



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

**NUCLEAZIONE INDOTTA DA FIBRE IN COMPOSITI A
MATRICE SEMICRISTALLINA**

Relatore:

Prof. Dario Cavallo

Laureanda: Dorela Pashaj

Correlatore:

Prof. ssa Orietta Monticelli

Prof. Roberto Spotorno

Contenuti

Lista delle figure	i
Lista dei grafici	ii
Leggenda	iii
Abstract	iv
Bibliografia	v

I. INTRODUZIONE

1 Polimeri semicristallini.....	10-13
--	--------------

Morfologie di polimeri

- 1.1 Polimeri semicristallini**
- 1.2 Morfologia dei polimeri semicristallini**
- 1.3 Lo stato cristallino dei polimeri semicristallini**

2 Compositi rinforzati con fibre.....	14-17
--	--------------

Cos'è un materiale composito?

- 2.1 Fibre per compositi**
- 2.2 Compositi polimerici semicristallini rinforzati con fibre**

3 Cristallizzazione e nucleazione.....	18-24
---	--------------

Cristallizzazione

- 3.1 Il grado di cristallinità**
- 3.2 Sferuliti**
- 3.3 Meccanismi di cristallizzazione**

3.3.1	Cristallizzazione da soluzione	
3.3.2	Cristallizzazione dal fuso	
3.4	Fenomeno della nucleazione e accrescimento	
3.4.1	Nucleazione e accrescimento nella cristallizzazione	
3.4.2	Tempo di induzione	
4	Morfologia transcristallina.....	25-35
	Morfologia transcristallina (TC)	
4.1	Nucleazione all'interfaccia tra il fuso polimerico e il substrato	
4.1.1	Morfologia indotta dal substrato	
4.2	Transcristallinità in compositi polimerici semicristallini	
4.2.1	Struttura della transcristallinità	
4.2.2	Cinetica di formazione della transcristallinità	
4.2.3	Meccanismi di nucleazione e crescita dello strato transcristallino	
4.3	Condizioni di formazione della transcristallinità	
4.3.1	Parametri della fibra	
4.3.1.1	Natura della fibra	
4.3.1.2	Rugosità superficiale della fibra	
4.3.1.3	Conducibilità termica della fibra	
4.3.2	Parametri di lavorazione del composito	
4.3.2.1	Effetto della velocità e dei metodi di raffreddamento	
4.3.2.2	Effetto della temperatura di cristallizzazione	
4.3.2.3	Campo di sollecitazione intorno alle fibre	
4.3.3	Effetto del peso molecolare e del diametro delle fibre	
4.3.4	Altri fattori	

II. PARTE SPERIMENTALE

2.1 Materiale..... 37-42

2.2 Metodi..... 43-46

2.3 Preparazione dei campioni e trattamenti termici..... 47-50

III. RISULTATI E DISCUSSIONE..... 52-71

IV. CONCLUSIONE..... 73

Lista delle figure

I. Introduzione

1 Polimeri semicristallini.....	10-13
1.1 Singole catene polimeriche visualizzate al microscopio a forza atomica	
1.2 L'alternanza della zona cristallina con quella amorfa in una matrice polimerica (Modello micelle frangiate)	
1.3 Una sferulite di polimero cristallino e le sue parti	
1.4 Struttura gerarchica dei polimeri semicristallini	
2 Compositi rinforzati con fibre.....	14-17
2.1 Distribuzione globale di materiali compositi	
2.2 Diversi compositi in fibra utilizzati negli aerei	
2.3 Preparazione di un composito fibra-matrice	
2.4 Rappresentazione schematica del composito a singola fibra-polimero	
3 Cristallizzazione e nucleazione.....	18-24
3.1 Cristalli formati nella matrice polimerica del PP	
3.2 Sferulite osservata al microscopio ottico in luce polarizzata con polarizzatori incrociati	
3.3 a) Sviluppo schematico di una sferulite da un cristallo precursore catena ripiegata. b) Immagine EM di una sferulite come appare allo stadio	
3.4 Micrografia elettronica di un cristallo singolo di polietilene	
3.5 Le lamelle si formano durante la cristallizzazione dal fuso. La freccia mostra la direzione del gradiente di temperatura	
3.6 Dinamica del processo di cristallizzazione, nel caso della nucleazione primaria omogenea	

- 3.7 Definizione della velocità di nucleazione (I) e del tempo di induzione (ti)
3.8 a) Approccio della velocità di nucleazione e b) approccio del tempo di induzione

4 Morfologia transcristallina..... 25-35

- 4.1 Processo di nucleazione e crescita cristallina della transcristallinità in tempi diversi (T, = 150°C)
(a) 80 min, (b) 210 min, (c) 1440 min
- 4.2 I due tipi di morfologie superficiali di un polimero cristallizzato all'interfaccia substrato-fuso: a) sferulitiche, b) transcristalline
- 4.3 Strato TC in compositi di polipropilene isotattico rinforzato con fibre di lino
- 4.4 Illustrazione schematica dell'orientazione delle lamelle vicino alla superficie della fibra
- 4.5 a) fibra con maggiore rugosità e b) fibra con minore rugosità
- 4.6 Transcristallinità e morfologia sferulitica di compositi in fibra di vetro E/PP cristallizzati secondo varie procedure di raffreddamento dal fuso mantenuto per a 30 minuti 220°C
- 4.7 Velocità di crescita della regione transcristallina in funzione della temperatura
- 4.8 Microfotografie ottiche che mostrano la variazione della microstruttura interfacciale con il MFI del PP con fibre di vetro, cristallizzato per raffreddamento rapido dalla massa fusa tenuta a 220°C per 30 min
- 4.9 Microfotografie ottiche che mostrano la variazione della microstruttura interfacciale con il diametro della fibra per PP con fibre di vetro, cristallizzate dopo rapido raffreddamento dal fuso tenuto a 220°C per 30 min (MFI 15)

II. Parte Sperimentale..... 37-50

- 2.1.1.1 - Modello tridimensionale di polipropilene isotattico
- 2.1.1.2 - Polipropilene isotattico, sotto forma di pellet
- 2.1.2.1- Struttura tridimensionale del Kevlar
- 2.1.2.2- Fibra di vetro
- 2.1.2.3- a) Fibra di Kevlar e b) Fibra di Kevlar visto in microscopio Leica con un diametro ~ 18 micro

- 2.1.2.4- a) Fibra di Vetro e b) Fibra di vetro visto in microscopio Leica con un diametro ~32 micrometri
- 2.2.1.1 – Microscopio Leica: 1 - tubo verticale per fotografia; 2 - oculare; 3 - stativo; 4 - revolver porta obiettivi; 5 - tavolino portaoggetti; 6 - condensatore; 7 - manopole di messa a fuoco; 8 - sorgente di luce
- 2.2.1.2 – Fornetto (Parte complementare del microscopio Leica)
- 2.2.2.1 – Esempio di birifrangenza di cristalli di calcite
- 2.2.2.2 – Cristalli birifrangenti tra polarizzati incrociati
- 2.2.3.1 – Rappresentazione di "Croce Maltese"
- 2.3.1.1 – Materiali utilizzati durante l'esperimento a) piastra elettrica, b) vetrini rettangolari e c) vetro di copertura per microscopio
- 2.3.1.2 – Esempio schematico della preparazione del campione
- 2.3.2.1 Osservazione del campione al microscopio Leica

III. Risultati e Discussione..... 52-71

- 3.1.1 - Esempio di cinetica di nucleazione per iPP/Vetro ad una temperatura di cristallizzazione di 135°C per a) 12 sec b) 32 sec c) 41 sec (morfologia sferulitiche)
- 3.1.2 - Effetto della temperatura sulla cinetica di nucleazione di PP/Vetro, micrografie acquisite dopo 95 sec a: a) 129°C b) 133°C c) 137°C (morfologia sferulitiche)
- 3.1.3 - Esempio di cinetica di nucleazione per PP/Kevlar ad una temperatura di cristallizzazione di 129°C per a) 2 sec b) 10 sec c) 15 sec (morfologia transcristallina)
- 3.1.4 - Effetto della temperatura sulla cinetica di nucleazione di PP/Kevlar, micrografie acquisite dopo 72 sec a: a) 129°C b) 131°C c) 134°C (morfologia transcristallina)
- 3.1.5 – Effetto del tempo sul diametro del sferulite per una temperatura di 131°C e per tempi: a)12 sec, b) 21 sec e c) 45 sec per la PPH2
- 3.1.6 – Tempo di induzione su fibra di Kevlar per il campione PPH2 alla temperatura di 135 °C
- 3.1.7 – Tempo di induzione su fibra di Kevlar per il campione PPH4 alla temperatura di 135 °C
- 3.1.8 – Tempo di induzione in fibra di Kevlar per il campione PPH3 alla temperatura 135 °C
- 3.1.9 – Formazione dei cristalli sulla superficie della fibra di vetro per il campione PPH2 alla temperatura di 128 °C

