due molecole e sono forze molto deboli. Nel caso però di due molecole in cui i legami non sono covalenti puri, si forma una carica parziale negativa in corrispondenza dell'elemento più elettronegativo. Con carica parziale si intende una carica di entità inferiore a quella del singolo elettrone. Globalmente, però, ogni macromolecola deve essere neutra, quindi la presenza di una carica parziale negativa in una certa zona della molecola, fa sì che da qualche altra parte sulla stessa molecola vi sarà una carica parziale positiva della stessa entità. Le differenze di carica possono portare a legami ancora deboli ma un po' più forti.

Legame idrogeno

Quando l'atomo di idrogeno forma legami covalenti con altri atomi, il suo unico elettrone evidentemente non va a coprire totalmente il nucleo carico positivamente, che rimane quindi scoperto generando una notevole carica parziale positiva. La presenza dell'idrogeno in una certa molecola, quindi genera la possibilità che si formino legami intermolecolari in corrispondenza dell'atomo di idrogeno. I legami idrogeno, pur essendo legami deboli, sono i più forti fra i legami deboli ed hanno una grande importanza oltre che nel campo dei materiali polimerici anche in biochimica, in cui caratterizzano i legami inter- e intramolecolari nelle proteine e negli acidi nucleici.

Come il legame covalente, il legame idrogeno è direzionale, ovvero avviene in una direzione precisa.

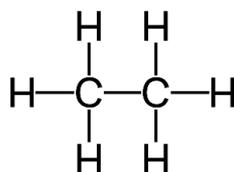
Idrocarburi

I polimeri più importanti sono costituiti da molecole di grandi dimensioni in cui vi sono lunghe catene costituite da atomi di carbonio. È quindi opportuno rivedere i composti del carbonio, argomento di Chimica Organica. Vedremo qualche concetto relativamente agli idrocarburi, cioè molecole ottenute combinando insieme solo atomi di carbonio ed idrogeno.

Alcani

Gli alcani sono idrocarburi in cui tutti i legami covalenti coinvolti sono legami covalenti singoli. Gli alcani hanno formula bruta C_nH_{2n+2} . Come tale anche il metano CH_4 è un alcano.

Se si aumenta il numero di atomi di carbonio di un'unità, si passa dal metano all'etano, la cui formula bruta è C_2H_6 . La formula di struttura dell'etano è

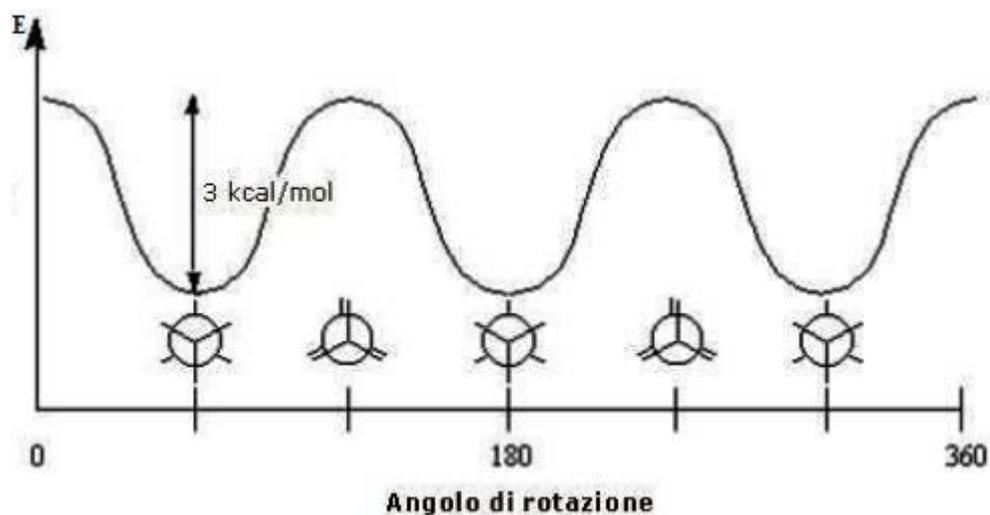


ed a volte viene riscritta come CH_3-CH_3 per mettere in evidenza il legame covalente fra i due atomi di carbonio. Ciascuno dei due gruppi CH_3 legati nell'etano può formare un singolo legame covalente e prende nome di "metile".

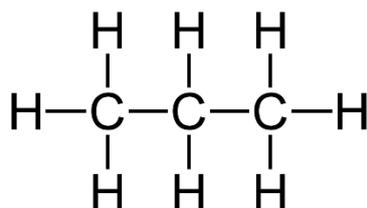
Per quanto riguarda questo composto può essere interessante valutare l'energia in funzione dell'angolo di legame fra i due atomi di carbonio. Per valutare questa energia, si ragionerà sul fatto che poiché i legami covalenti sono costituiti dagli elettroni di valenza messi in compartecipazione, essi sono carichi negativamente e quindi tenderanno a respingersi. Come tale, un'energia più bassa corrisponderà alle

posizioni in cui i legami sono più lontani fra di loro, mentre un'energia più alta corrisponde alle posizioni in cui i legami covalenti sono in opposizione. Il concetto è illustrato nella figura seguente.

Conformazioni limite dell'Etano			
Conformero	Struttura a legame cuneo/tratteggiato	Struttura a cavalletto (sawhorse)	Proiezione di Newman
Eclissato			
Sfalsato			

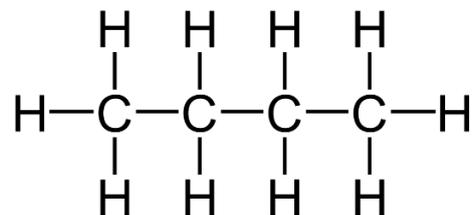


Dopo l'etano, l'alcano con 3 atomi di carbonio viene detto propano ed ha formula bruta C_3H_8 . La sua formula di struttura è

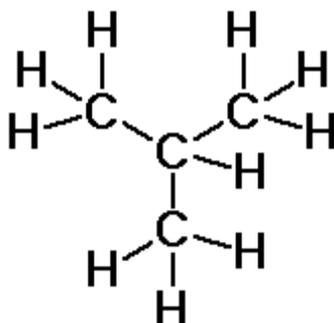


mentre la formula che mette in risalto i gruppi funzionali è $CH_3-CH_2-CH_3$. Qui, oltre ai due gruppi metile compare il gruppo CH_2 con due legami covalenti addizionali che si chiama "metilene".

L'alcano con 4 atomi di carbonio si chiama butano ed ha la seguente formula bruta: C_4H_{10} . La formula di struttura può essere ad esempio



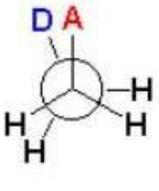
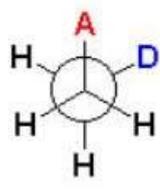
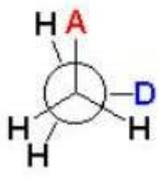
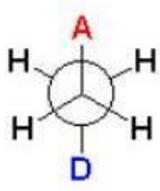
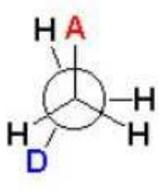
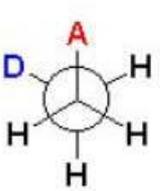
cioè $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, ma possiamo subito notare che anche

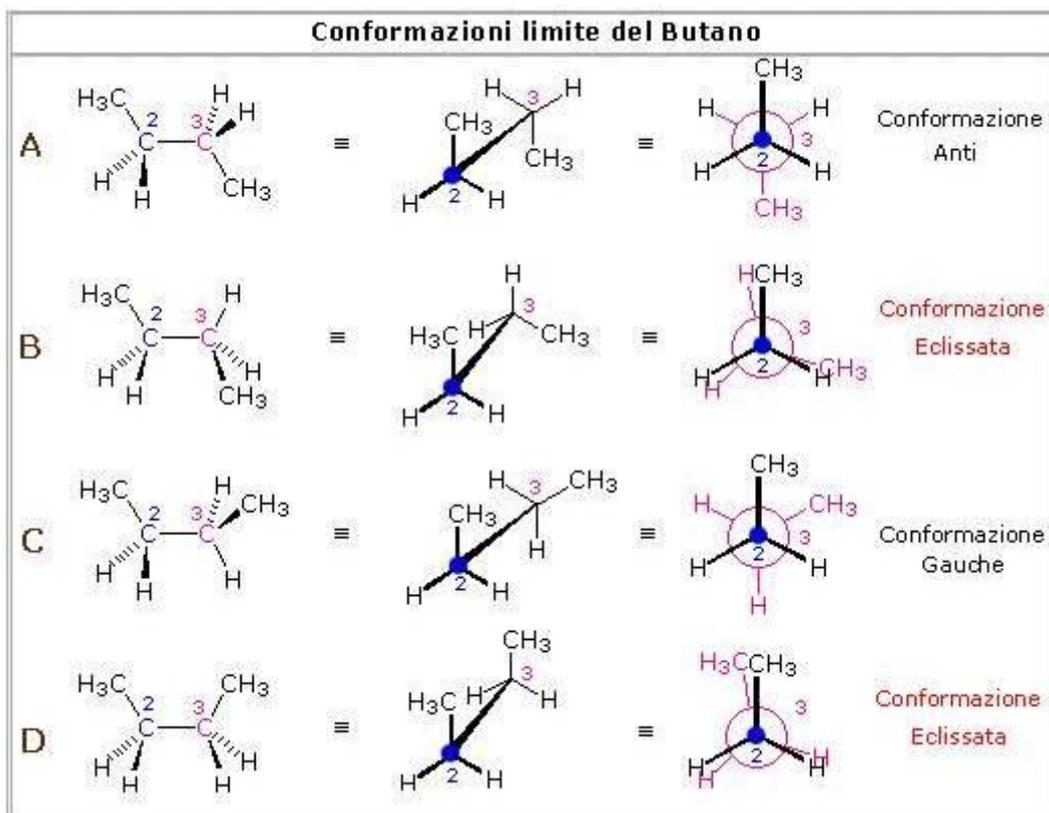


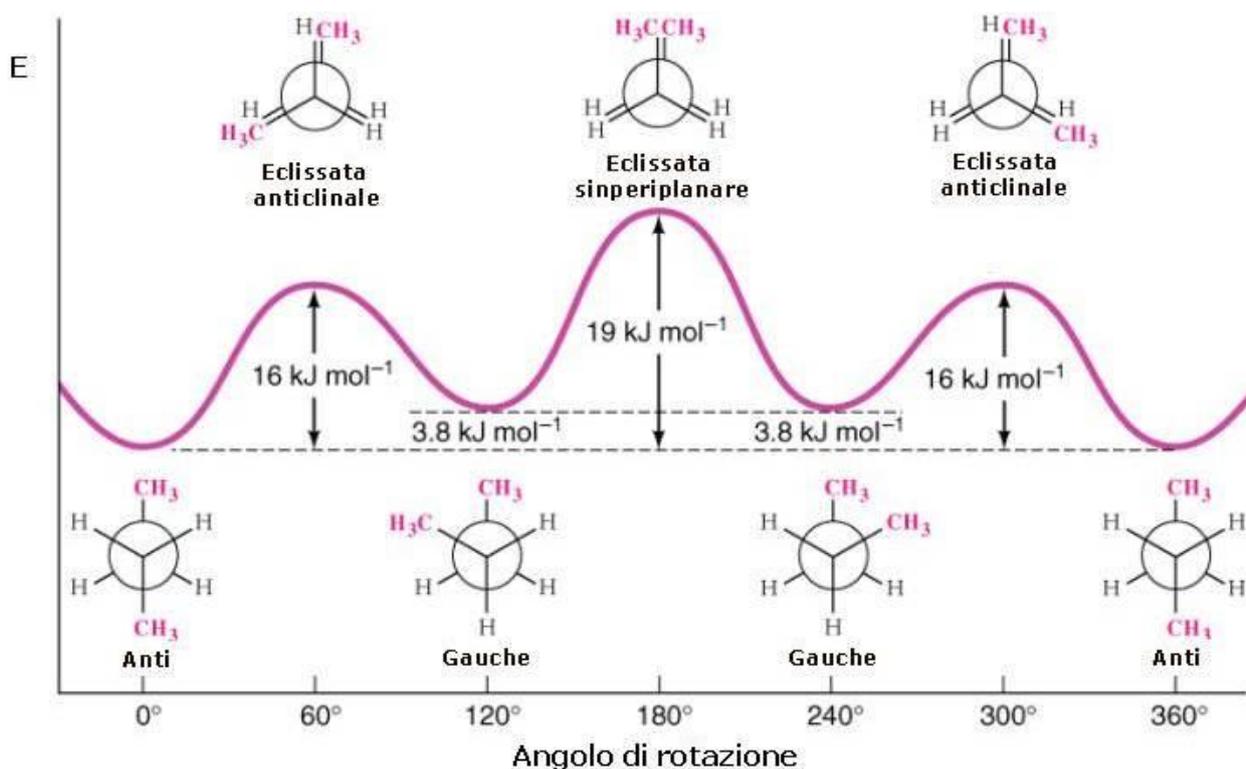
è una possibile forma per il butano, nel senso che ha la stessa formula bruta C_4H_{10} . Si tratta in questo caso di composti detti isomeri. Man mano che gli atomi di carbonio aumentano, è molto comune che il numero di isomeri, cioè composti diversi per la stessa formula bruta, aumenti con il numero di atomi di carbonio: il butano ha due isomeri, il pentano ne ha tre e così via.

Consideriamo adesso l'isomero lineare del butano. Intanto notiamo che, nonostante che nella formula di struttura gli atomi di carbonio stanno sulla stessa linea, in realtà gli atomi di carbonio si dispongono a zig zag con angoli di legame a 109° , per effetto della ibridazione sp^3 . Anche nel caso di questo composto è opportuno valutare l'energia al variare della rotazione intorno al legame covalente che si trova al centro della molecola. Dalla figura che segue si vede che l'energia varia in maniera un po' diversa rispetto a quella dell'etano: quando i legami covalenti sono in sovrapposizione, ma anche i due metili risultano sovrapposti è abbastanza intuitivo che la conformazione corrisponde ad un'energia alta, quindi il livello di energia della molecola è in effetti al massimo assoluto. Ruotando di 60° intorno al legame covalente, si raggiunge la posizione in cui i legami covalenti sono sfalsati. In questa conformazione si ha un minimo relativo di energia, in quanto una ulteriore rotazione non potrà che aumentare il livello di energia. Se la rotazione continua fino a 120° si raggiunge di nuovo una posizione di massimo di energia in quanto i legami covalenti sono sovrapposti, stavolta, però, il livello di energia sarà un po' più basso del livello iniziale in quanto i due gruppi metile non sono in sovrapposizione ma distanti 60° l'uno dall'altro. Con una ulteriore rotazione di 60° si raggiunge una nuova posizione di minimo. Questa conformazione corrisponde al minimo assoluto, in quanto i legami covalenti sono tutti sfalsati fra di loro e i due gruppi metile sono a distanza relativa

massima. Continuando la rotazione di 60° in 60° si ottiene un diagramma di energia simmetrico rispetto alla posizione a 180°.