3.1.10 – Formazione dei cristalli sulla superficie della fibra di vetro per il campione PPH4 alla temperatura di 128 °C

3.1.11 – Formazione dei cristalli sulla superficie della fibra di vetro per il campione PPH3 alla temperatura di 128 °C

Lista dei grafici

III. Risultati e Discussione..... 52-71

- 3.1.1 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a temperatura 131°C per il campione PPH2
- 3.1.2 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a tre diverse temperature, per il campione PPH2
- 3.1.3 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a temperatura 131°C per il campione PPH4
- 3.1.4 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a tre diverse temperature, per il campione PPH4
- 3.1.5 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a temperatura 131°C per il campione PPH3
- 3.1.6 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a tre diverse temperature, per il campione PPH3
- 3.1.7 – Velocità di crescita in funzione con temperatura per i tre campioni (PPH2, PPH4 E PPH3)
- 3.1.8 – Riproducibilità della misura del tempo di induzione in funzione della temperatura per PPH2
- 3.1.9 – Riproducibilità della misura del tempo di induzione in funzione della temperatura per PPH4
- 3.1.10 – Riproducibilità della misura del tempo di induzione in funzione con temperatura per PPH3
- 3.1.11 – Tempo di induzione in funzione con temperatura per i tre campioni PPH2, PPH4 e PPH3
- 3.1.12 – Densità di nuclei in funzione del tempo per il campione PPH2 per la temperatura di 128 °C
- 3.1.13 – Riproducibilità di velocità di nucleazione in funzione con temperatura per il campione PPH2
- 3.1.14 – Densità di nuclei in funzione del tempo per il campione PPH4 per la temperatura di 128 °C
- 3.1.15 – Riproducibilità di velocità di nucleazione in funzione con temperatura per il campione PPH4
- 3.1.16 – Densità di nuclei in funzione con tempo per il campione PPH3 per la temperatura di 128 °C
- 3.1.17 – Riproducibilità della velocità di nucleazione in funzione della temperatura per il campione PPH3
- 3.1.18 – Velocità di nucleazione in funzione della temperatura per il tre campioni presi in esame: PPH2, PPH4 e PPH3

Leggenda

HDT	Temperatura di distorsione termica
T _g	Temperatura di transizione vetrosa
T _m	Temperatura di fusione
Å	Unità di misura (Ångström)
TC	Transcristallinità
PP	Polipropilene
PE	Polietilene
GF	Fibra di vetro
MW	Massa molecolare
MFI	Indice di flusso di fusione
ΔG	Energia libera
PP	Polipropilene isotattico
PX	Unità di misura (Pixel)
POM	Microscopia ottica polarizzata
T _c	Temperatura di cristallizzazione

Abstract

Sulla base dell'argomento di tesi magistrale "Nucleazione indotta da fibre in compositi a matrice semicristallina", le tematiche che vengono affrontate in questo testo riguardano lo studio del processo di nucleazione di una matrice polimerica rinforzata con fibre.

I polimeri semicristallini, che hanno una struttura molecolare altamente ordinata, vengono rinforzati con fibre per formare compositi con migliori proprietà meccaniche. È ben noto che questi rinforzi possono causare cambiamenti nella morfologia e nella cristallinità delle regioni di interfaccia.

Il processo di cristallizzazione del polimero avviene all'interfaccia con le fibre, durante questo processo si formano i cristalli secondo due fasi successive: nucleazione e accrescimento. Il fenomeno della nucleazione aumenta il numero di cristalli presenti in un solido, mentre il fenomeno della crescita aumenta la dimensione di questi cristalli.

La presenza di numerosi nuclei all'interfaccia con la fibra impedirà l'estensione laterale dei cristalli e risulterà in uno strato cristallino colonnare, noto come transcristallinità o strato transcristallino (TC), di spessore limitato. La formazione di TC migliora le proprietà meccaniche quali la resistenza a trazione, ma non ha alcun effetto, o addirittura un effetto negativo, sulle proprietà di adesione interfacciale.

Numerosi fattori possono influenzare la formazione e la crescita del TC, tra cui i più importanti sono: tipo di matrice polimerica (coefficienti di espansione termica di fibra e matrice, parametri della fibra (natura, stabilità superficiale, conducibilità termica, trattamento della fibra, ecc.) e le condizioni di lavorazione (velocità di raffreddamento, temperatura, stress interfacciale, ecc.).

Abbiamo studiato l'effetto del peso molecolare sulla nucleazione indotta da fibra e in compositi dove abbiamo notato che la fibra di Kevlar aveva una morfologia transcristallina e quella di vetro una morfologia sferulitica. Durante l'analisi siamo arrivati alla conclusione che sia nel caso della fibra di vetro che in quello di Kevlar la velocità di nucleazione diminuisce con l'aumento del peso molecolare.

I. Introduzione

Che cosa sono i polimeri?

Il termine "polimero" deriva dal greco πολύς (polýs, che significa "molto") e μέρος (méros, che significa "parte") e fu coniato da J. Berzelius^[1].

È un fatto ben noto che le materie plastiche sono materiali essenziali utilizzati in diverse aree della nostra vita, da Berzelius [dei nostri vestiti ai prodotti in plastica che possiamo acquistare al supermercato.

La morfologia^[2] dei polimeri è molto diversa da quella delle molecole organiche allo stato solido, essi presentano contemporaneamente le caratteristiche dei solidi amorfi o e di quelli cristallini. In particolare, i termini cristallino e amorfo si riferiscono alle regioni regolari e disordinate presenti in una matrice polimerica solida.

1.1 Polimeri semicristallini

Alcuni dei polimeri più frequentemente utilizzati sono i cosiddetti materiali semicristallini, che sono generalmente plastiche rigide. I materiali semicristallini hanno una struttura molecolare altamente ordinata con punti di fusione netti. Non si ammorbidiscono gradualmente con un aumento di temperatura, invece, rimangono solidi fino a quando una data quantità di calore viene assorbita e poi rapidamente si trasformano in un liquido a bassa viscosità.

Hanno un'eccellente resistenza chimica. I polimeri semicristallini mostrano un sostanziale miglioramento della loro temperatura di deflessione termica (HDT) quando rinforzati e mantengono livelli utili di resistenza e rigidità ben oltre la loro temperatura di transizione vetrosa (Tg).

Alcune delle caratteristiche dei polimeri semicristallini sono: alta densità, opachi alla luce visibile, buona resistenza chimica, elevata resistenza alla fatica etc.

I polimeri semicristallini^[3] sono formati da lunghe catene lineari di atomi di carbonio; può possono anche presentare catene laterali. Al di sopra di una certa temperatura, queste catene diventano molto mobili per effetto dell'agitazione termica, il materiale è allo stato "fuso" e quando la temperatura diminuisce, le catene rimangono immobilizzate, formando arre cristalline denominate cristalliti, ma la cristallizzazione è sempre parziale.

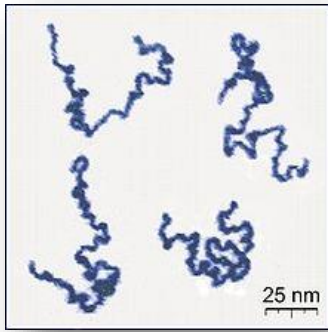


FIGURA 1.1 - Singole catene polimeriche visualizzate al microscopio a forza atomica

Con cristallizzazione parziale si intende che le regioni cristalline si alternano alle zone amorphe, generalmente la stessa molecola comprende parti cristalline e parti amorphe, in più sezioni successive, ciò porta ad una marcata irregolarità dei cristalli.

1.2 Morfologia dei polimeri semicristallini

La morfologia dei domini cristallini è stata inizialmente descritta con la teoria delle micelle frangiate sviluppata nel 1930. Questa teoria considera i polimeri allo stato solido formati da domini ordinati detti cristalliti immersi in una fase continua, detta matrice di polimero amorfo. Con il termine "cristalliti" sono indicati i domini cristallini formati da cristalli imperfetti per la natura e la complessità delle macromolecole.

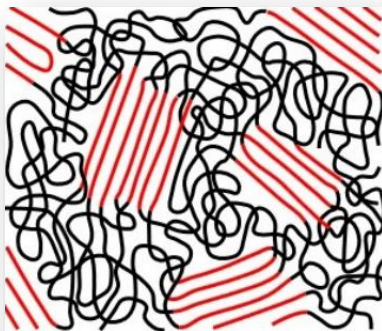


FIGURA 1.2 - L'alternanza della zona cristallina con quella amorfa in una matrice polimerica (Modello micelle frangiate)

Poiché le catene polimeriche sono più lunghe di 100\AA , si ipotizzò che le catene stesse si ripiegassero in avanti e indietro durante la cristallizzazione, questo ripiegamento sarebbe il miglior compromesso per formare strutture cristalline con elevata stabilità. Negli anni successivi si pensò ad un altro modello per indicare l'esistenza di difetti presenti nelle catene polimeriche che non sono in grado di mantenere la regolarità dei ripiegamenti. Infatti, una delle ragioni per cui la cristallinità nei polimeri raggiunge al

massimo valori del 60-65 % può essere attribuita a queste imperfezioni o difetti che riducono la possibilità dell'impacchettamento nella formazione delle lamelle.

La formazione dei cristalli avviene in vari nuclei e la crescita dei cristalli avviene in forma radiale. Gli sferuliti hanno una forma che è dipendente dalle condizioni di cristallizzazione e dal nucleo iniziale sono originate delle strutture a multistrato che formano delle fibrille lamellari. Le fibrille lamellari divergono, si distorcono e si ramificano dipartendosi dal nucleo. Sono conosciuti come semi cristallini poiché cristallizzano solo parzialmente dando una struttura mista caratterizzata da una temperatura di fusione T_m e una temperatura di transizione vetrosa T_g sempre molto più bassa della temperatura di fusione.

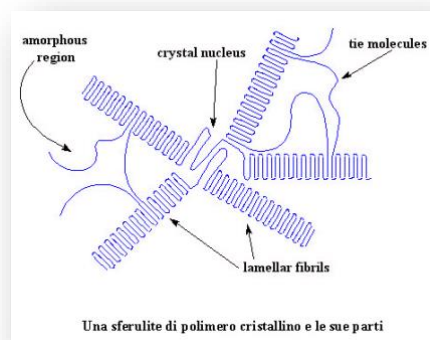


FIGURA 1.3 - Una sferulite di polimero cristallino e le sue parti

1.3 Lo stato cristallino dei polimeri semicristallini

Lo stato cristallino è caratterizzato da un ordine tridimensionale di almeno parte delle catene e indipendentemente dai dettagli della struttura, le molecole sono allineate parallelamente l'una all'altra, prendendo come principio generale che tutte le molecole che hanno una certa regolarità strutturale, possono cristallizzare in determinate condizioni di temperatura, pressione, tensione adottando forme completamente estese o una delle molte conformazioni elicoidali conosciute. Le condizioni ^[4] necessarie perché possa avvenire la cristallizzazione in un sistema polimerico sono la presenza di, una regolarità di costituzione, regolarità di configurazione e regolarità di conformazione.

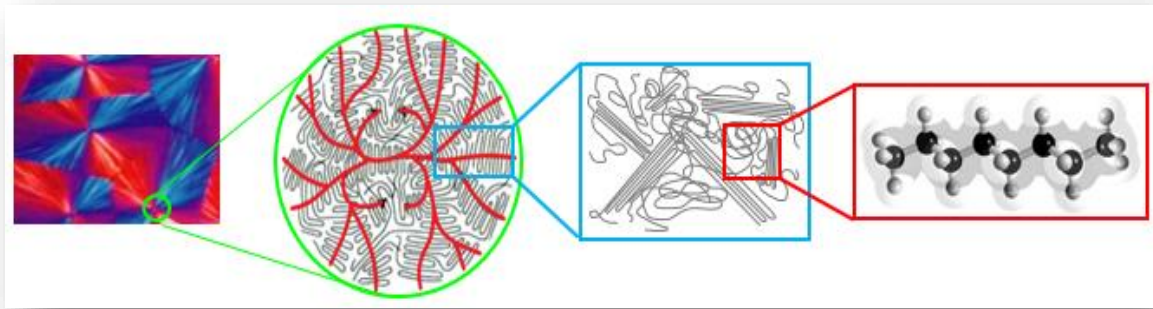


FIGURA 1.4 – Struttura gerarchica dei polimeri semicristallini

Cos'è un materiale composito?

I materiali compositi ^[5] sono una combinazione di due materiali con proprietà fisiche e chimiche diverse. Quando sono combinati, formano un materiale specializzato per svolgere una determinata funzione, ad esempio per essere più forti, più leggeri o resistenti ai fulmini. Possono anche migliorare la resistenza e la rigidità. La ragione del loro uso rispetto ai materiali convenzionali è che migliorano le proprietà del materiale di base e sono applicabili in molte situazioni. Un esempio tipico sono materiali che risultano meno costosi, più leggeri o più resistenti se correlati a materiali comuni.

Uno dei motivi principali per l'utilizzo di materiali compositi al posto dei materiali tradizionali per i componenti è il risparmio di peso. Mentre i compositi sono leggeri, possono anche essere più resistenti di altri materiali; ad esempio, la fibra di carbonio rinforzata può essere fino a cinque volte più resistente dell'acciaio (a parità di peso) e avendo però solo un quinto del peso, il che li rende più resistenti per scopi strutturali.

Un altro vantaggio dell'utilizzo di compositi rispetto ai tipi convenzionali di materiali è la loro resistenza termica e chimica, nonché le proprietà di isolamento elettrico. A differenza dei materiali tradizionali, i compositi possono avere molte proprietà che non si trovano spesso in un singolo materiale.

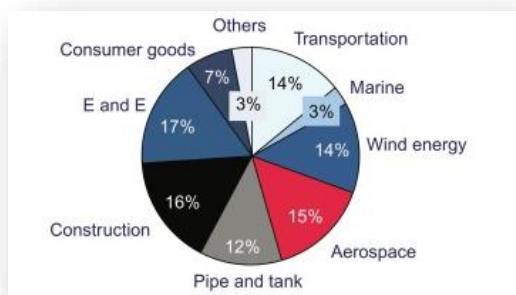


FIGURA 2.1 - Distribuzione globale di materiali compositi

2.1 Fibre per compositi ^[6]

Le proprietà strutturali dei materiali compositi derivano principalmente dal rinforzo della fibra. In un composito, la fibra, tenuta in posizione dalla resina della matrice, contribuisce alla resistenza alla trazione, migliorando le proprietà prestazionali, come resistenza e rigidità, riducendo al minimo il peso.

Le proprietà delle fibre sono determinate dal processo di produzione e dagli ingredienti e dalle sostanze chimiche di rivestimento utilizzate in tale processo.

Le fibre ad alte prestazioni utilizzate nei compositi avanzati includono la fibra di carbonio, fibra aramidica (conosciuta con i nomi commerciali Kevlar e Twaron), fibre di boro, fibra di polipropilene ad alte prestazioni, polietilene ad altissimo peso molecolare, fibre più recenti come i poli p-fenilene-2,6-benzobisossazolo e combinazioni ibride.

I compositi rinforzati con fibre, come le plastiche rinforzate con fibre, stanno trovando un uso crescente nella progettazione e produzione di prodotti finali per la commercializzazione.

Il motivo principale per la scelta dei materiali compositi per i componenti è il risparmio di peso per la loro relativa rigidità e resistenza.

Questi compositi di fibre possono essere utilizzati in vari settori quali:

- elettrico ed energetico: es. reti per la delimitazione e il confinamento di trasformatori, linee elettriche ad alta tensione, centrali e stazioni elettriche;
- industriale;
- dei trasporti (campo automobilistico, ferroviario, navale e aeroportuale, aerospaziale ecc.)
- civile e in special modo nel campo delle costruzioni (strutture in muratura, calcestruzzo armato).