						
Angolo	-30 +30	+30 +90	+90 +150	+150 +210	+150 +270	+270 +330
Nome	Sinperiplanare Eclissata	+ Sinclinale + Gauche	+ Anticlinale Eclissata	Antiperiplanare Anti	- Anticlinale Eclissata	- Sinclinale - Gauche
Sigla	sp	+sc	+ac	ap	-ac	-sc

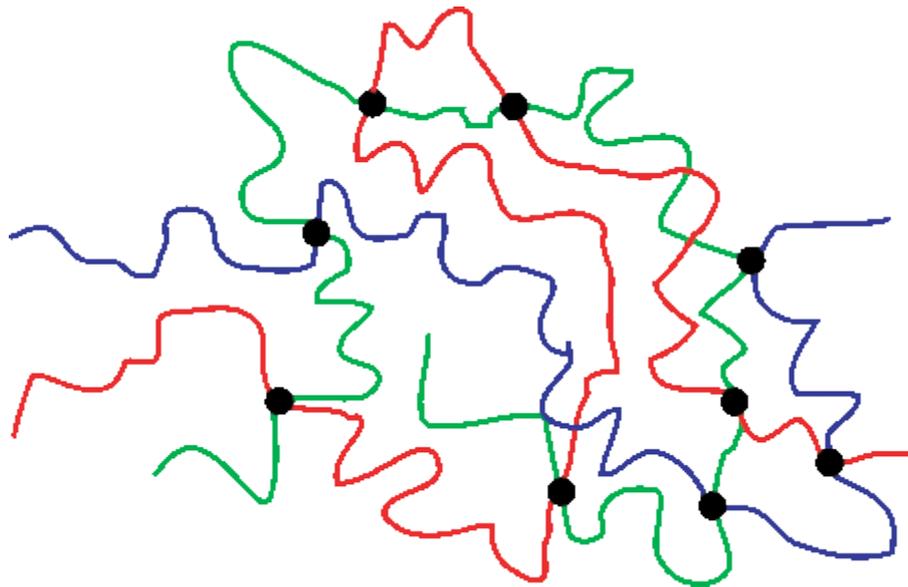




Aumentando ancora il numero di atomi di carbonio avremo il pentano, poi l'esano, l'eptano e così via. Man mano che il numero di atomi di carbonio aumenta, si incrementano anche le proprietà del composto, nel senso che gli alcani a basso numero di atomi di carbonio sono tutti gassosi a temperatura ambiente. Una volta che si arriva a 8 – 9 atomi di carbonio i composti sono liquidi e andando verso 16 – 18 abbiamo già le cere che sono semisolidi.

Veniamo ora a considerare i materiali polimerici. Il polimero più semplice è il polietilene, la cui formula è $-(CH_2 - CH_2)_n-$, ovvero si tratta di una catena di atomi di carbonio la cui lunghezza è misurata dal valore n che viene detto grado di polimerizzazione. Di fatto la struttura è simile a quella di un alcano con un numero molto alto di atomi di carbonio.

Ci chiediamo ora qual è la conformazione tipica di una molecola di polietilene. Come abbiamo visto dal ragionamento sulla molecola del butano, sebbene la conformazione più stabile dal punto di vista energetico sia con tutti gli atomi di carbonio a zig zag, non si può escludere che molti legami si troveranno in conformazione ruotata, per esempio come nelle posizioni a 120° e a 240° che sono dei minimi relativi, quindi posizioni abbastanza stabili. Ne risulta che, poiché gli angoli di legame rimangono sempre a 109°, una rotazione attorno ad un particolare legame covalente deforma tutta la molecola. Il risultato è che la conformazione a catena allungata è estremamente improbabile, a meno di non trovarsi a temperature molto basse. La conformazione più probabile è con la molecola ripiegata su sé stessa che viene detta conformazione a gomitolato statistico.



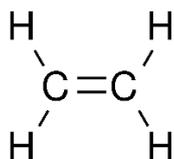
Inoltre, a causa dell'energia termica data dalla temperatura ambiente, il gomitolo non è fermo ma in effetti ogni molecola vibra e oscilla attorno ad una posizione. Il risultato quindi è che dal punto di vista microstrutturale, i materiali polimerici appaiono come una struttura a piatto di spaghetti con l'ulteriore osservazione che si tratta di spaghetti "mobili", la cui mobilità sarà tanto più alta quanto maggiore è la temperatura del materiale.

Da questo modello molecolare si possono ricavare e spiegare praticamente tutte le proprietà dei materiali polimerici, come ad esempio le loro basse proprietà meccaniche e i fenomeni di tipo viscoelastico che caratterizzano la loro risposta meccanica a lungo termine.

Alcheni

Gli alcheni sono idrocarburi caratterizzati dall'averne un solo legame covalente doppio fra due atomi di carbonio. Il legame covalente doppio è un legame più forte del legame covalente singolo, nel senso che l'energia necessaria per romperlo è più elevata di quella necessario per rompere un legame covalente singolo. Tuttavia, l'energia di legame del legame doppio non è uguale al doppio dell'energia di legame del legame singolo, anzi, il quantitativo di energia per rompere il secondo legame covalente del doppio legame, (cioè per trasformarlo in un legame singolo) non è molto elevata.

Gli alcheni hanno formula bruta C_nH_{2n} , il più semplice è l'etilene (dovrebbe essere chiamato etene, ma il nome etilene è di gran lunga più comune) che è quello relativo a due atomi di carbonio, quindi C_2H_4 . La sua formula di struttura è



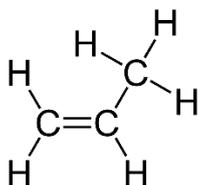
mentre la formula con gruppi funzionali è $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

L'atomo di carbonio che forma un legame doppio è ibridato sp^2 . In questo caso i legami che il carbonio forma sono 3, uno doppio e due singoli. Affinché tali legami si dispongano nello spazio in posizione quanto più lontana possibile reciprocamente, i legami devono giacere sullo stesso piano e devono disporsi a 120° l'uno dall'altro. Di conseguenza, la molecola dell'etilene è planare, quindi la formula di struttura in questo caso particolare coincide con la forma della macromolecola.

Altra caratteristica importante è che il legame doppio è molto più rigido del legame singolo, in particolare non è possibile la rotazione intorno al legame covalente doppio, a meno di non rompere il secondo legame e ricostruirlo. La molecola di etilene è quindi più "ferma" rispetto a quella dell'etano.

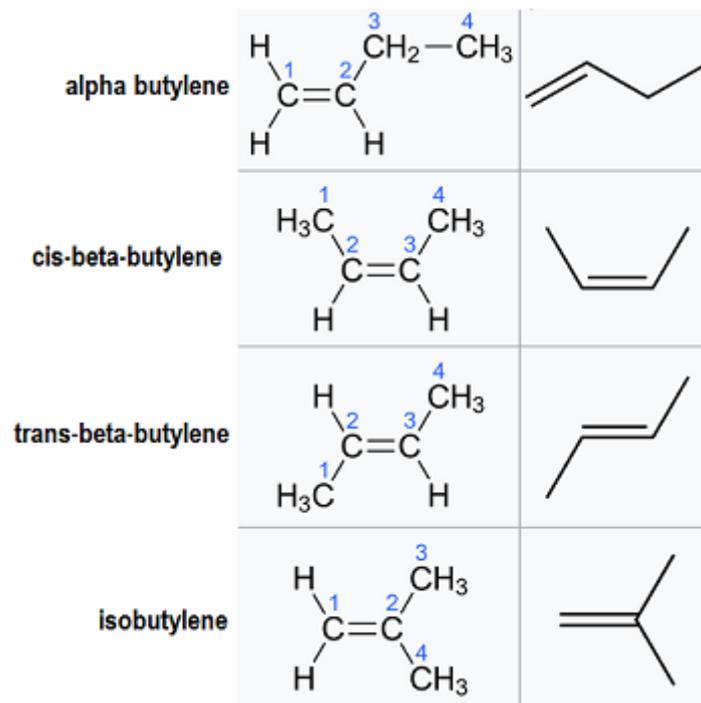
Poiché il secondo legame covalente si può aprire facilmente, tale caratteristica viene in effetti sfruttata per ottenere il polietilene: il composto di partenza è infatti l'etilene, e mediante opportuni iniziatori e condizioni di temperatura e pressione (o l'uso di catalizzatori) si riesce ad aprire il doppio legame trasformandolo in legame singolo e consentendo la polimerizzazione. Il polietilene si chiama così proprio in quanto la sintesi si ottiene a partire dall'etilene. In effetti, se si dovesse chiamare il polimero dal nome del monomero si dovrebbe chiamare polimetilene.

L'alchene con tre atomi di carbonio si chiama propilene ed ha formula bruta C_3H_6 . La formula di struttura è



mentre la formula con gruppi funzionali è $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$. Il propilene è un caso particolare di composto vinilico, ovvero con formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ in cui il sostituente X può essere di varia natura. In particolare, nel caso in cui X è -H si ha l'etilene, nel caso in cui X è $-\text{CH}_3$ si ha il propilene.

Il butilene è l'alchene con 4 atomi di carbonio. La sua formula bruta è C_4H_8 . Come nel caso del butano, non c'è un solo composto con questa formula bruta. Anzi, a differenza degli alcani, il numero di isomeri degli alcheni è decisamente superiore, già nel caso del butilene si hanno 4 isomeri. Gli isomeri sono illustrati nella figura seguente.

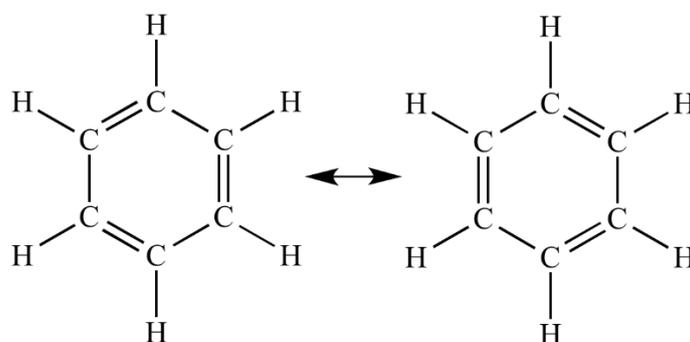


In particolare si fa notare la differenza fra il secondo ed il terzo isomero, che sono diversi in quanto non è possibile la rotazione intorno al legame doppio. Il secondo isomero, in cui i due gruppi metile si trovano dalla stessa parte del doppio legame viene detto forma cis, mentre il terzo isomero in cui i due gruppi metile si trovano da parte opposta rispetto al doppio legame viene detto forma trans.

Si noti che anche il primo isomero del butilene è un composto vinilico in cui X è $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, mentre gli altri isomeri non lo sono.

Composti aromatici

Fra i composti aromatici vedremo solo il benzene. La sua formula bruta è C_6H_6 . La formula di struttura è illustrata in figura, con i 6 atomi di carbonio tutti ibridati sp^2 collegati fra di loro con un anello esagonale ed i 6 atomi di idrogeno a completare i legami mancanti.



La molecola è dunque planare a forma di esagono regolare. Si noti che entrambe le strutture sono una possibile struttura per il benzene. In effetti, i due composti sono uguali fra di loro (differiscono solo per una rotazione rigida di 60°), tuttavia, considerando i singoli atomi di carbonio, si ha effettivamente differenza fra la struttura di destra e di sinistra. In questo caso in Chimica Organica si parla di risonanza: entrambe le strutture sono possibili quindi si realizzano entrambe, con i legami covalenti dell'anello a sei carboni che hanno carattere intermedio fra quello di un legame singolo ed uno doppio, anzi, per maggiore precisione i tre legami doppi di fatto vengono delocalizzati su tutto l'anello. La struttura è stabile ed è anche molto rigida a causa del carattere di legame delocalizzato sull'anello benzenico.

Composti vinilici

Riprendiamo ora il discorso sui composti vinilici. La molecola è stata già vista, ha formula $\text{CH}_2=\text{CH-X}$ in cui il sostituyente X può essere di varia natura. Abbiamo già incontrato due composti vinilici e cioè l'etilene, in cui il sostituyente X è semplicemente un atomo di idrogeno ed il propilene, in cui il sostituyente X è un gruppo metile. Altri composti vinilici importanti sono il cloruro di vinile, in cui X è un atomo di cloro, e lo stirene in cui X è un anello benzenico.

I composti vinilici sono importanti in quanto essi possono essere polimerizzati per apertura del doppio legame, come spiegato in precedenza per il polietilene. Questa reazione di polimerizzazione viene detta poliaddizione. Attraverso la poliaddizione si sintetizzano tutti i polimeri più largamente utilizzati, che dato il loro basso costo si dividono circa il 90% del mercato di tutti i polimeri. Questi sono il polietilene, appunto, il polipropilene o PP, il polivinilcloruro o PVC ed il polistirene PS. Nonostante siano tutti polimeri vinilici, le proprietà possono essere molto diverse fra di loro, lo vedremo in maggiore dettaglio fra poco.

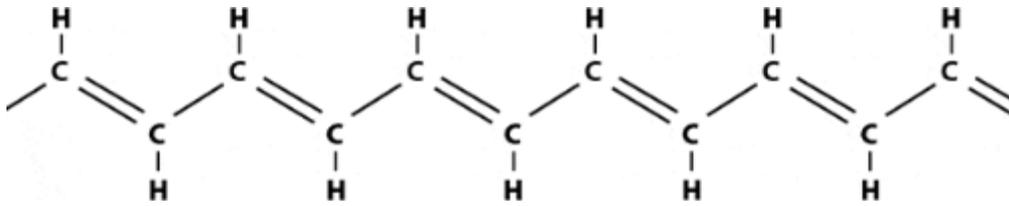
Alchini

Gli alchini sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un legame triplo. La loro formula bruta è $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. L'alchino con due atomi di carbonio dovrebbe essere chiamato etino, ma il nome più comune è acetilene. La formula è C_2H_2 , la molecola è lineare con i due atomi di carbonio collegati dal legame triplo ed i due legami covalenti con i due atomi di idrogeno in opposizione.



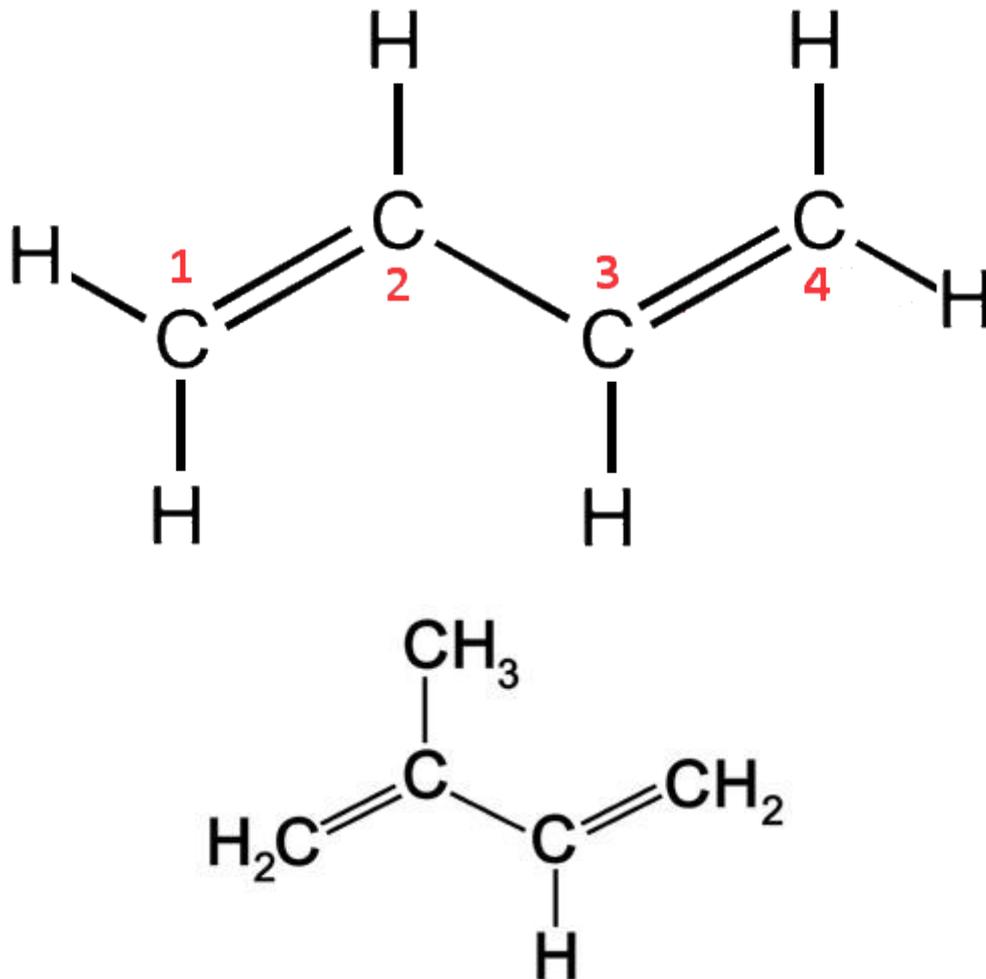
L'acetilene è un gas utilizzato nelle saldature in quanto la sua combustione produce una temperatura molto alta a causa della rottura del triplo legame, che appunto libera molta energia. Un polimero interessante è il

poliacetilene che è un polimero elettroconduttore. La conducibilità elettrica non è molto elevata, si tratta in effetti di un semiconduttore.



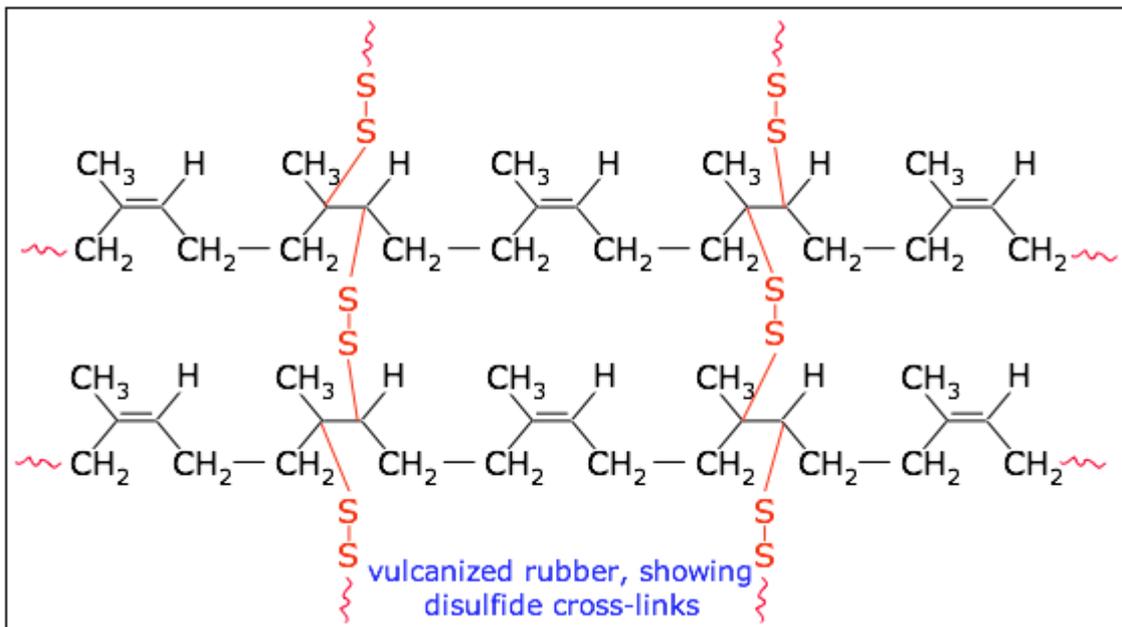
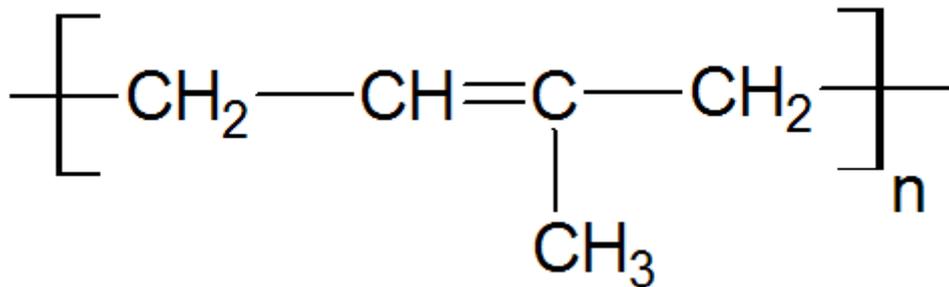
Dieni

Sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza di due legami doppi. I dieni che vediamo sono solamente il butadiene e l'isoprene. Essi sono illustrati in figura.



Il butadiene è più semplice ed è il composto di partenza per gli elastomeri di sintesi, l'isoprene invece è il monomero della gomma naturale o poliisoprene (per la precisione si tratta dell'isomero cis del poliisoprene). La polimerizzazione avviene in entrambi i casi per apertura di entrambi i doppi legami e formazione di un doppio legame al centro. Il polimero quindi conterrà una insaturazione per ogni unità monomeric. Questa insaturazione è importante in quanto consente la vulcanizzazione, cioè i legami

intermolecolari mediante ponti zolfo. La vulcanizzazione quindi è una reticolazione blanda. La sua importanza risiede nel fatto che un elastomero non vulcanizzato non ha recupero completo della deformazione.



Come aumentare le proprietà di un materiale polimerico

Uno degli svantaggi dei materiali polimerici rispetto ad altri materiali sono le proprietà meccaniche, in particolare rigidità e resistenza. Queste sono basse nonostante che i polimeri siano composti caratterizzati da legami forti come i legami covalenti.

Una prima ovvia misura per aumentare le proprietà meccaniche delle materie plastiche sono gli additivi rinforzanti. Tipicamente questi sono fibre di vetro corte, che possono essere aggiunte alla formulazione di un materiale plastico senza pregiudicare troppo la sua lavorabilità e consentono di incrementare notevolmente sia la rigidità che la resistenza.

Considerando però adesso solo la parte polimerica del materiale, le proprietà meccaniche scadenti dei materiali polimerici vengono essenzialmente dalla loro struttura a gomito statistico di cui abbiamo già

discusso. Applicando una tensione meccanica alla struttura a gomitolo, infatti, non vengono sollecitati direttamente i legami covalenti, o almeno non in trazione o flessione. La forza applicata si trasmette alla struttura a gomitolo agendo principalmente sulle rotazioni di legame (che richiedono bassissima energia) nel senso che le rotazioni di legame tenderanno a far allungare il gomitolo nella direzione della forza applicata. Inoltre, le forze esterne applicate, deformando il gomitolo, agiscono inevitabilmente anche sui legami intermolecolari, che sono generalmente legami deboli.

A questo punto, per incrementare le proprietà meccaniche dei polimeri si può agire nei seguenti modi:

- 1) Limitare la struttura a gomitolo statistico e quindi caricare i legami covalenti lungo il loro asse
- 2) Aumentare la forza delle azioni intermolecolari
- 3) Incrementare la resistenza alla rotazione dei legami covalenti della catena principale

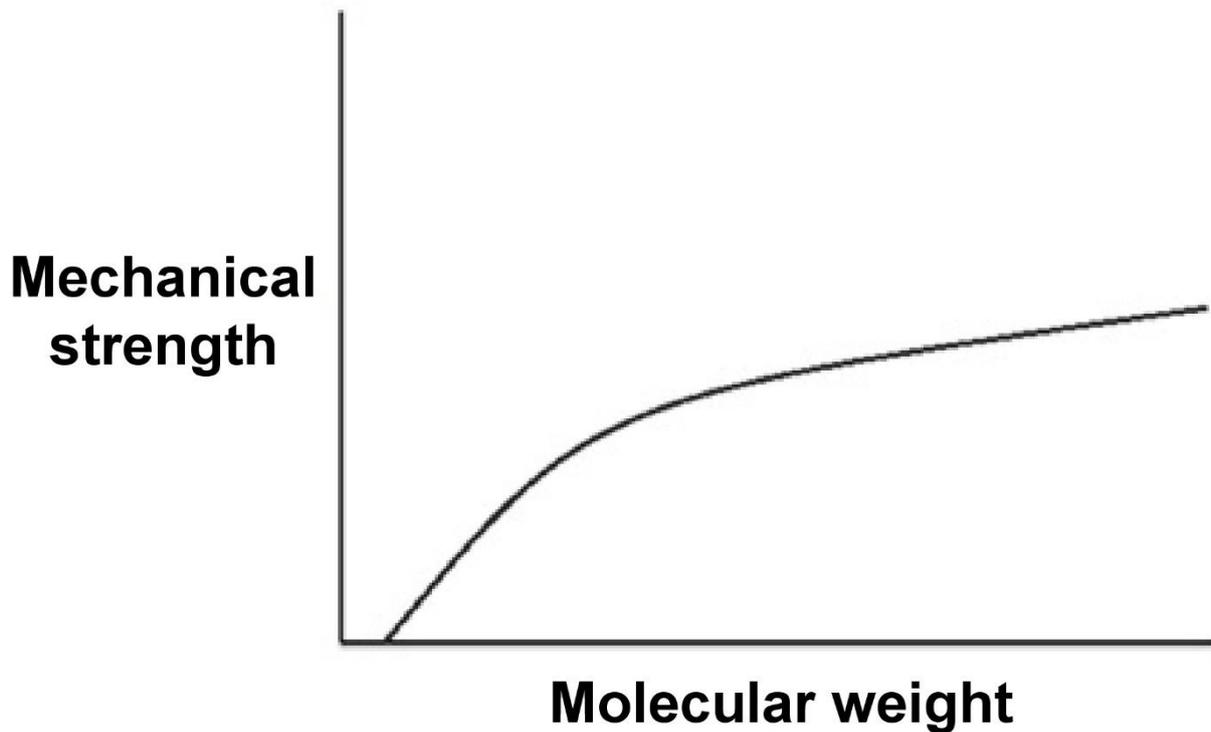
Fibre di materiale polimerico

Per quanto riguarda il caso (1), l'unica situazione in cui si riesce a realizzare è con l'utilizzo di fibre sottili. Fibre di materiali polimerici (es. poliammidi o poliesteri) sono effettivamente caratterizzate da proprietà meccaniche molto buone: in questo caso è la geometria del manufatto che tende ad allineare molto le macromolecole in una direzione, cosicché caricando la fibra longitudinalmente di fatto si vanno effettivamente a sollecitare direttamente i legami covalenti stirandoli. La risposta del materiale quindi è molto buona. Ovviamente, l'aspetto negativo può essere l'anisotropia, nel senso che le proprietà buone sono solo nella direzione delle fibre, le proprietà in direzione trasversale rispetto alla direzione della fibra sono molto più basse.

Azioni intermolecolari

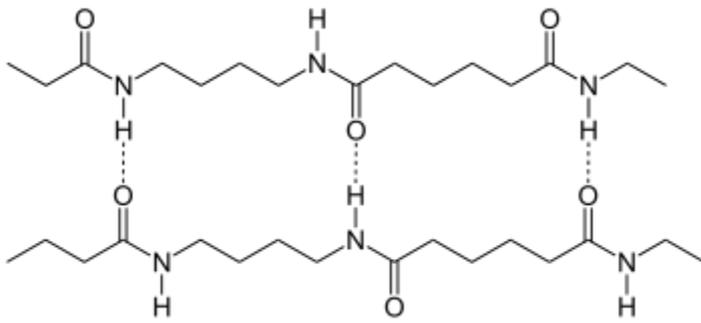
Per quanto riguarda invece le azioni intermolecolari (2) si può agire in due direzioni distinte: (2a) aumentando il numero di legami e (2b) aumentando la qualità dei legami.

Quando la catena polimerica è molto semplice (ad esempio nel caso del polietilene), un metodo per aumentare il numero dei legami è semplicemente l'aumento del peso molecolare. Aumentando il peso molecolare, si aumenta di fatto la lunghezza della catena polimerica. Poiché questa assume la forma di gomitolo statistico, si può intuire che l'aumento di lunghezza porta ad un numero superiore di grovigli (entanglements) che vincolano il movimento di macromolecole diverse, contribuendo ad aumentare le proprietà meccaniche, in particolare la resistenza meccanica. In questo caso, quindi, la qualità dei legami intermolecolari è la più bassa possibile e si ottiene un effetto di rinforzo per effetto dell'incremento del numero di legami (caso 2a).