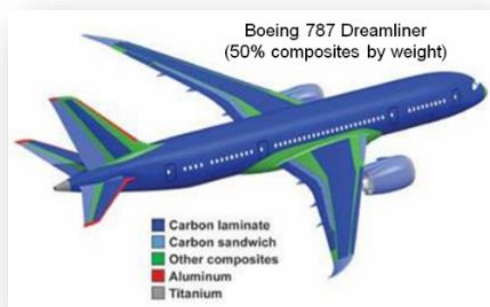


FIGURA 2.2 - Diversi compositi in fibra, utilizzati negli aerei

2.2 Compositi polimerici semicristallini rinforzati con fibre ^{[7][8]}

I polimeri semicristallini sono generalmente rinforzati con vari tipi di rinforzi organici o inorganici come le fibre, per formare compositi con proprietà meccaniche migliorate. È ben noto che questi rinforzi possono provocare cambiamenti nella morfologia e nella cristallinità delle regioni di interfase. Alcuni dei substrati, in particolare le fibre, possono agire come agenti nucleanti eterogenei e causare la formazione di nuclei lungo l'interfaccia con densità di nucleazione tipicamente elevata.

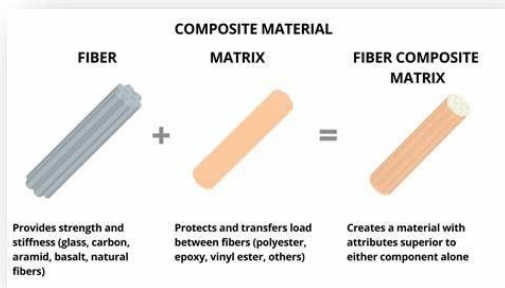
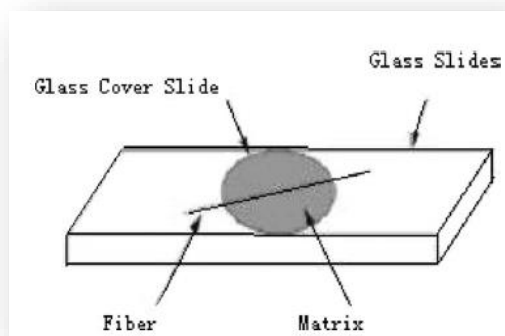


FIGURA 2.3 - Preparazione di un composito fibra-matrice

I compositi a singola fibra-polimero sono spesso utilizzati per la ricerca sulla transcristallinità (TC), ovvero una o più fibre sono incorporate in un sottile film polimerico per preparare un composito modello. I campioni vengono riscaldati in modo che la matrice si fonda ma le fibre no, quindi i campioni vengono raffreddati alla temperatura di cristallizzazione per la cristallizzazione isoterma o non isoterma.

FIGURA 2.4 - Rappresentazione schematica del composito a singola fibra-polimero



I compositi polimerici rinforzati con fibre offrono un numero di potenziali vantaggi, quali alto modulo e forza specifica, rispetto ai materiali tradizionali. Ciò si riflette nel loro crescente utilizzo nelle aree in cui sono necessarie strutture leggere e resistenti, ad es. l'aerospaziale e industrie automobilistiche. Il predominio precedente delle resine termoindurenti come materiale di matrice è attualmente sfidato dai termoplastici per una serie di motivi, tra cui la loro maggiore tenacità alla frattura e la durata illimitata. Tuttavia, il vantaggio più importante dei materiali termoplastici potrebbe risiedere nel loro potenziale per una produzione di massa rapida ed economica di armature composite. Questo maggiore utilizzo di materiali termoplastici ha determinato la necessità di una migliore comprensione delle tecniche di lavorazione utilizzate per fabbricare questi materiali.

Un problema critico nella lavorazione di compositi termoplastici semicristallini è la microstruttura o la morfologia del materiale della matrice. Caratteristiche morfologiche come grado di cristallinità, dimensioni della sferulite, lo spessore delle lamelle e l'orientazione dei cristalliti hanno un profondo effetto sulle proprietà finali della matrice polimerica, e quindi del composito. Queste caratteristiche

sono, a loro volta, influenzate dalla variazione nelle condizioni di lavorazione. Nei compositi questa situazione è ulteriormente complicata dall'effetto delle fibre di rinforzo sulla morfologia della matrice. È ben noto che l'incorporazione di fibre ad alto modulo nelle matrici termoplastiche porta a un significativo miglioramento delle proprietà ingegneristiche come rigidità, resistenza alla trazione e temperatura di distorsione termica.

Cristallizzazione ^[9]

La cristallizzazione dei polimeri è un processo associato all'allineamento parziale delle loro catene molecolari. Queste catene si ripiegano insieme e formano regioni ordinate chiamate lamelle, che compongono strutture sferoidali più grandi chiamate sferuliti.

La cristallizzazione influenza le proprietà ottiche, meccaniche, termiche e chimiche del polimero. Il grado di cristallinità è stimato con diversi metodi analitici ed è tipicamente compreso tra il 10 e l'80%, i polimeri cristallizzati sono quindi detti "semicristallini". Le proprietà dei polimeri semicristallini sono determinate non solo dal grado di cristallinità, ma anche dalla dimensione e dall'orientamento delle catene molecolari.

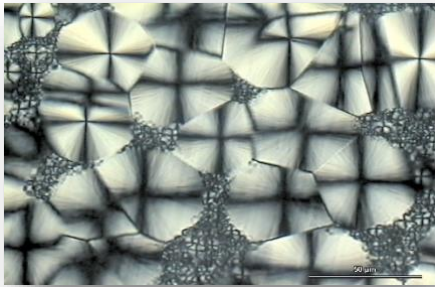


FIGURA 3.1 - Cristalli formati nella matrice polimerica del PP

3.1 Il grado di cristallinità ^[10]

Il grado di cristallinità di un materiale (solitamente indicato con " χ ") è una grandezza che indica la percentuale di materiale che si trova allo stato cristallino rispetto alla quantità totale. In generale il grado di cristallinità varia da 0 (per materiale completamente amorfo) a 1 (per materiale completamente cristallino). Il materiale che presenta i valori del grado di cristallinità compresi tra 0 e 1 è detto semicristallino.

La frazione delle molecole ordinate nel polimero è caratterizzata dal grado di cristallinità, che tipicamente varia tra il 10% e l'80%. Valori più elevati si trovano solo in materiali con molecole piccole, solitamente fragili, o in campioni conservati per lungo tempo a temperature appena al di sotto del punto di fusione. Quest'ultima procedura è costosa e si applica solo in casi particolari.

Il valore del grado di cristallinità dipende sia dalla natura chimica del materiale sia dal modo in cui viene prodotto, lavorato e utilizzato. La maggior parte dei metodi di valutazione del grado di cristallinità presuppone una miscela di aree cristalline perfette e totalmente disordinate; le aree di transizione dovrebbero ammontare a diversi punti percentuali. Questi metodi includono la misurazione della densità, la calorimetria a scansione differenziale, la diffrazione di raggi X, la spettroscopia infrarossa e la risonanza magnetica nucleare. Il valore misurato dipende dal metodo utilizzato, che viene quindi menzionato insieme al grado di cristallinità. Oltre ai metodi integrali di cui sopra, la distribuzione delle regioni cristalline e amorfe può essere visualizzata con tecniche microscopiche, come la microscopia in luce polarizzata e la microscopia elettronica a trasmissione.

Un elevato grado di cristallinità determina un maggiore impaccamento delle catene con conseguente aumento della densità, rigidità, durezza, resistenza all'attrito, all'usura, all'aggressione ambientale e al creep, cioè ad una lenta e progressiva deformazione del materiale.

In generale, il grado di cristallinità:

- è molto elevato nei polimeri a struttura lineare non ramificata
- diminuisce drasticamente per i monomeri fortemente asimmetrici, fortemente ramificati

Come abbiamo detto il grado di cristallinità è definito come la percentuale in peso della sostanza allo stato cristallino rispetto al peso totale, esso dipende da:

- struttura delle molecole componenti;
- storia meccanica e termica della sostanza.

3.2 Sferuliti

Durante la solidificazione del polimero fuso si forma il primo germe di lamella e se osserviamo questo campione in fase di cristallizzazione con microscopio ottico luce polarizzata, si osservano comunemente oggetti sferici, che crescono fino a urtare tra di loro. Questi sono chiamati sferuliti, comunemente presenti nei polimeri cristallizzati allo stato fuso e le cui dimensioni possono variare tra 0,1 e 100 μm , a seconda della densità di nucleazione.

Un esempio di morfologia sferulitica osservata al microscopio ottico attraverso polarizzatori incrociati (cioè orientati di 90° tra loro) è riportato in figura 3.2.

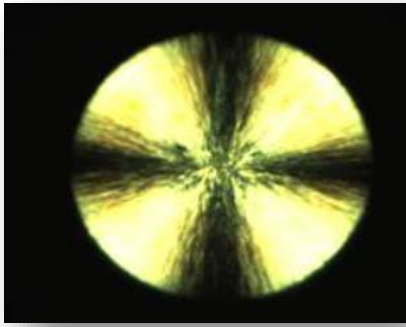


FIGURA 3.2 - Sferulite osservata al microscopio ottico in luce polarizzata con polarizzatori incrociati

Si può notare che la sferulite presenta una croce di estinzione, comunemente chiamata croce maltese e prodotta dalla birifrangenza dei cristalli polimerici a catena ripiegata. Le regioni scure corrispondono a un'orientazione parallela dell'asse principale delle lamelle a catena ripiegata rispetto all'asse del polarizzatore o dell'analizzatore, mentre nelle regioni chiare gli assi ottici hanno un'orientazione diversa, consentendo la trasmissione della luce attraverso l'analizzatore.

Uno dei meccanismi attraverso i quali i cristalli lamellari anisotropi possono riuscire a riempire isotropicamente lo spazio in sferuliti di dimensioni micrometriche può essere osservato mediante microfotografie al microscopio elettronico. In figura 3.3 è mostrato questo meccanismo: il corpo centrale di una sferulite è sostanzialmente disomogeneo, essendo costituito da un aggregato di strati a forma di fascio (A,B); man mano che la crescita procede, vengono creati più strati e le lamelle si sviluppano su entrambi i lati di un piano di riferimento centrale (C); per mantenere la superficie crescente della sferulite piena di strati, le lamelle si aprono progressivamente a ventaglio e si allontanano dal piano per ramificazione e allargamento (D); la ripetuta diramazione, aiutata da lamelle intrinsecamente curve, porta infine alla caratteristica forma sferica (E), come mostrato in figura 3.3.

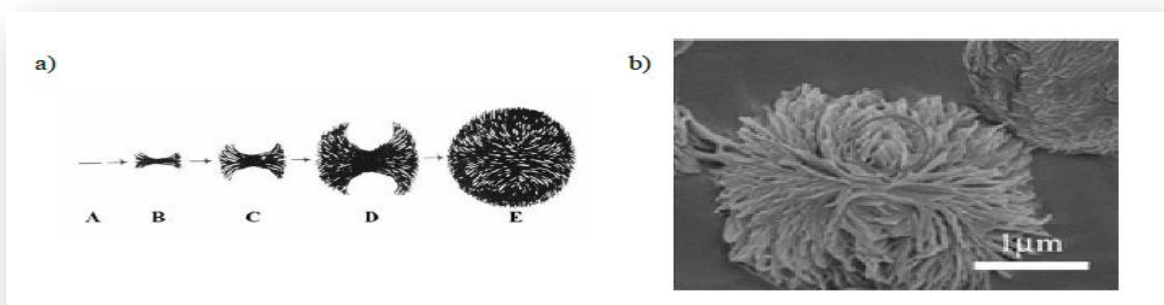


FIGURA 3.3 - a) Sviluppo schematico di una sferulite da un cristallo precursore catena ripiegata. b) Immagine EM di una sferulite come appare allo stadio E

3.3 Meccanismi di cristallizzazione ^[11]

Con riferimento alle caratteristiche delle sostanze da trattare nonché agli obiettivi che ci si propone di conseguire, si possono distinguere due tipologie fondamentali di cristallizzazione: cristallizzazione da soluzione e cristallizzazione da fuso, di cui esponiamo qui di seguito le caratteristiche.

3.3.1 Cristallizzazione da soluzione

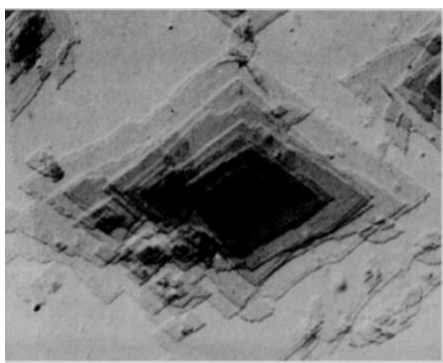


FIGURA 3.4 – Micrografia elettronica di un cristallo singolo di polietilene ^[4]

I polimeri sono cristallizzati da una soluzione per raffreddamento o per evaporazione del solvente. Questo processo dipende dal grado di diluizione: nelle soluzioni diluite, le catene molecolari non hanno alcuna connessione tra loro ed esistono come bobine polimeriche separate nella soluzione. L'aumento di concentrazione che può avvenire per evaporazione del solvente, induce interazione tra catene molecolari ed una possibile cristallizzazione come nella cristallizzazione dal fuso. La cristallizzazione dalla soluzione può portare al più alto grado di cristallinità del polimero. Ad esempio, il polietilene altamente lineare può formare cristalli singoli simili a piastrine con uno spessore dell'ordine di 10-20 nm quando cristallizzato da una soluzione diluita. La forma del cristallo può essere più complessa per altri polimeri, comprese piramidi cave, spirali e strutture dendritiche multistrato. Un processo molto diverso è la precipitazione; utilizza un solvente che dissolve i singoli monomeri ma non il polimero risultante. Raggiunto un certo grado di polimerizzazione, dalla soluzione precipita il prodotto polimerizzato e parzialmente cristallizzato. La velocità di cristallizzazione può essere monitorata con una tecnica che misuri selettivamente la frazione disciolta, come la risonanza magnetica nucleare.

3.3.2 Cristallizzazione dal fuso

I polimeri sono composti da lunghe catene molecolari che formano spire irregolari e aggrovigliate nella massa fusa. Alcuni polimeri mantengono una tale struttura disordinata dopo il raffreddamento e si convertono facilmente in solidi amorfi. In altri polimeri, le catene si riorganizzano durante il

raffreddamento e formano regioni parzialmente ordinate con una dimensione tipica dell'ordine di 1 micrometro. Sebbene sarebbe energeticamente favorevole per le catene polimeriche allinearsi parallelamente, tale allineamento è ostacolato dagli entanglements. Pertanto, all'interno delle regioni ordinate, le catene polimeriche sono sia allineate che piegate. Tali regioni non sono quindi né cristalline né amorphe e sono classificate come semicristalline.

Durante questo processo si formano i cristalli in due stadi successivi:

- **Nucleazione**
- **Accrescimento**

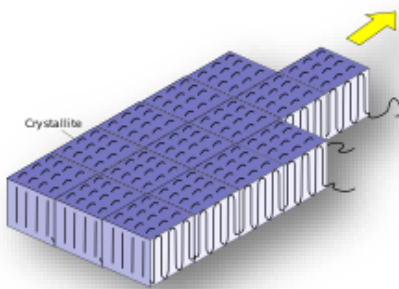


FIGURA 3.5 - Le lamelle si formano durante la cristallizzazione dal fuso. La freccia mostra la direzione del gradiente di temperatura.

3.4 Fenomeno della nucleazione e accrescimento ^[12]

Il fenomeno della nucleazione, assieme all'accrescimento, è uno dei meccanismi attraverso cui può avvenire una transizione di fase (ad esempio cristallizzazione, ebollizione o condensazione).

A prescindere dalla specifica transizione di fase, il termine nucleo si riferisce ad una piccolissima porzione di materia in cui ha inizio il cambiamento di fase; una volta che il nucleo si è formato, si accresce e il processo può continuare finché la transizione di fase non è avvenuta completamente.

3.4.1 Nucleazione e accrescimento nella cristallizzazione

Sappiamo che la cristallizzazione è il passaggio dallo stato liquido a quello solido cristallino.

I solidi cristallini sono in genere costituiti da più cristalli, che si formano durante il processo di cristallizzazione. Il fenomeno della nucleazione aumenta il numero dei cristalli presenti in un solido, mentre il fenomeno dell'accrescimento aumenta le dimensioni di questi cristalli. Se la velocità di nucleazione è molto elevata rispetto alla velocità di accrescimento, allora il solido presenterà una struttura microcristallina, mentre se la velocità di accrescimento è molto elevata rispetto alla velocità di nucleazione, il solido presenterà una struttura più vicina a quella di solido monocristallino.