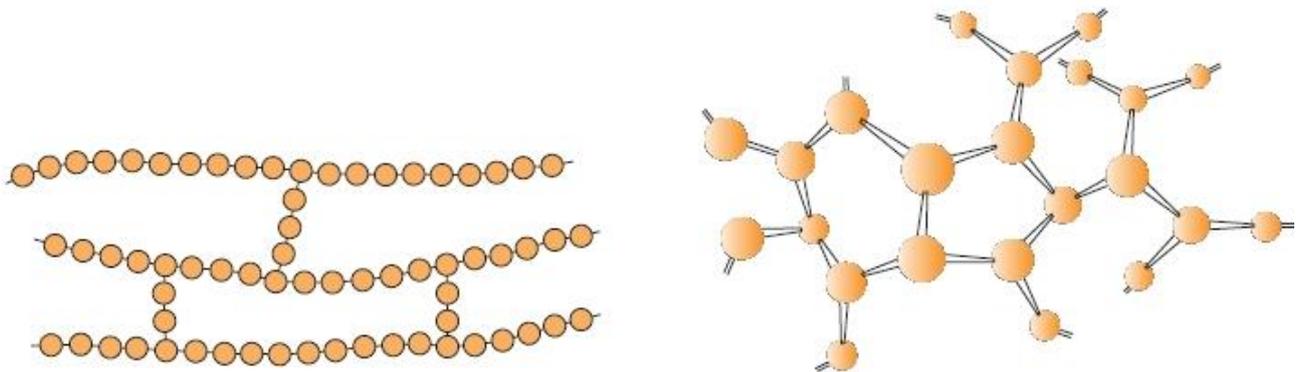


Appare quindi evidente che è opportuno utilizzare polimeri con peso molecolare quanto più alto possibile. D'altra parte, come si vedrà tra breve, anche la viscosità aumenta molto con il peso molecolare, determinando una crescente difficoltà di trasformazione. Ne segue che la scelta del peso molecolare di un polimero viene generalmente fatta sulla base della tecnologia di trasformazione: se la tecnologia di trasformazione consente di poter processare anche un materiale abbastanza viscoso (es. filmatura e soffiaggio o in misura inferiore estrusione) si preferiscono pesi molecolari medio alti, se invece per la tecnologia di trasformazione è necessario un materiale a bassa viscosità (es. stampaggio a iniezione) si preferiscono pesi molecolari bassi.

Per quanto riguarda la qualità dei legami, invece, nel caso più semplice appena visto i legami dati dai grovigli sono in effetti delle deboli forze di van der Waals. Si ottengono polimeri dalle proprietà migliori se i legami intermolecolari incrementano di forza. Ad esempio, nel caso del PVC, il sostituente laterale del gruppo vinilico è un atomo di cloro (Cl) la cui elettronegatività abbastanza elevata dà luogo alla formazione di una carica parziale negativa. Di conseguenza, l'atomo di cloro formerà legami dipolo-dipolo preferibilmente con atomi di idrogeno di altre molecole, dando luogo a legami più forti di quelli dei grovigli. Il risultato è che il PVC ha proprietà meccaniche decisamente più alte (in particolare la rigidità) rispetto al polietilene, anche tenendo conto del numero dei legami: l'atomo di cloro compare nel PVC in ogni unità monomericale.



Un legame ancora più forte di quello presente nel PVC è quello tipico delle poliammidi. Le poliammidi, caratterizzate dalla presenza in catena principale del gruppo ammidico (Figura precedente), danno luogo a legami intermolecolari di tipo idrogeno. In particolare, il legame idrogeno avverrà fra l'atomo di idrogeno legato all'atomo di azoto e l'atomo di ossigeno del carbonile di due molecole diverse. Data la forza superiore del legame idrogeno rispetto a tutti i legami deboli conosciuti, si intuisce che le poliammidi sono polimeri con proprietà meccaniche decisamente superiori rispetto sia al polietilene che al PVC. Inoltre, le proprietà meccaniche saranno tanto più alte quanto più frequenti saranno i gruppi ammidici nella catena principale.

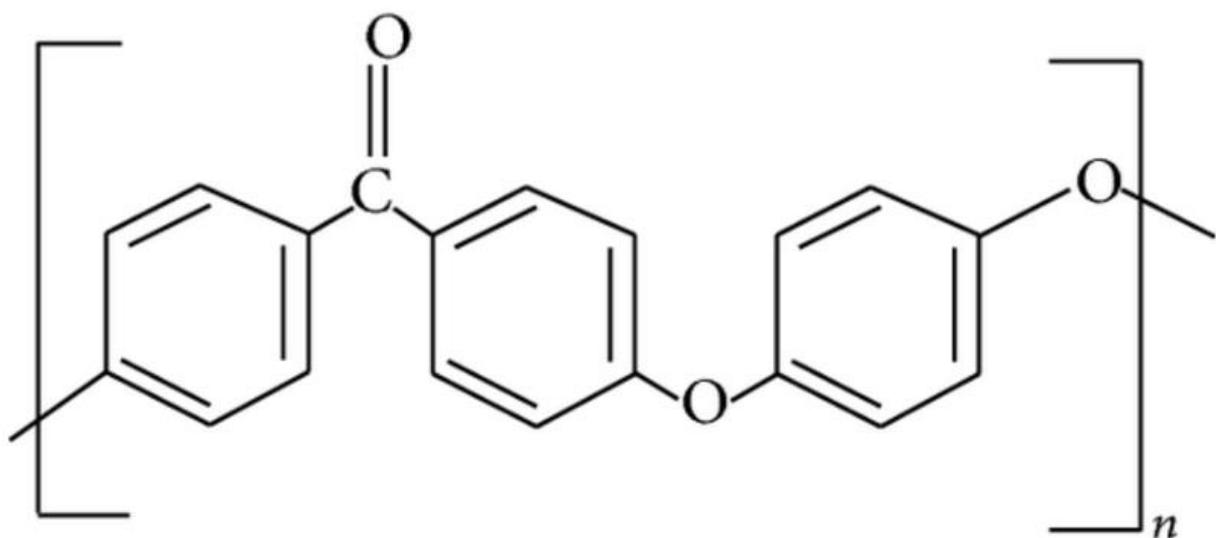
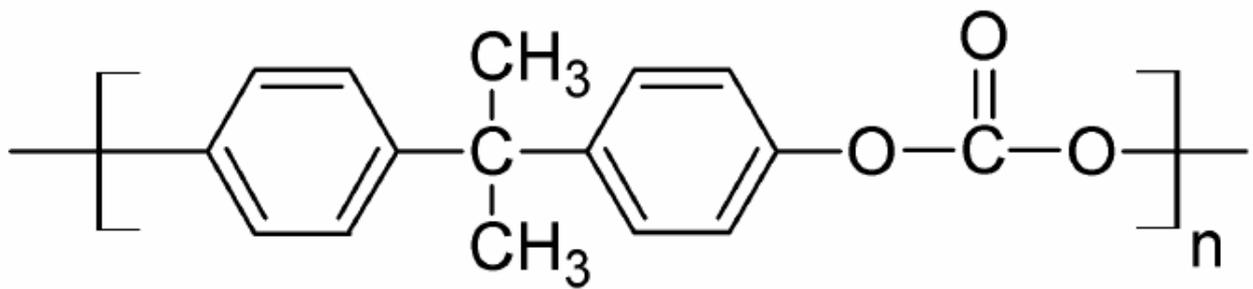
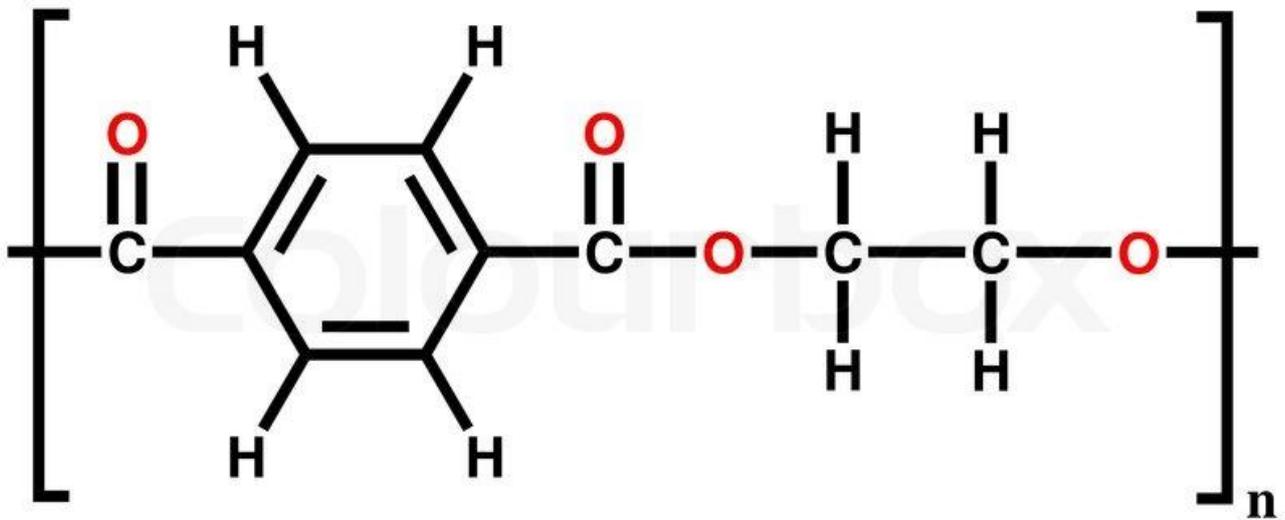


L'ultimo stadio di rinforzo dei legami intermolecolari è ovviamente quando il legame intermolecolare è un legame forte, per esempio un legame covalente. In questo caso si parla di legami di reticolazione, il polimero è quindi un polimero detto reticolato ed evidentemente non è più termoplastico ma diventa termoindurente. La presentazione delle differenze fra polimeri termoplastici e termoindurenti verrà trattata nel seguito. Vale però la pena già far notare che in questo caso è possibile ottenere materiali con proprietà meccaniche abbastanza buone, che saranno tanto migliori quanto più frequenti saranno i legami covalenti di reticolazione, in maniera da capitalizzare sia sul meccanismo 2a che 2b.

Irrigidimento della catena polimerica o dei sostituenti laterali

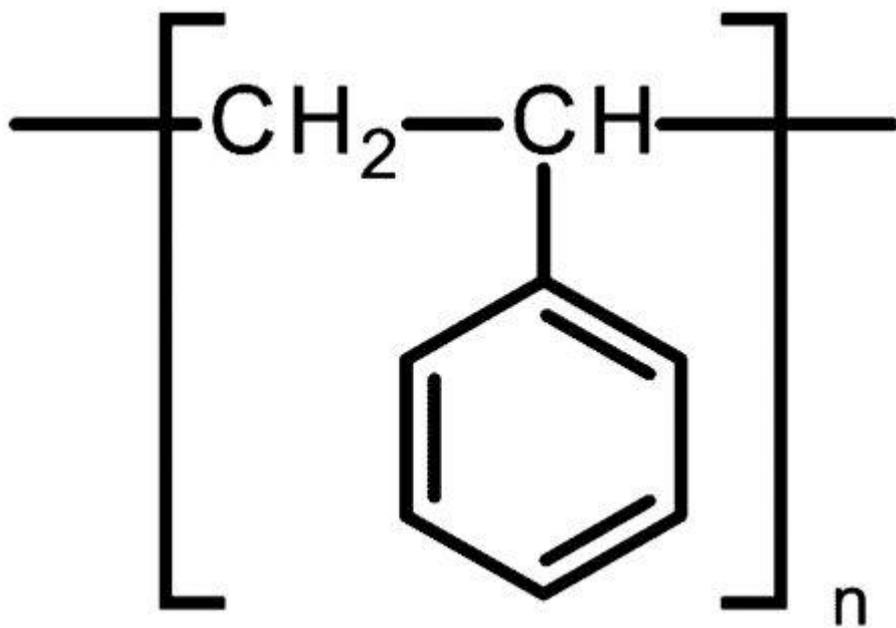
Per quanto riguarda l'incremento della resistenza alle rotazioni di legame (3), si può agire anche qui in due direzioni e cioè direttamente cambiando la catena principale (3a) o agendo sui sostituenti laterali (3b). Per

quanto riguarda la catena principale, molti polimeri di buone proprietà meccaniche presentano anelli benzenici in catena principale.



Chemical structure of PEEK

Sono un esempio il poli-(etilen tereftalato) o PET, il policarbonato e molti polimeri per alte temperature come il poli-(etere etere chetone) o PEEK. L'effetto degli anelli benzenici in catena principale è soprattutto di impedire la rotazione di legame nella catena principale. Il polimero quindi risulta meno flessibile ed eventuali tensioni esterne applicate si scaricheranno più facilmente sui legami primari (covalenti) della catena principale che non sui deboli legami secondari intermolecolari.

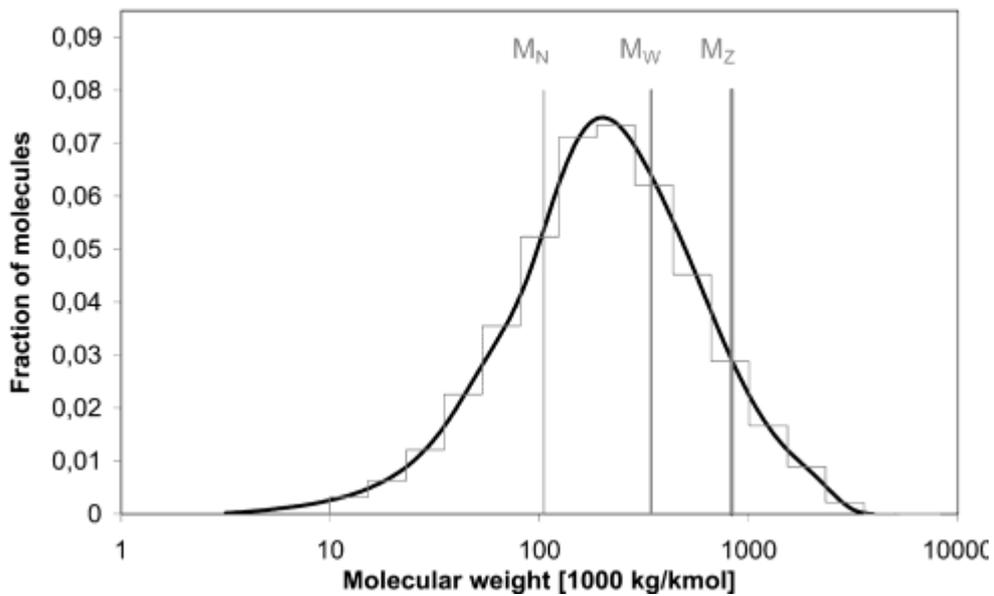


Un effetto simile, ma di minore entità, lo si ottiene anche con sostituenti laterali rigidi e ingombranti. L'esempio più comune è il polistirene o PS (figura precedente). Qui l'anello benzenico compare come sostituente laterale del polimero vinilico. In effetti il polistirene è molto più rigido di un normale polietilene, d'altra parte, però, è anche estremamente più fragile. La rigidità dei sostituenti laterali non va ad irrigidire direttamente la catena principale, ciononostante si ha comunque un impedimento ai movimenti del polimero che a sua volta determina un incremento di rigidità del materiale.