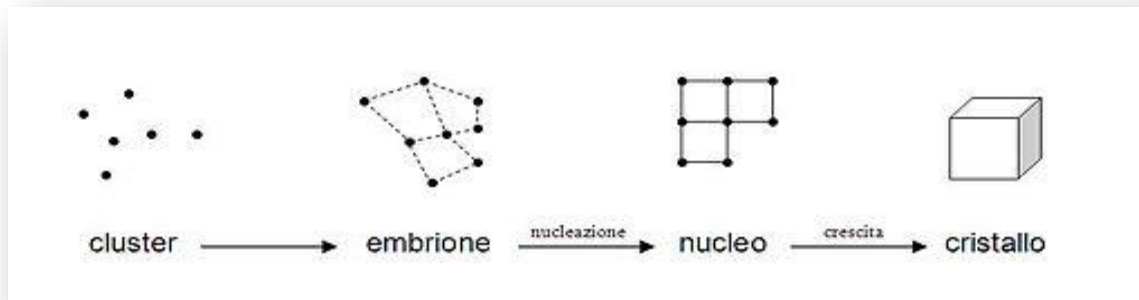


FIGURA 3.6 - Dinamica del processo di cristallizzazione, nel caso della nucleazione primaria omogenea.

La nucleazione ha luogo in corrispondenza di un centro di nucleazione, che è una particella (o corpo estraneo o impurità) in una soluzione satura o soprassatura, che tramite il meccanismo della catalisi eterogenea attiva legami deboli all'interfaccia con le macromolecole in soluzione, promuovendo la reazione di cristallizzazione tramite la formazione del germe cristallino, che dà luogo a catena o allo sviluppo del cristallo.

Come abbiamo detto la nucleazione è il primo passo del processo di formazione di una nuova fase termodinamica o di una nuova struttura attraverso l'auto-organizzazione. Ci sono due tipi di nucleazione; sono **nucleazione omogenea** [13] e **nucleazione eterogenea**. Si differenziano l'una dall'altra in base alla posizione in cui si forma il nucleo.

La nucleazione omogenea è il processo di nucleazione che si svolge lontano dalla superficie del sistema. È un processo più lento rispetto alla nucleazione di tipo eterogeneo. Pertanto, questo è meno comune.

Di solito, la nucleazione rallenta in modo esponenziale con l'aumentare della barriera di energia libera. Inoltre, questa barriera energetica deriva dalla penalizzazione energetica nel formare la superficie del nucleo in crescita. Inoltre, nella nucleazione omogenea, poiché questo processo si verifica lontano dalla superficie, il nucleo assomiglia a una sfera che ha una superficie pari a $4\pi r^2$. E la crescita del nucleo avviene intorno alla sfera.

Invece **la nucleazione eterogenea** è il processo di nucleazione che avviene sulla superficie del sistema o di eterogeneità presenti in esso. È più veloce della nucleazione di tipo omogeneo.

A differenza della nucleazione omogenea, questo tipo di nucleazione si verifica facilmente.

Nella nucleazione eterogenea, poiché si verifica in superficie, la barriera di energia libera per la nucleazione è bassa. L'area superficiale del nucleo che è in contatto con il fluido circostante è inferiore

rispetto al caso della nucleazione omogenea. Quindi, questo riduce la barriera di energia libera e, quindi, il processo di nucleazione accelera in modo esponenziale.

3.4.2 Tempo di induzione ^[14]

Tempo di induzione (t_i), teoricamente è definito come il tempo necessario per la formazione di un nucleo di dimensioni super-critiche.

Le curve schematiche di figura 3.7 mostrano che esiste una relazione inversa tra il tempo di induzione (t_i) e la velocità di nucleazione (I): ad alto sottoraffreddamento (curva (a)) si riscontrano velocità di nucleazione elevate e brevi i tempi di induzione, mentre a basso sotto raffreddamento (curva (b)) il tempo di induzione può essere molto lungo poiché la velocità di nucleazione è lenta.

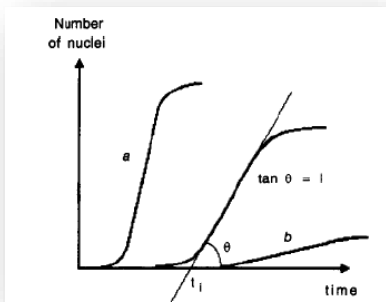


FIGURA 3.7- Definizione della velocità di nucleazione (I) e del tempo di induzione (t_i)

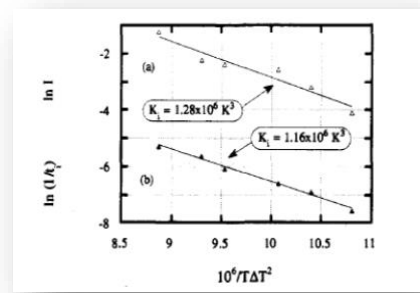


FIGURA 3.8 - a) Approccio della velocità di nucleazione e b) approccio del tempo di induzione

4

Morfologia transcristallina

Morfologia transcristallina (TC)

Da quando Jenckel ^[15] ha descritto la morfologia transcristallina (TC) per la prima volta nel 1952, sempre più ricercatori si sono uniti alle indagini sulla TC. Sono stati compiuti molti sforzi per studiare la TC nei compositi contenenti varie matrici e fibre in diverse condizioni di cristallizzazione. Tuttavia, la TC non è stata ancora completamente compresa; i meccanismi di formazione e crescita del TC non sono ancora chiari e il suo effetto sulle proprietà dei compositi e delle loro interfacce rimane controverso. Inoltre, molti fattori, come la temperatura di cristallizzazione, la velocità di raffreddamento, la topografia delle fibre, ecc., daranno un'influenza distinta sul TC.

4.1 Nucleazione all'interfaccia tra il fuso polimerico e il substrato

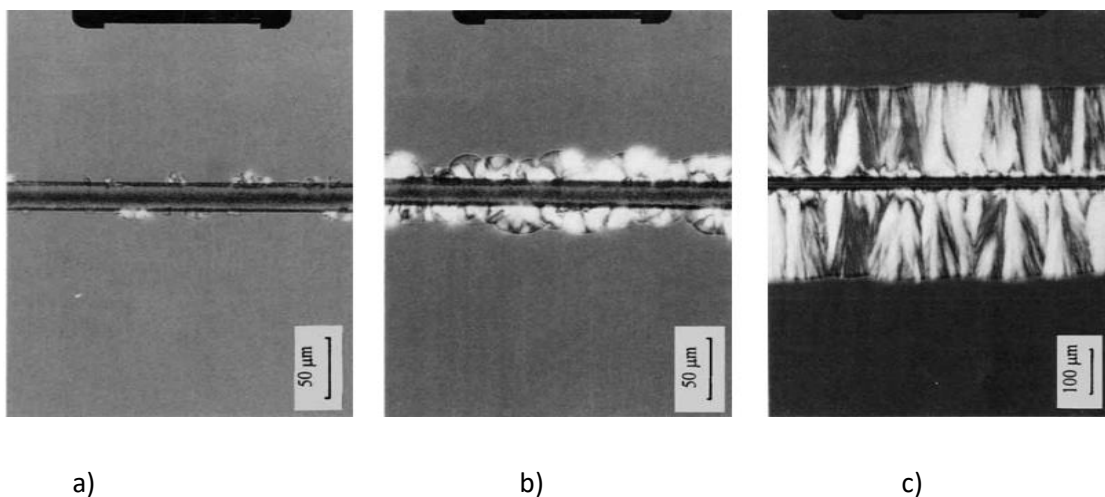


FIGURA 4.1 - Processo di nucleazione e crescita cristallina della transcristallinità in tempi diversi ($T_c = 150^\circ\text{C}$) (a) 80 min, (b) 210 min, (c) 1440 min ^[16]

Considerando la cristallizzazione del polimero all'interfaccia con diverse fibre, le condizioni necessarie e sufficienti per una efficiente nucleazione eterogenea non sono facili da definire. Hanno scoperto che

la cristallinità del substrato è una condizione necessaria ma non sufficiente affinché un substrato sia un forte agente nucleante, perché non c'erano esempi di substrati amorfi che inducono un'elevata densità di nucleazione e, d'altra parte, ci sono sia nucleazione attiva e substrati cristallini inattivi. Inoltre, hanno suggerito che l'energia superficiale di un substrato non determina la sua capacità nucleante. Infatti, alcuni polimeri a bassa energia superficiale sono in grado di indurre la nucleazione di un polimero che cristallizza alla loro interfaccia, in modo ancora più efficiente rispetto ai materiali ad alta energia superficiale, nonostante il fatto che la teoria della nucleazione suggerisca che con un'elevata energia libera di superficie è più probabile che il substrato induca una cristallizzazione eterogenea.

In un'altra indagine, hanno suggerito che il fattore più importante che influenza la capacità nucleante di un particolare composto è la sua struttura chimica, ma le conclusioni valide per un certo polimero non sono necessariamente valide per altri polimeri.

4.1.1 Morfologia indotta dal substrato^[17]

Durante le cristallizzazioni isoterme a diverse temperature si possono distinguere due tipi di morfologie del polimero cristallizzante che si sviluppa a contatto con il substrato: sferulitiche (figura 4.2 (a)) e transcristalline (figura 4.2 (b)) dove quest'ultima morfologia è dovuta all'elevata densità di nuclei all'interfaccia, che ostacola lo sviluppo laterale delle sferuliti, per cui la crescita dei cristalli può procedere solo perpendicolarmente alla superficie del substrato, formando una regione di crescita colonnare che si estende verso la matrice. Sebbene anche uno strato transcristallino sia essenzialmente di natura sferulitica, il termine “morfologia superficiale sferulitica” verrà utilizzato per riferirsi alla situazione in cui le sferuliti nucleate sul substrato sono isolate e ben distinguibili l'una dall'altra.

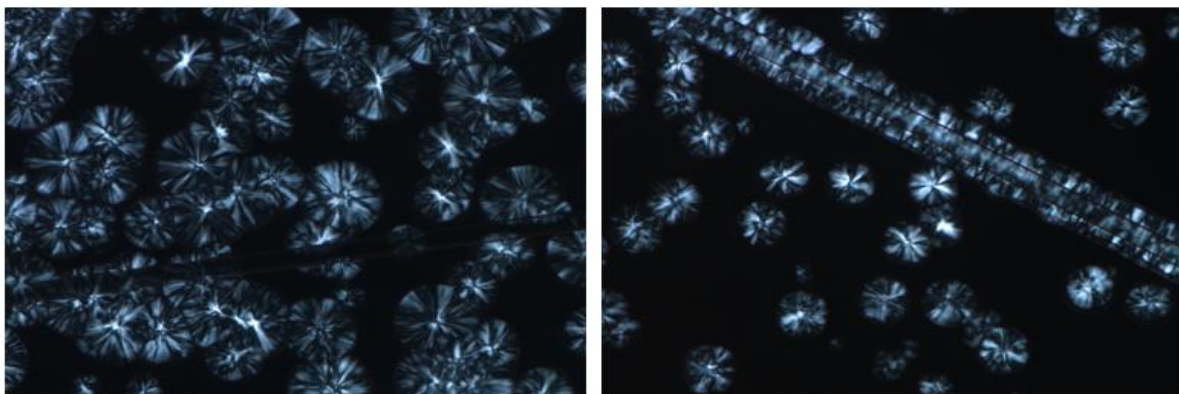


FIGURA 4.2 - I due tipi di morfologie superficiali di un polimero cristallizzato all'interfaccia substrato-fuso: a) sferulitiche, b) transcristalline

Aumentando la temperatura di cristallizzazione, è stato osservato che la morfologia della superficie cambia da transcristallina a sferulitica e a temperature intermedie si osservano morfologie superficiali miste (transcristalline più sferulitiche). Questo fenomeno è dovuto ad un aumento di ΔG^* per nucleazione eterogenea quando ΔT diminuisce.

La morfologia transcristallina è ben sviluppata quando la temperatura di cristallizzazione è scelta in un certo intervallo di temperature. A temperature superiori a questo intervallo, la ridotta densità dei siti di nucleazione sul substrato impedirà la formazione di transcristallinità. D'altra parte, a temperature inferiori all'intervallo ottimale un gran numero di sferuliti nuclea anche nella massa del polimero cristallizzante, quindi il volume si riempie rapidamente e la morfologia transcristallina non è ben sviluppata.

4.2 Transcristallinità in compositi polimerici semicristallini

Abbiamo detto che i polimeri semicristallini sono generalmente rinforzati con vari tipi di rinforzi organici o inorganici come le fibre per formare compositi con proprietà meccaniche migliorate. È ben noto che questi rinforzi possono provocare cambiamenti nella morfologia e nella cristallinità delle regioni di interfase. Alcuni dei substrati, in particolare le fibre, possono agire come agenti nucleanti eterogenei e cristallizzare i nuclei lungo l'interfaccia con densità di nuclei elevata.

Questi nuclei ostacoleranno l'estensione laterale dei cristalli e forzeranno la crescita in una direzione, vale a dire perpendicolarmente alle superfici delle fibre e si tradurranno in uno strato cristallino colonnare, noto come transcristallinità o strati transcristallini, con spessore limitato. La figura 4.3 mostra un tipico strato TC in compositi di polipropilene isotattico rinforzato con fibre di lino.

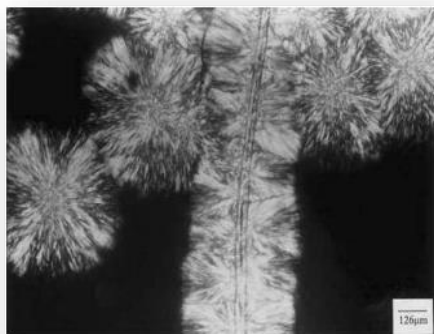


FIGURA 4.3 - Strato TC in compositi di polipropilene isotattico rinforzato con fibre di lino

È chiaro che la crescita del TC procede perpendicolarmente alla fibra fino a quando il fronte di crescita urta con le sferuliti nucleate nella massa. A causa della sua anisotropia, la formazione di TC ha un'influenza significativa sulle prestazioni delle interfacce fibra/polimero e quindi influisce notevolmente sulle proprietà meccaniche dei compositi.

4.2.1 Struttura della transcristallinità

Alcuni ricercatori hanno scoperto che gli strati TC sono spesso composti da due regioni. Kitayama ^[18] e collaboratori hanno studiato la TC nei compositi PP rinforzati con fibre e hanno scoperto che in una regione vicina (<300 nm) alle fibre, gli assi c dei reticoli cristallini erano orientati lungo la direzione longitudinale della fibra. Nell'altra regione, poco distante (>300 nm) dalla fibra, una struttura orientata composta dalle lamelle madri (i cui assi c'erano paralleli alla superficie della fibra) e dalle lamelle figlie (i cui assi c'erano perpendicolari sia alla superficie della fibra che alle lamelle madri). Un'illustrazione schematica dell'orientamento delle lamelle vicino alla superficie della fibra è stata mostrata in figura 4.4.

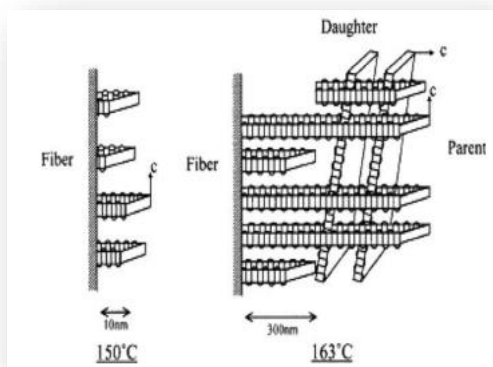


FIGURA 4.4 - Illustrazione schematica dell'orientamento delle lamelle vicino alla superficie della fibra

4.2.2 Cinetica di formazione della transcristallinità

Diverse teorie sulla cinetica di cristallizzazione sono state proposte per i polimeri semicristallini. Utilizzando l'esempio del PE, Hoffman ^[19] ha definito tre regimi di cristallizzazione. Ogni regime è stato caratterizzato dal modo in cui le catene si depositano sul substrato cristallino in crescita e dalla relazione tra la velocità di crescita della sferulite e la velocità di nucleazione. Un altro approccio alla nucleazione riguardava il tempo di induzione, che era il ritardo tra il tempo zero (quando la temperatura ha raggiunto la temperatura di cristallizzazione prescelta) e il momento dell'inizio della nucleazione. Secondo Ishida ^[20], questo parametro era collegato alla velocità di nucleazione e permetteva il calcolo dei parametri termodinamici.

È importante studiare la cinetica della formazione del TC in funzione sia della temperatura di cristallizzazione che della fibra di rinforzo. Infatti, questi due parametri giocano un ruolo cruciale nella cinetica e nella morfologia dello strato TC. Le teorie e le tecniche sviluppate per la cristallizzazione di matrici sono stati utilizzati anche per TC.