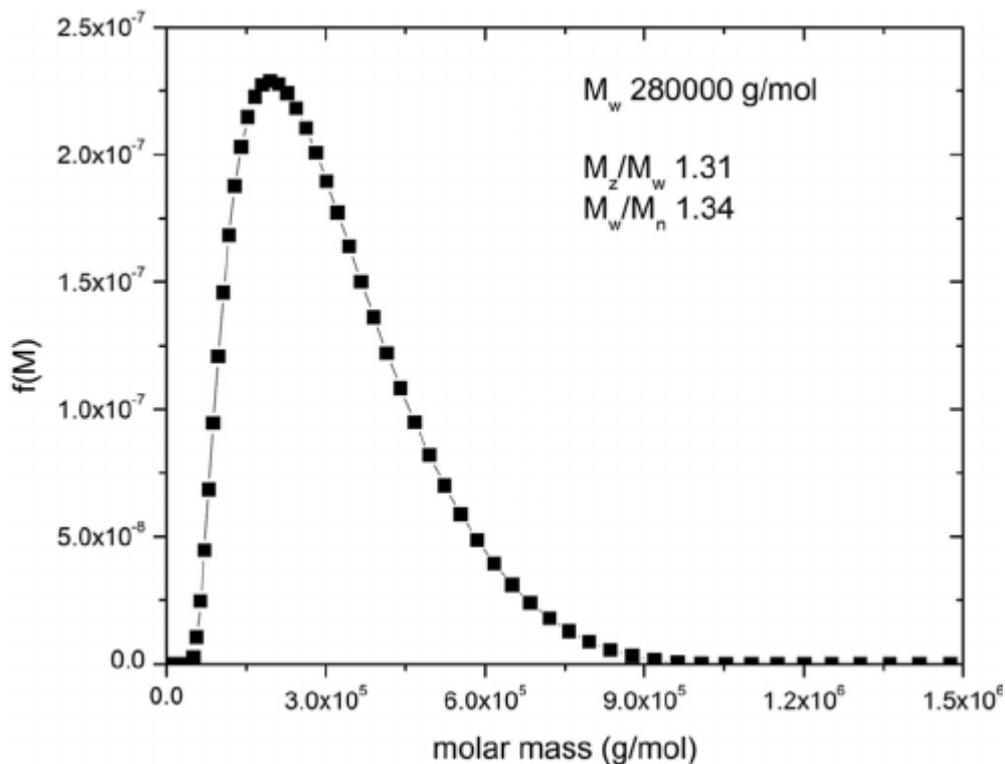
Peso molecolare medio

Peso molecolare medio numerico e ponderale

All'interno di un campione di polimero ci saranno molte macromolecole che avranno lunghezze differenti e quindi ognuna avrà il suo peso molecolare. Per descrivere completamente il peso molecolare di un campione di polimero è quindi più corretto parlare di distribuzione di peso molecolare, che può essere rappresentata in un diagramma come quello della figura seguente, in cui in ascissa è presente il numero di molecole (o meglio di moli) oppure la percentuale di molecole o moli e in ordinata il peso molecolare. La figura è di fatto una specie di istogramma.



Il peso molecolare di un campione di polimero è quindi un peso molecolare medio, ottenuto sulla base della distribuzione dei pesi molecolari delle macromolecole che compongono il campione. Se la distribuzione dei pesi molecolari fosse gaussiana, o assimilabile ad una gaussiana, sarebbe possibile caratterizzare il peso molecolare del campione mediante la media dei pesi molecolari e la deviazione standard. In effetti, solitamente la distribuzione dei pesi molecolari non segue una gaussiana e quindi si utilizzano grandezze diverse per avere informazioni sul peso molecolare.



Una prima grandezza, tuttavia, è comunque la media dei pesi molecolari. Questa viene chiamata peso molecolare medio numerico, viene indicata con \bar{M}_n ed ha la seguente espressione:

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N}$$

in cui W è il peso totale del campione ed N è il numero totale di moli presenti nel campione. Il peso molecolare medio numerico può essere anche identificato andando a dividere il campione di polimero in un certo numero di gruppi n , ciascuno caratterizzato da un peso molecolare M_i e avente numero di moli N_i , con $\sum N_i = N$. Il peso molecolare medio è quindi dato da:

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

che infatti è la definizione di media aritmetica. La grandezza $\Phi_i = N_i/N$ è la frazione molare di ciascun gruppo.

Oltre al peso molecolare medio numerico viene definito il peso molecolare medio ponderale \bar{M}_w come segue. Detta W_i la massa di ciascuno dei gruppi definiti precedentemente, cioè $W_i = N_i M_i$, si ha che la frazione ponderale può essere definita come $\Psi_i = W_i/W$. A questo punto, il peso molecolare medio ponderale viene definito come nella formula precedente del peso molecolare medio numerico, però con la frazione ponderale al posto della frazione molare, quindi:

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

Si può dimostrare che il peso molecolare medio ponderale è sempre maggiore del peso molecolare medio numerico. Inoltre, il valore del peso molecolare medio numerico è molto influenzato dalle frazioni di polimero a peso molecolare basso, mentre il valore del peso molecolare medio ponderale è particolarmente sensibile dalle frazioni a peso molecolare alto.

Se tutte le macromolecole che costituiscono un campione di polimero fossero ugualmente lunghe, evidentemente si avrebbe che $\bar{M}_w = \bar{M}_n$. A questo punto è possibile definire l'indice di polidispersione IPD come rapporto fra i due pesi molecolari medi:

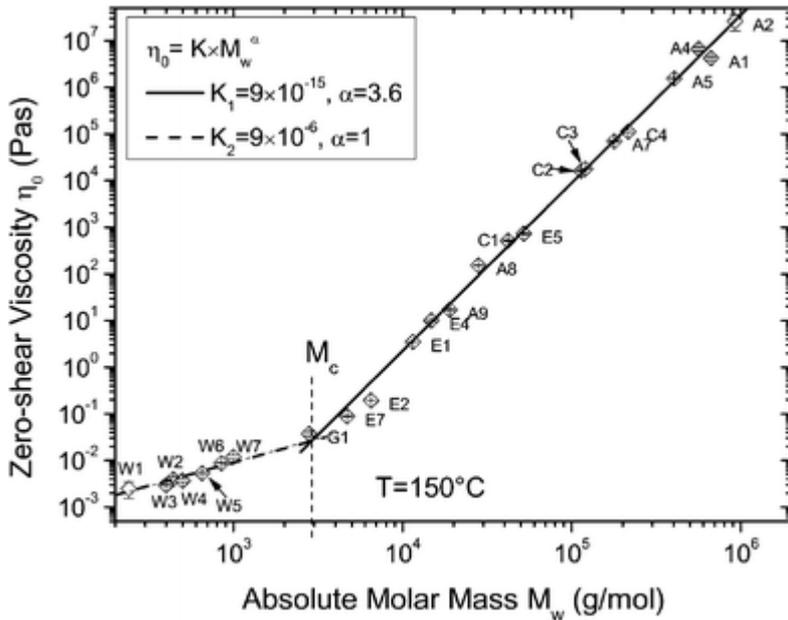
$$IPD = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Come tale, l'indice di polidispersione è sempre un numero maggiore o uguale a 1. Tanto più è maggiore di 1 tanto più la distribuzione di pesi molecolari sarà dispersa.

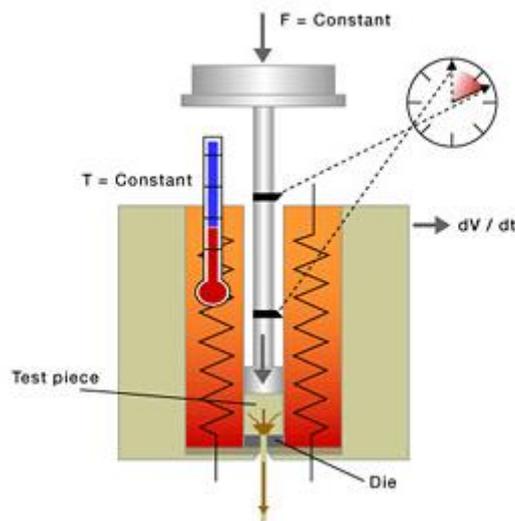
Misure di peso molecolare

Per avere una stima del peso molecolare solitamente si utilizzano misure indirette, come ad esempio misure di viscosità in soluzione o allo stato fuso. Infatti, la viscosità di un polimero è molto influenzata dal peso molecolare, nel senso che aumenta notevolmente con esso. In particolare, la viscosità del fuso

aumenta linearmente con il peso molecolare fino ad un certo valore di soglia, oltre il quale l'aumento è più che proporzionale e segue una legge di potenza con esponente 3.4.

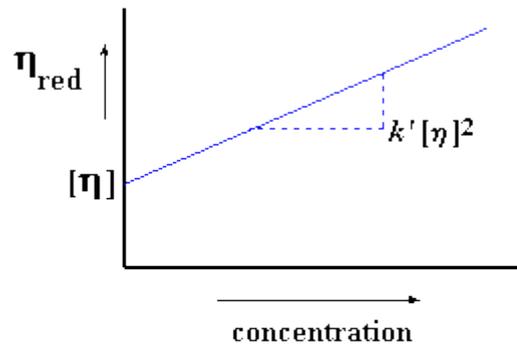


La misura di viscosità più comune è il Melt Flow Index. Ha il pregio della semplicità e della economicità dello strumento di misura. D'altra parte è una misura alquanto imprecisa sia della viscosità che del peso molecolare. Viene normalmente utilizzata come prova per controllo di qualità. La prova consiste nel far fluire polimero fuso ad una certa temperatura attraverso un foro abbastanza piccolo sotto l'effetto di una pressione costante applicata attraverso un peso che agisce su un pistone. Il dispositivo è illustrato nella figura seguente.



Poiché la pressione è fissata, la misura viene fatta sulla portata in peso, si parla infatti di grammi in 10 minuti o g/10 min. Come tale un polimero di alto peso molecolare avrà un basso melt index (in quanto la portata in g/10 min sarà piccola) e viceversa un polimero di basso peso molecolare avrà un melt index alto.

Una misura più precisa si ottiene valutando la viscosità di un polimero in soluzione, per esempio misurando il tempo di eluizione della soluzione attraverso un tubo capillare. In questo caso, si va sciogliere un certo quantitativo di polimero in un opportuno solvente e si misura la viscosità della soluzione a varie concentrazioni c di polimero.



A plot of reduced viscosity vs. concentration.
 We call the y -intercept $[\eta]$, or the intrinsic viscosity.
 The slope is related to $[\eta]$, it's equal to $k' [\eta]^2$.

Successivamente, si riportano le misure in un diagramma come quello della figura precedente in cui in ascissa c è la concentrazione ed in ordinata la cosiddetta viscosità specifica η_{sp} data da:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

in cui si è indicato con η la viscosità della soluzione e con η_0 la viscosità del solvente. A questo punto si valuta graficamente il seguente limite:

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

che viene chiamato viscosità intrinseca. L'equazione di Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM_v^a$$

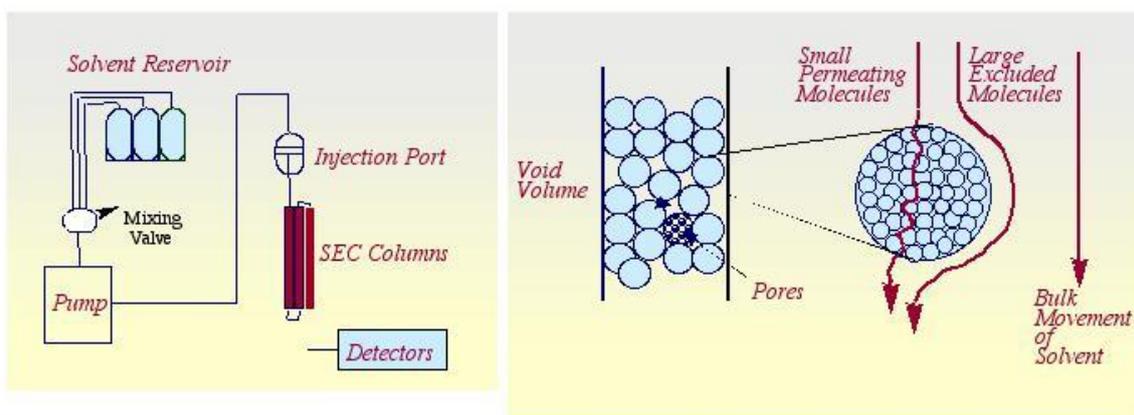
consente di stimare il peso molecolare per un polimero noto, in quanto le due costanti K ed a sono tabulate e note da letteratura per ogni polimero. Il peso molecolare M_v , che si ottiene è intermedio fra il peso molecolare medio numerico e quello ponderale.

Il peso molecolare medio numerico è definito come rapporto fra il peso ed il numero di moli. La misura del peso di un campione è molto semplice, per cui la difficoltà nella valutazione del peso molecolare medio numerico è di fatto solo la misura del numero di moli. Per trovare questa grandezza il metodo più comune è il conteggio dei gruppi terminali. Una volta che è noto il numero di gruppi terminali all'interno di un campione di materiale polimerico, è molto facile risalire al quantitativo di molecole presenti nel campione.

Il peso molecolare medio ponderale, invece, viene generalmente valutato in base a misure di diffusione della luce attraverso il campione di polimero sciolto in un opportuno solvente. L'idea fisica alla base è che la diffusione della luce attraverso un fluido contenente una sospensione è ostacolata tanto più quanto più grandi sono le particelle della sospensione.

La misura più importante di peso molecolare è la cromatografia a permeazione di gel o GPC. Questa misura consente di ricavare la distribuzione di peso molecolare, e quindi è un'analisi molto potente. Il procedimento della prova consiste nel separare dal campione le frazioni a peso molecolare diverso e successivamente misurare il peso molecolare delle varie frazioni (che hanno peso molecolare uniforme), per esempio mediante misurazione di viscosità in soluzione con l'equazione di Mark-Houwink. Il cuore della procedura, quindi, è la separazione in frazioni a peso molecolare uniforme. Questa viene ottenuta facendo passare una soluzione di materiale polimerico attraverso una colonna contenente un gel. Per effetto della tortuosità indotta dal passaggio attraverso il gel, le frazioni a peso molecolare più grande seguiranno un percorso diretto dalla sommità al fondo della colonna, quindi impiegheranno meno tempo ad uscire. Invece le frazioni a peso molecolare più basso seguiranno un percorso molto tortuoso e quindi arriveranno in fondo alla colonna in un tempo maggiore. Si riesce quindi a separare il campione in frazioni di peso molecolare uniforme semplicemente raccogliendo la soluzione che esce dalla colonna a tempi diversi. La procedura è illustrata nella figura che segue.

Size Exclusion(or Gel Permeation) Chromatography



For a given volume of solvent flow, molecules of different size travel different path lengths within the column. The smaller ones travel greater distances than the larger molecules due to permeation into the molecular maze. Hence, the large molecules are eluted first from the column, followed by smaller and smaller molecules.

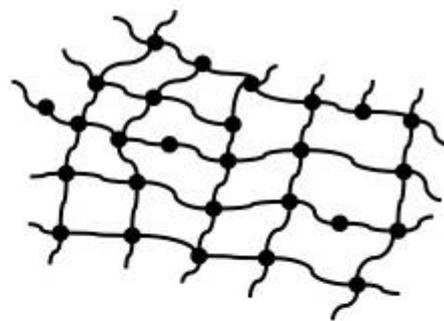
Classificazioni notevoli dei materiali polimerici

Polimeri lineari, ramificati e reticolati

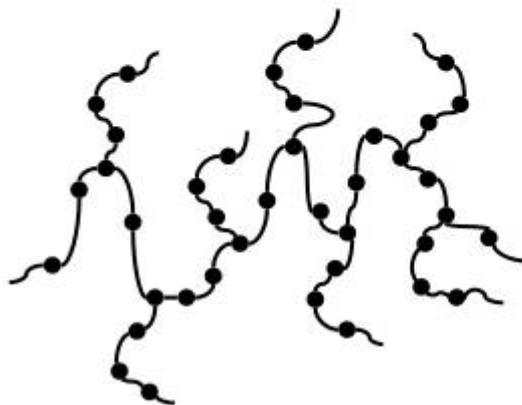
Una prima classificazione dei polimeri può essere fatta sulla base della geometria della catena principale. Il polimero può quindi essere lineare, nel caso in cui la catena sia una singola linea, anche se ripiegata variamente nello spazio. Oppure, il polimero può essere ramificato quando oltre alla catena principale sono presenti ramificazioni laterali, di varia lunghezza. In questo caso per caratterizzare il materiale si parla di densità di ramificazione. Nell'ultimo caso, il polimero reticolato, sono presenti legami covalenti fra diverse catene polimeriche. In effetti il materiale può essere quindi dato da una singola macromolecola.



Polimero **lineare**



Polimero **reticolato**



Polimero **ramificato**

Polimeri termoplastici e termoindurenti

Un polimero termoplastico è un polimero che dallo stato solido può essere portato allo stato fluido mediante riscaldamento a temperatura opportuna e dallo stato fluido può essere risolidificato per raffreddamento a temperatura ambiente. Tale processo può essere effettuato teoricamente un numero infinito di volte. In effetti, però, ogni volta che si fa un ciclo di fusione e solidificazione il materiale non ritorna esattamente allo stesso stato a cui si trovava prima del ciclo: il riscaldamento, spesso anche in presenza di ossigeno, va a degradare parzialmente il polimero per cui il materiale fuso e risolidificato ha di solito proprietà meccaniche differenti rispetto al materiale di partenza. Da un punto di vista morfologico, sono materiali termoplastici i polimeri lineari e ramificati.

Un polimero termoindurente è un materiale che tipicamente si ottiene per miscelazione di due materiali che sono inizialmente fluidi a temperatura ambiente. Un esempio tipico è la colla bi-componente. Una volta che i due componenti vengono miscelati insieme, spesso si va ad aumentare la temperatura, la miscela solidifica (da cui il nome termoindurente) e rimane solida dopo raffreddamento. A questo punto non è più possibile fondere il materiale mediante apporto di calore. Da un punto di vista strutturale, durante il primo riscaldamento vengono formati legami di reticolazione fra macromolecole diverse: il polimero termoindurente è dunque sempre un polimero reticolato. Una volta che si ha la reticolazione il polimero non può più essere rifuso (o sciolto per mezzo di un solvente) a meno di non rompere i legami di reticolazione che si sono formati.

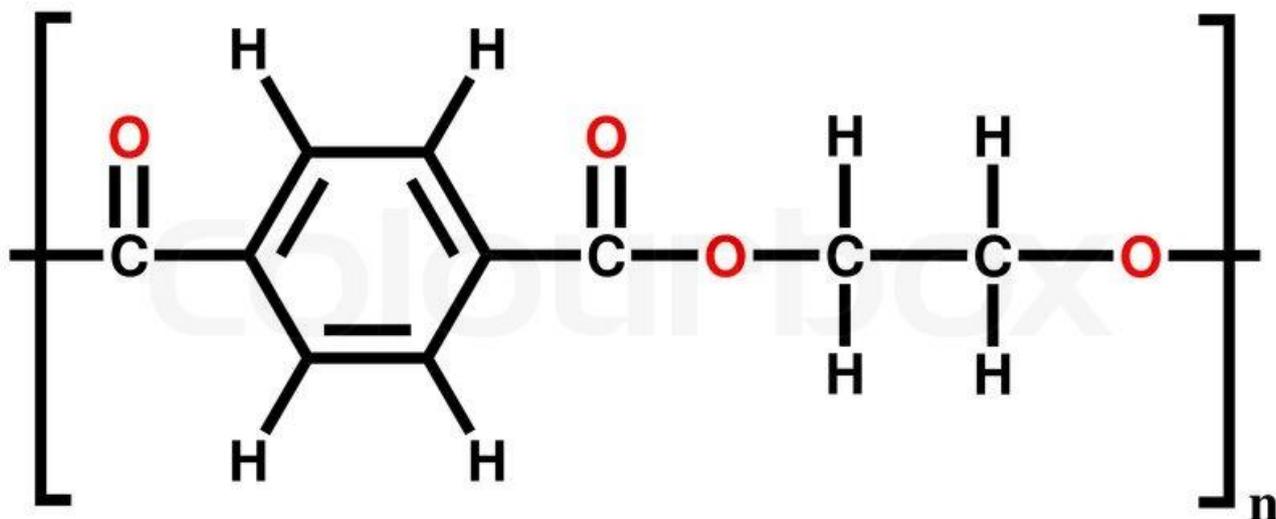
Omopolimeri e copolimeri

Quando in un polimero le unità che si ripetono nella catena sono tutte uguali fra di loro si parla di omopolimero. Può capitare che le unità monomeriche presenti all'interno del polimero siano due o più. In questo caso si parla di copolimeri. Supponiamo per fissare le idee che le unità monomeriche siano due che andremo ad indicare con le lettere A e B. Esistono diversi modi per ottenere polimeri da due unità monomeriche differenti, alcune modalità sono riportate di seguito:

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-	Copolimero a blocchi
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-	Copolimero alternato
-B-B-A-B-A-A-A-B-A-A-B-B-B-A-B-A-A-B-B-B-A-B-A-A-	Copolimero random
-A-	Copolimero innestato o aggraffato
B	B
B	B
B	B
B	
B	

Le proprietà di tutti questi copolimeri possono essere diverse fra di loro, nonostante che i co-monomeri siano comunque gli stessi. L'unica eccezione la fanno i copolimeri a blocchi e aggraffato che solitamente hanno proprietà simili, in quanto in entrambi i casi i due co-monomeri vanno a formare delle "isole" di omopolimero, quindi il materiale risultante è una dispersione di omopolimero B in una matrice di A o viceversa a seconda delle quantità di A e B presenti nel copolimero.

Per quanto riguarda il copolimero alternato, di fatto è possibile rappresentarlo molto semplicemente anche come omopolimero, corrisponde infatti alla formula $-(A-B)_n-$. Un esempio abbastanza noto è quello del poli-(etilen tereftalato) o PET, la cui formula è già stata vista



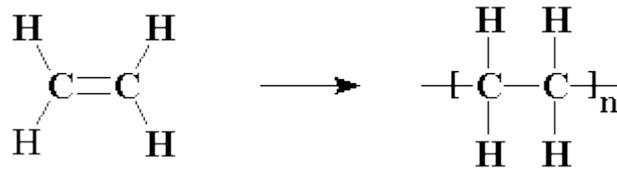
e che come si può vedere si può pensare costituita da una unità $-O-CH_2-CH_2-O-$, molto mobile e flessibile, legata ad una unità $-Benz-C=O-$ che invece è più rigida. Le interessanti proprietà del PET, in particolare il suo utilizzo principale come termoplastico per soffiaggio-iniezione derivano proprio dal rapporto tra unità flessibili e rigide presenti nella sua struttura.

L'ultimo caso, quello del copolimero random, viene spesso utilizzato quando si vuole intervenire per modificare la regolarità del polimero stesso, introducendo un numero programmato di "difetti". Parleremo ancora di questa particolarità a proposito della cristallizzazione dei polimeri.

Poliaddizione e policondensazione

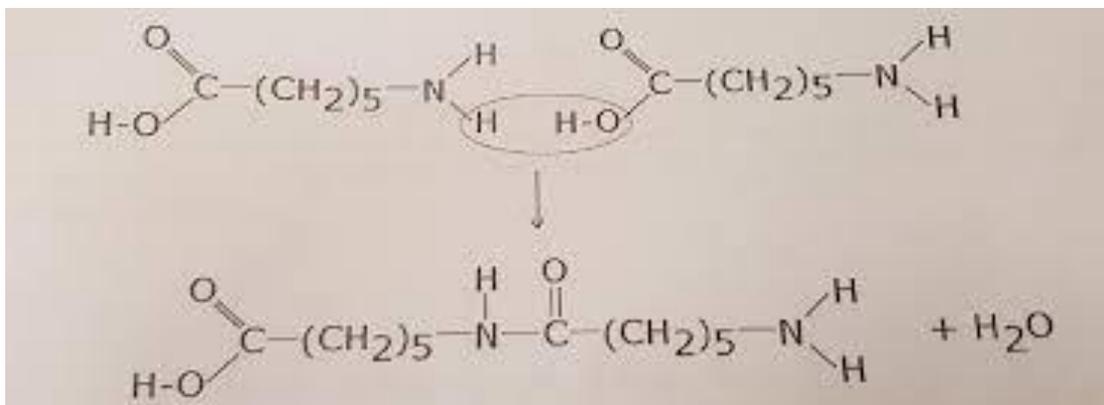
Un'ultima classificazione dei polimeri, abbastanza importante, viene dal metodo di sintesi attraverso cui si ottiene il polimero a partire dal monomero.

Nel caso dei polimeri più semplici, in particolare i polimeri vinilici, la polimerizzazione si ottiene per apertura del doppio legame presente nei monomeri. Una volta che il secondo legame del doppio legame si rompe (rimane quindi un solo legame covalente singolo) il monomero può reagire legandosi ad una catena in accrescimento, dando quindi luogo ad una catena che ha aumentato la sua lunghezza di una unità monomerica. Questa reazione è tipicamente una reazione spontanea, rapida e fortemente esotermica, e prende il nome di poliaddizione.



Ethylene has two carbon atoms and four hydrogen atoms, and the polyethylene repeat structure has two carbon atoms and four hydrogen atoms. None gained, none lost.

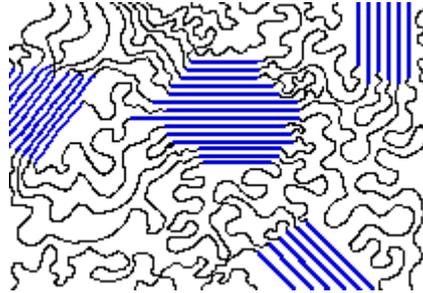
Molti polimeri di qualità elevata si ottengono invece mediante policondensazione. Nella policondensazione, si ha una reazione chimica fra due gruppi funzionali diversi presenti sui monomeri di partenza che porta all'allungamento di una catena in crescita. Nella stragrande maggioranza dei casi, oltre alla crescita della catena si ha anche la produzione di un composto di scarto a basso peso molecolare, come ad esempio una molecola di acqua. Un esempio è la sintesi delle poliammidi o del PET. A causa della presenza di prodotti di scarto (che non sono presenti nel caso della poliaddizione), tipicamente il peso molecolare dei polimeri ottenuti per poliaddizione è superiore rispetto al peso molecolare di quelli ottenuti per policondensazione. Le proprietà meccaniche generalmente superiori di questi ultimi derivano principalmente dai legami intermolecolari più forti che non dal peso molecolare.



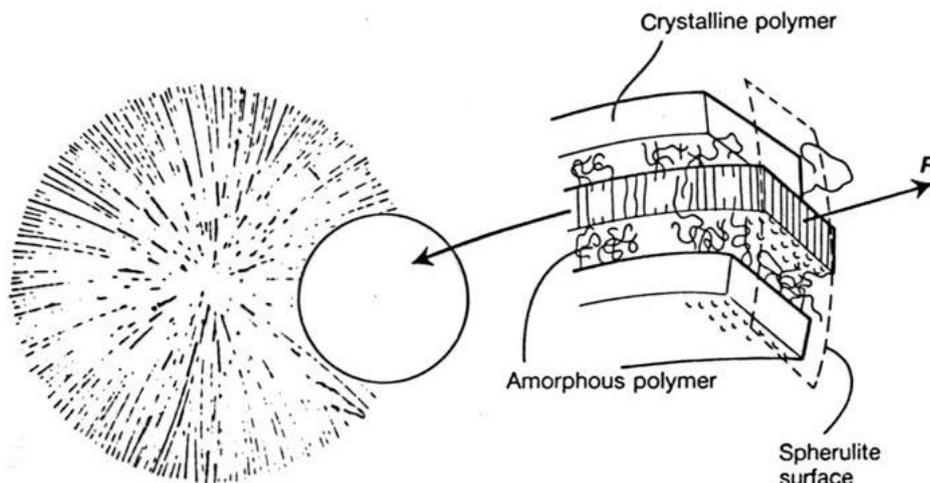
Cristalli e cristallinità

A differenza di molti composti, i materiali polimerici non sono cristallini allo stato solido, a parte pochissime eccezioni. D'altra parte è facile intuire che un composto costituito da lunghe catene raggomitolate su sé stesse difficilmente darà luogo a formazioni cristalline. Si ricorda che per cristallo intendiamo una particolare struttura della materia in cui i costituenti elementari (atomi o molecole) assumono una posizione precisa e specifica nello spazio. Materiali che non formano cristalli allo stato solido vengono detti amorfi. Un esempio di materiale amorfo è il vetro di silice.

In effetti, la situazione dei materiali polimerici è molto spesso intermedia, nel senso che non sono cristallini ma neanche amorfi. Si parla quindi di materiali semicristallini.



Dal punto di vista morfologico i materiali polimerici semicristallini sono costituiti da macromolecole che in alcune loro porzioni formano una struttura regolare. Solitamente questa struttura regolare è formata dalle macromolecole che si ripiegano ordinatamente a formare delle lamelle. Fuori da queste lamelle le macromolecole assumono la tipica conformazione a gomitolo statistico, che corrisponde ad un materiale amorfo. La contemporanea presenza di materiale semicristallino e amorfo è il motivo per cui questi materiali vengono appunto detti semicristallini. Si parla quindi anche di cristallinità come frazione di materiale cristallino, cioè la percentuale di materiale polimerico che si trova all'interno delle lamelle cristalline. Tipicamente i materiali polimerici hanno cristallinità dell'ordine del 50 – 60%, anche se alcuni materiali a volte riescono ad avere cristallinità anche superiori al 90%. Quando il polimero si trova a solidificare dal fuso in regime di quiete, le lamelle alternate a porzioni amorfe possono dare luogo a strutture di forma sferica dette sferuliti.



Le cose importanti da notare a proposito del cristallo polimerico sono le seguenti:

1. Il cristallo corrisponde ad una struttura ordinata in cui le macromolecole localmente sono "diritte", cioè non hanno la forma di gomitolo statistico. A questa conformazione corrisponde un minimo

dell'energia del materiale, quindi il cristallo è una conformazione favorita da un punto di vista termodinamico.

2. Poiché le macromolecole sono orientate in una certa direzione, il cristallo ha proprietà meccaniche abbastanza alte nella direzione di orientazione delle macromolecole, ma si intuisce che le proprietà in direzioni diverse saranno più basse. Si tratta quindi di un materiale anisotropo.
3. Più macromolecole intervengono a formare un singolo cristallo
4. Una stessa macromolecola può partecipare sia ad una lamella cristallina che alla porzione di materiale amorfo adiacente alla lamella cristallina

Queste osservazioni consentono di spiegare che i materiali semicristallini hanno solitamente proprietà meccaniche superiori rispetto a materiali analoghi amorfi. Un classico esempio è il polietilene. Questo polimero viene commercializzato sotto diverse forme, due delle più comuni sono il polietilene a bassa densità o LDPE dall'inglese Low Density PolyEthylene e il polietilene ad alta densità o HDPE dall'inglese High Density PolyEthylene. Sebbene i nomi diversi mettano in luce una differenza di densità tra i due materiali, la differenza più notevole è nella cristallinità: l'LDPE ha cristallinità bassa, dell'ordine del 20%, mentre l'HDPE può essere cristallino al 50 – 60%. Questa differenza si riflette totalmente nelle proprietà meccaniche: mentre l'LDPE ha un modulo di Young di 200 – 400 MPa ed una resistenza meccanica inferiore ai 10 MPa, l'HDPE ha un modulo di circa 1000 MPa ed una resistenza a snervamento fra i 20 e i 30 MPa. Un altro esempio è invece dato dal polipropilene, l'ultimo ad essere scoperto fra i materiali polimerici più comuni. Esso fu infatti sintetizzato nella sua forma cristallina soltanto negli anni '50 ma si conosceva già da prima nella sua forma amorfa. Quest'ultima però aveva proprietà meccaniche troppo basse per poter essere utilizzata, mentre invece la forma cristallina è uno dei polimeri più largamente utilizzati.

Le ragioni per cui i cristalli incrementano le proprietà meccaniche possono essere riassunte come segue:

1. Poiché nel cristallo le macromolecole sono allineate, è più facile che un carico applicato in direzione parallela alla direzione di orientazione si scarichi sui legami covalenti forti che non sui deboli legami intermolecolari
2. Poiché più macromolecole intervengono a formare un cristallo, i cristalli possono essere pensati come siti di reticolazione fisica: non si tratta di reticolazione chimica in quanto le diverse macromolecole che formano un cristallo non sono legate fra di loro da legami covalenti. Tuttavia la partecipazione di più macromolecole a formare una stessa lamina cristallina può essere vista come un legame intermolecolare abbastanza forte, anche a causa del fatto che i cristalli sono termodinamicamente stabili
3. Le porzioni amorfe, che hanno proprietà meccaniche più basse, sono vincolate a non deformarsi troppo essendo legate alle lamelle cristalline. L'interfaccia fra le porzioni amorfe e le lamelle

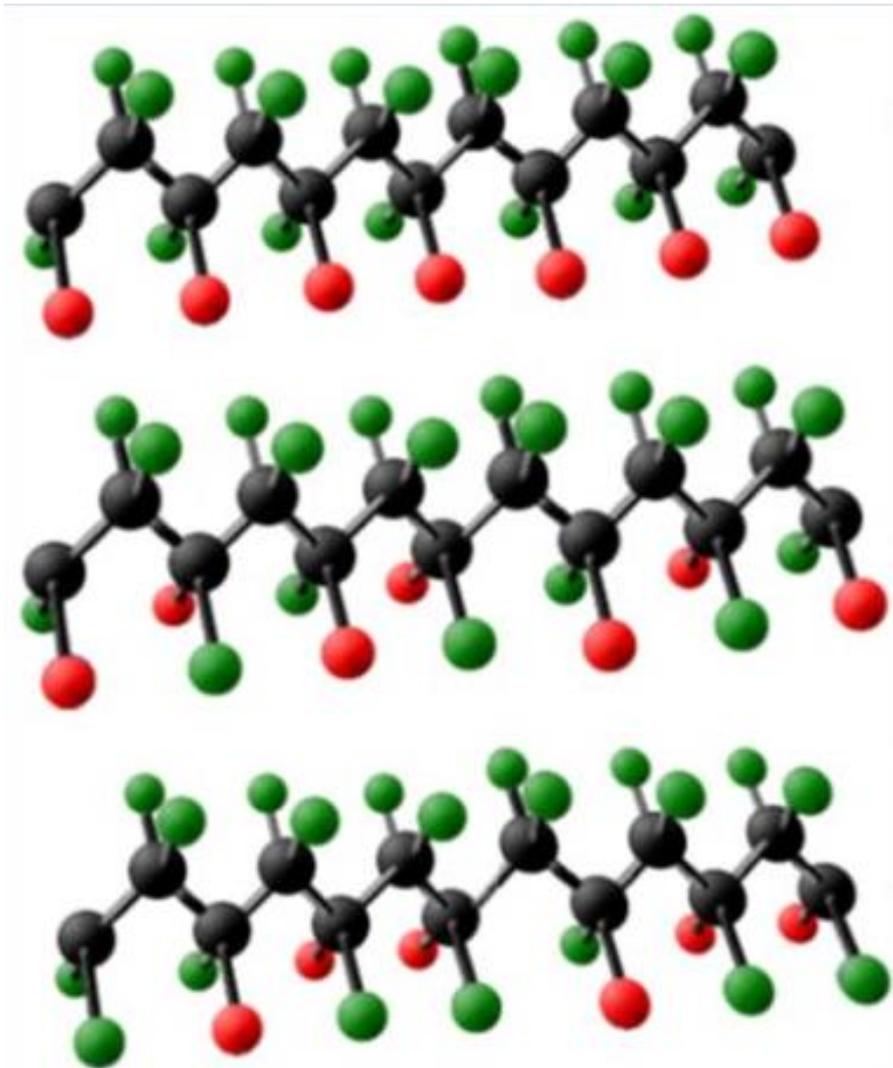
cristalline è di ottima qualità in quanto è costituita dalle stesse macromolecole che uscendo dalle lamelle cristalline entrano nelle porzioni amorfe.

È quindi chiaro che può essere conveniente avere a disposizione un materiale cristallino piuttosto che un materiale amorfo. Purtroppo però non tutti i materiali polimerici possono cristallizzare. Affinché si possa avere cristallizzazione devono essere rispettati alcuni requisiti. Il più importante di tutti è la regolarità: affinché un polimero possa cristallizzare è necessario che esso sia sintetizzato in modo sufficientemente regolare, cioè che non vi siano troppi errori.

In effetti, una molecola di polimero con grado di polimerizzazione di 1000 o 10000 viene costruito facendo avvenire appunto 1000 o 10000 reazioni chimiche. È praticamente impossibile in chimica organica fare avvenire questo numero di reazioni senza errori, infatti anche se l'incidenza fosse intorno a 1% comunque ci sarebbe un numero sensibile di errori. Gli errori possono essere di diverso tipo, ne vedremo alcuni.

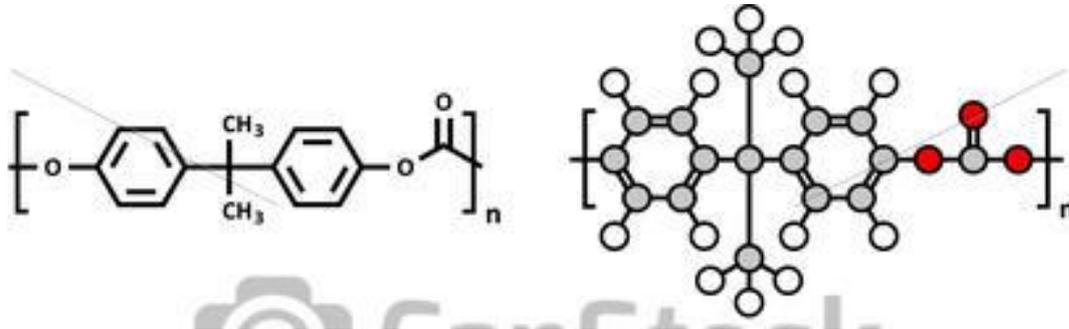
- Impurezze. Se si deve produrre un determinato polimero, i reagenti della reazione sono i monomeri che lo compongono. Se all'interno del reattore sono presenti composti diversi dal monomero questi possono dare luogo ad errori nella catena polimerica. Ad esempio, per la produzione di polipropilene nel reattore ci deve essere solo propilene, ma è possibile che ci possano essere piccole quantità di etilene come impurezze. Il risultato sarà un polipropilene che avrà alcune unità di etilene come errori in catena.
- Ramificazioni. Se la reazione di polimerizzazione procede troppo rapidamente o a temperature troppo elevate, è possibile che anziché svilupparsi un polimero lineare si possano avere delle ramificazioni più o meno lunghe. Questo è per esempio il caso del polietilene a bassa densità (LDPE) che viene prodotto con reazione ad alta temperatura e nella sua sintesi si possono formare facilmente ramificazioni più o meno lunghe. L'LDPE è infatti un polietilene non lineare che ha difficoltà a cristallizzare esattamente per questo motivo.
- Errori di concatenamento. Supponiamo che sia da sintetizzare un polimero vinilico. Per la sintesi, le unità monomeriche devono concatenarsi nel modo giusto cioè con concatenamento testa-coda. Sebbene sia sfavorito, in alcuni casi ci può essere un concatenamento testa-testa o coda-coda dando quindi luogo ad un errore.
- Errori di stereoisomeria. Ancora nel caso di polimeri vinilici, le unità monomeriche possono concatenarsi nei modi illustrati nella figura seguente. Il primo caso, con le unità che presentano il sostituente laterale tutte dalla stessa parte viene detto polimero isotattico. Questo tipo di polimero è sufficientemente ordinato e può cristallizzare. Il polipropilene scoperto negli anni 50 del 900 era infatti proprio un polipropilene isotattico. Anche il secondo tipo di polimero, con sostituenti laterali ordinatamente da una parte e dall'altra può cristallizzare. Viene detto sindiotattico. L'ultimo tipo invece non presenta alcun tipo di ordine: i sostituenti laterali sono

disposti casualmente da una parte o dall'altra della catena principale. Questo tipo di polimero viene detto atattico e non può cristallizzare. Si fa notare che nonostante ci possa essere rotazione di legame attorno ai legami covalenti singoli della catena principale, non è possibile trasformare un polimero atattico in uno isotattico o sindiotattico per sola rotazione di legame. Questa affermazione può essere compresa notando che i legami covalenti della catena principale sono inclinati a 109° l'uno rispetto all'altro per effetto della ibridazione sp^3 .



La regolarità è effettivamente il requisito più importante per avere cristallinità, nel senso che un polimero non regolare non cristallizza. È tuttavia possibile che anche polimeri regolari non cristallizzino. La mancata cristallizzazione di polimeri regolari è di solito imputabile a motivi cinetici: affinché un polimero cristallizzi è necessario che le catene possano muoversi per assumere la conformazione richiesta nelle lamelle cristalline. Se tale movimento risulta impedito, ad esempio per la temperatura troppo bassa in rapporto alla mobilità della catena principale della macromolecola, il polimero non cristallizza nonostante che lo possa fare dal punto di vista della regolarità. Tale condizione si verifica con molti polimeri di interesse pratico, che pur essendo regolari non cristallizzano. Un esempio può essere il policarbonato: la presenza di anelli

benzenici induce grande rigidità della catena polimerica e impedisce la cristallizzazione al punto tale che il policarbonato è solitamente un polimero totalmente amorfo.



La cristallizzazione peraltro può essere favorita dalla solidificazione sotto stiramento: se durante la solidificazione il fuso viene stirato, le catene vengono orientate nella direzione di stiramento e questo può dar luogo alla formazione di cristalli se il polimero è sufficientemente regolare. Tale condizione viene sfruttata a fini tecnologici, per esempio nel caso del poli-(etilen tereftalato) o PET. Il PET possiede un anello benzenico in catena principale che lo rende poco mobile. Come tale ha poca facilità a cristallizzare nonostante sia sintetizzato in maniera regolare. Nel processo di formatura delle bottiglie, però, il materiale viene stirato e orientato in senso assiale e circonferenziale rispetto alla direzione della bottiglia, facendo sì che il polimero possa cristallizzare. La formazione di cristalli molto piccoli produce un materiale comunque sufficientemente rigido e resistente da poter contenere liquidi sotto pressione (come le bevande addizionate di anidride carbonica) ma al tempo stesso trasparente come un polimero amorfo.

Controllo della cristallinità

Anche se è vero che la presenza di cristalli aumenta le proprietà meccaniche di un polimero, non sempre una cristallinità alta è desiderabile. In effetti, non tutte le proprietà meccaniche aumentano con la cristallinità: aumentano solo rigidità e resistenza. In particolare, quindi, un materiale molto cristallino diventa meno tenace e più fragile. Inoltre, un materiale che è molto cristallino avrà proprietà ottiche di trasparenza molto basse.

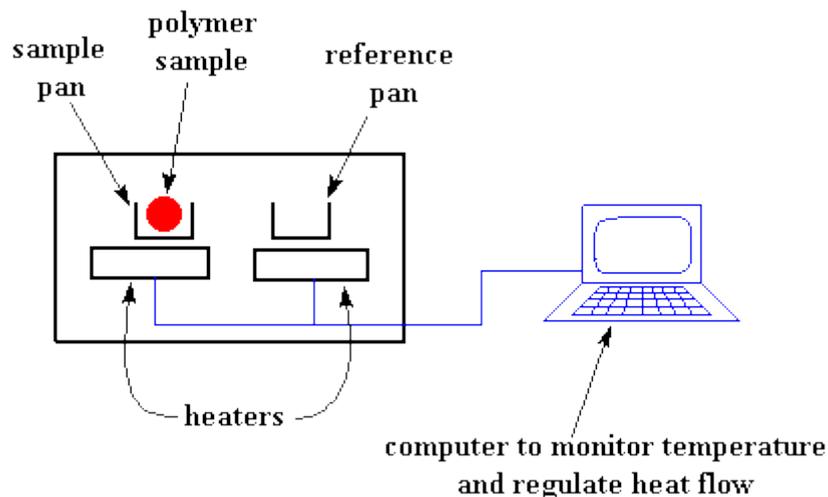
Per questi motivi è opportuno che il quantitativo di materiale cristallino, la cristallinità, possa essere predeterminato e controllato. Un modo per controllare la cristallinità è agire sulla cinetica di solidificazione: come anticipato precedentemente, se durante la solidificazione si raffredda il materiale molto velocemente non si dà il tempo alle catene di muoversi per formare i cristalli. Il materiale risultante quindi avrà una bassa cristallinità per motivi cinetici. Ciononostante, un materiale poco cristallino per motivi cinetici può evolvere nel tempo formando cristalli che cambiano le proprietà del materiale stesso e possono anche dar luogo a sforzi residui.

Per questi motivi è opportuno che la cristallinità del materiale di un prodotto finito sia controllata in maniera differente. Il modo più comune per il controllo della cristallinità è la copolimerizzazione, utilizzando un comonomero random che va ad alterare in maniera controllata la regolarità del polimero. Esempi di questo tipo si hanno con il polipropilene e con le resine acetaliche.

Misure di cristallinità

La fusione e solidificazione dei cristalli sono una vera e propria trasformazione termodinamica, caratterizzate da temperature caratteristiche e anche dal calore latente. Queste caratteristiche vengono sfruttate per la misura sia della temperatura di fusione che della cristallinità.

Il metodo di misura più utilizzato per la misura della cristallinità è la Calorimetria Differenziale a Scansione (o DSC dall'inglese Differential Scanning Calorimetry). L'esame consiste nell'imporre una velocità di riscaldamento prefissata (p. es 10°C/min o 20°C/min) ad un campione di materiale e nel misurare il calore necessario. In corrispondenza della fusione, che è una vera e propria trasformazione di fase, il polimero assorbirà il calore latente di fusione, quindi la misura del calore latente può essere utilizzata per stimare il quantitativo di materiale cristallino.



In particolare, la macchina che consente di fare la misura ha due piccoli contenitori (Fig. X): nel primo viene messo il campione di polimero nell'altro si mette un materiale di taratura o può essere lasciato vuoto. La macchina impone la stessa velocità di riscaldamento a entrambi i contenitori e misura la differenza di energia fornita come flusso di calore ai due contenitori.

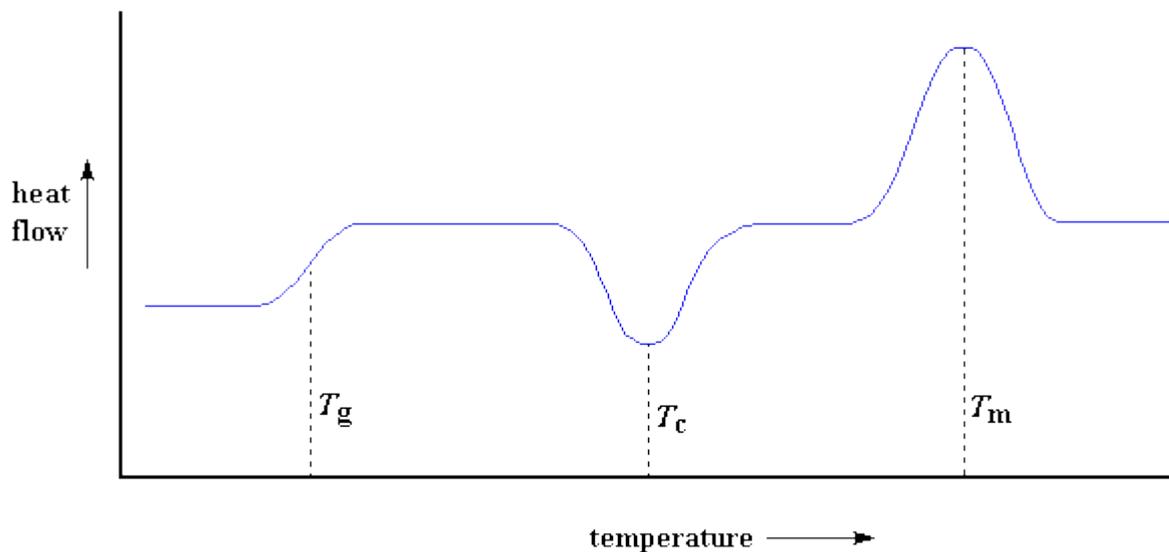
Poiché il processo di riscaldamento avviene a pressione costante abbiamo che, detta U l'energia interna, H l'entalpia, p la pressione e V il volume:

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = dU + pdV = dQ$$

in cui l'ultima uguaglianza è conseguenza del primo principio della Termodinamica. Ne deriva quindi che il calore assorbito dal sistema è uguale alla variazione di entalpia e quindi anche che il flusso termico è $\frac{dH}{dt}$ in cui t è il tempo. A questo punto, ricordando che la velocità di riscaldamento, che indicheremo con \dot{T} , è costante, abbiamo che il calore specifico a pressione costante c_p è dato da:

$$c_p = \frac{1}{M} \frac{dH}{\dot{T}}$$

in cui abbiamo indicato con M la massa del campione, che supponiamo nota. Dall'equazione precedente abbiamo che imponendo una velocità di riscaldamento costante e misurando la massa del campione ed il flusso di calore necessario per mantenere la velocità di riscaldamento si può misurare il calore specifico a pressione costante.



Il calore specifico a pressione costante può allora essere riportato in grafico in funzione della temperatura, come indicato in Fig. X. Quando viene raggiunta la temperatura di transizione di fase, nel nostro caso la fusione, il diagramma presenterà una cuspidi, cioè un aumento localizzato. Misurando l'area sotto questa cuspidi si otterrà:

$$\frac{H_c}{M} = \int_{cuspidi} c_p dT$$

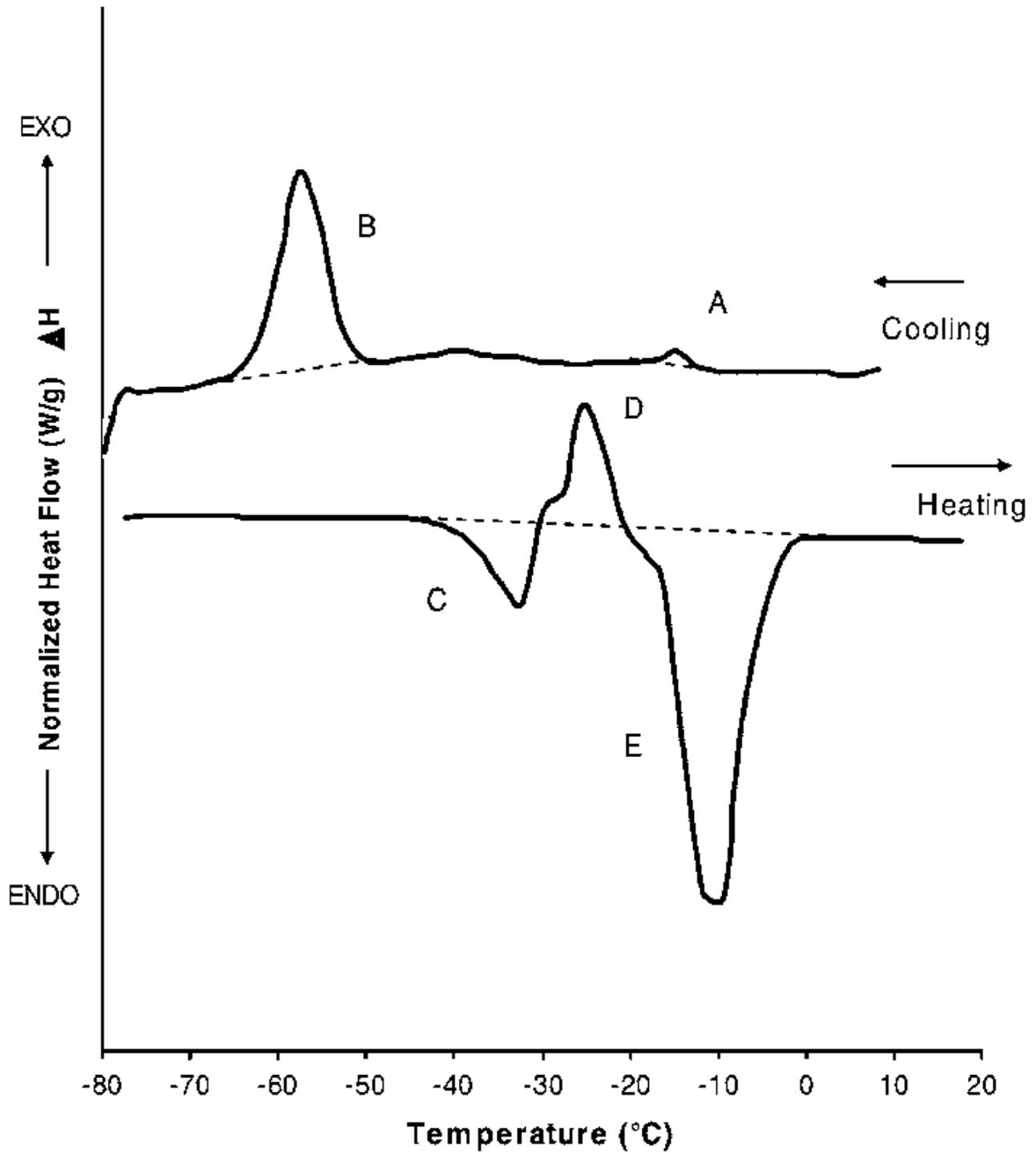
ovvero l'energia specifica necessaria per la fusione del campione. Dividendo tale energia per il calore latente di fusione $\lambda = H_c/M_c$, che è l'energia necessaria per far fondere l'unità di massa di un cristallo perfetto, avremo:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \frac{H_c}{M} = \frac{M_c}{M}$$

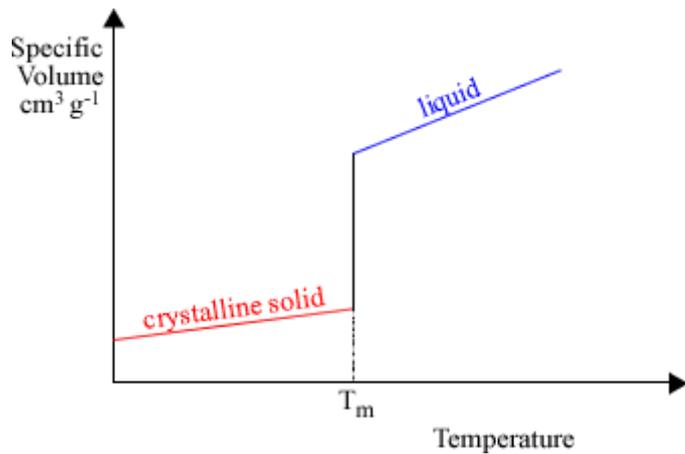
cioè il rapporto fra la massa della porzione cristallina e la massa totale del campione che è la cristallinità del campione.

La DSC quindi consente di visualizzare chiaramente la temperatura di fusione (appare come un picco nel termogramma) e di misurare la cristallinità. Oltre a queste misure, la DSC consente anche di misurare la cristallizzazione a freddo: supponiamo di avere un componente realizzato in un materiale plastico che può cristallizzare ma non lo riesce a fare, per esempio a causa di una velocità di raffreddamento troppo alta durante la realizzazione del componente stesso. Un campione di questo materiale può essere cristallizzato quando viene riscaldato durante la DSC: anche questa è una trasformazione di fase, solo che essendo una trasformazione esotermica, produrrà un picco verso il basso (la trasformazione sviluppa calore, non lo assorbe) anziché verso l'alto come la fusione. Questa trasformazione che viene visualizzata dalla DSC può quindi fornire informazioni sul processo di trasformazione, in particolare appunto sulla velocità di raffreddamento durante il processo. Il quantitativo di materiale che cristallizza a freddo può essere ricavato con modalità analoghe a quanto descritto per la cristallinità, si tratta cioè di fare l'integrale dell'area sottesa dalla cuspid.

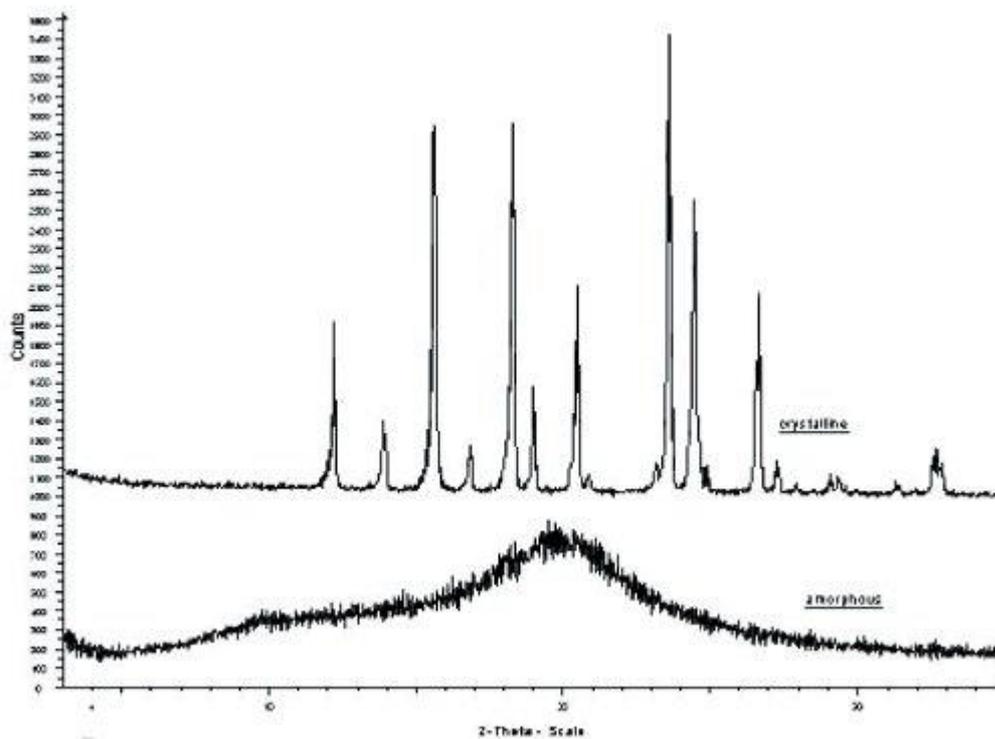
In molti analizzatori DSC si preferisce cambiare l'asse delle ordinate del termogramma riportando il flusso di calore in uscita dal campione anziché in ingresso. In questo caso, il picco di fusione appare come un picco verso il basso mentre quello di cristallizzazione appare verso l'alto. Solitamente, se questa è la convenzione che viene seguita, l'etichetta dell'asse delle ordinate è sostituita con la dicitura "exo" .



Esistono altri modi per misurare la temperatura di fusione. Uno di questi fa uso di misure dilatometriche, ovvero si va a misurare la densità o meglio il volume specifico in funzione della temperatura. In questo caso si sfrutta la differenza di densità tra il materiale allo stato fluido ed il materiale allo stato solido.



La cristallinità può anche essere misurata mediante misure di tipo diffrattometrico utilizzando raggi X. In questo caso, il principio di misura si basa sul fatto che nei cristalli polimerici le macromolecole sono localmente orientate e i raggi X mettono in evidenza le orientazioni molecolari.



Temperatura di transizione vetrosa

Misure di temperatura di transizione vetrosa

Caratterizzazione fisico-chimica