4.2.3 Meccanismi di nucleazione e crescita della morfologia transcristallina

Ci sono state molte ipotesi proposte per spiegare la formazione del TC; Campbell e Qayyum ^[21] hanno affermato che l'adsorbimento dei promotori nucleanti altamente attivi sulla superficie del substrato era responsabile della formazione di TC. Thomason e Van Rooyen ^[22] hanno riferito che un'applicazione di sollecitazione all'interfaccia tra la fibra e il fuso di PP sottoraffreddato utilizzando un apparato di trazione ha provocato la crescita di un TC. Chen e Hsiao ^[23] hanno riferito che la somiglianza chimica tra il polimero cristallizzante e il substrato aumentava la possibilità di sviluppo di TC. Huang e Petermann ^[24] pensano che l'impedimento sterico sia stato un fattore chiave per la formazione di TC. Sulla base della letteratura disponibile, le origini degli strati TC possono essere:

1. Fibre che agiscono come agenti nucleanti eterogenei inducendo la matrice a nucleare sulla superficie della fibra
2. Cristallizzazione indotta da taglio o deformazione; Quando i campioni sono preparati, ci sono sollecitazioni sull'interfaccia substrato/polimero, che si traducono in una diminuzione della barriera energetica per la cristallizzazione delle molecole polimeriche, e il polimero nuclea sulle superfici del substrato con alta densità, e quindi il cristallo inizia a crescere TC
3. Impurità che agiscono come agenti nucleanti; Impurità nella matrice che ha la capacità di indurre la nucleazione (polvere) possono trasferirsi ed assorbirsi sulle superfici della fibra e quindi causare la nucleazione della matrice polimerica all'interfaccia con alta densità, risultando infine in un TC.

4.3 Condizioni di formazione della transcristallinità

4.3.1 Parametri della fibra

4.3.1.1 Natura della fibra ^[25]

La presenza di **siti di nucleazione sulla superficie della fibra** influisce sulla nucleazione così le fibre con abbondanti siti di nucleazione sulla superficie inducono TC.

Il modulo e la resistenza della fibra svolgono un ruolo importante nella determinazione del TC. Hobbs ^[26], utilizzando due tipi di fibre, una ad alto modulo e l'altra ad alta resistenza, ha osservato una grande differenza nella loro capacità di nucleare.

Ha ipotizzato che le fibre di poliacrilonitrile a modulo superiore possiedano una struttura superficiale planare basale che potrebbe supportare la nucleazione epitassiale dell'PP sui piani basali più ampi di tali fibre, infatti, ha riscontrato TC; d'altra parte, le fibre ad alta resistenza si sono rivelate povere nucleanti e quindi non presentavano TC. Su questo tipo di fibra, le sferuliti enucleavano e crescevano nel polimero in massa con la stessa frequenza rispetto alla superficie della fibra. Hobbs ha così dimostrato l'importanza della topografia della fibra.

Thomason ^[27] ha scoperto che le fibre aramidiche e le fibre di carbonio ad alto modulo inducono TC, mentre la fibra di carbonio ad alta resistenza e le fibre di vetro no.

L'effetto **dell'energia superficiale del substrato** sulla crescita di TC all'interfaccia di un polimero semicristallino e il suo effetto sull'adesione interfacciale sono stati studiati per substrati trattati con vari agenti di accoppiamento silano da Cho ^[28].

Un sottile film di PP cristallizzato su un substrato ad alta energia superficiale era composto interamente da TC. D'altra parte, quando il film PP è stato cristallizzato su un substrato a bassa energia superficiale, l'interfaccia era dominata da sferuliti ed è stata osservata solo una regione TC molto sottile. Si è scoperto che l'energia superficiale del substrato esercita un'influenza significativa sulla cristallinità, sulla densità dei nuclei, sulla microstruttura cristallina e sullo spessore della regione TC vicino all'interfaccia.

4.3.1.2 Rugosità superficiale della fibra

La rugosità superficiale delle fibre è un altro fattore importante correlato alla formazione di TC. Lin ^[29] ha studiato questo argomento e ha visto che la superficie con una maggiore rugosità superficiale ha indotto più nuclei e ha portato a uno strato TC più spesso nella regione interfacciale. Questo risultato ha dimostrato che la rugosità superficiale, invece dei fattori chimici o dell'energia superficiale, svolge un ruolo importante nella nucleazione eterogenea, determinando di conseguenza se un TC può formarsi o meno all'interfaccia.

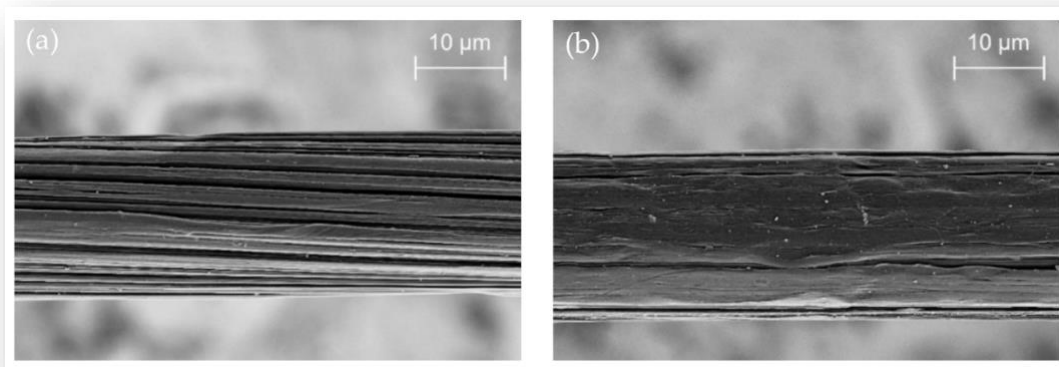


FIGURA 4.5 – a) fibra con maggiore rugosità e b) fibra con minore rugosità

4.3.1.3 Conducibilità termica della fibra

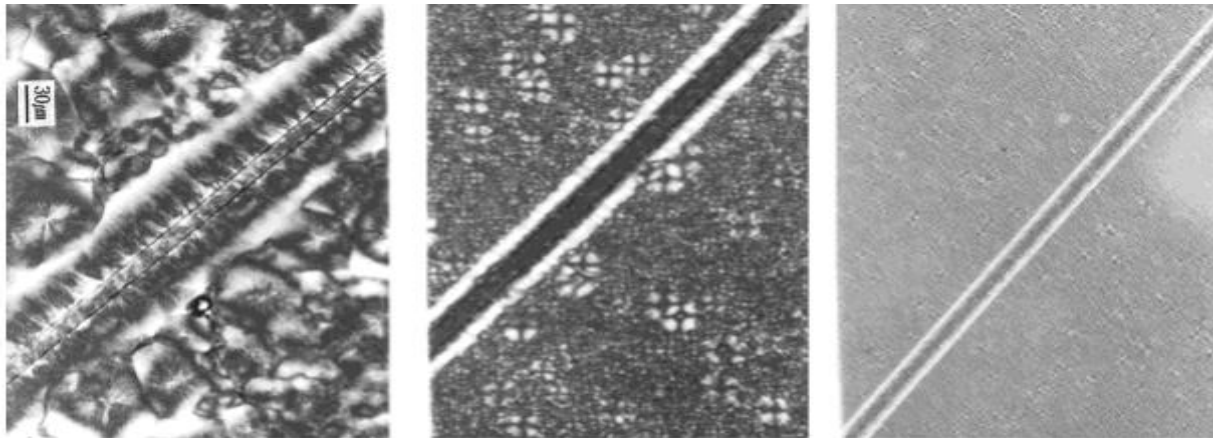
Alcuni ricercatori suppongono che la conducibilità termica della fibra sia all'origine della formazione di TC. Si pensava che la mancata corrispondenza della conducibilità termica tra fibre e matrice fosse la ragione principale per un sottile TC. L'elevato gradiente di temperatura dell'interfaccia dovuto alla differenza di conducibilità tra i due componenti è stata proposta come causa principale della TC.

4.3.2 Parametri di lavorazione del composito

La temperatura di cristallizzazione e la velocità di raffreddamento sono significative per la cristallizzazione del polimero. La morfologia cristallina e la cinetica di cristallizzazione saranno modificate in diverse condizioni di temperatura e raffreddamento. Queste influenze saranno simili per quanto riguarda i TC. Inoltre, anche le proprietà dell'interfaccia giocheranno un ruolo importante.

4.3.2.1 Effetto della velocità e dei metodi di raffreddamento

Huson e McGill ^[30] hanno riferito che il rapido raffreddamento ha facilitato la crescita di TC mentre il raffreddamento lento ha ritardato la crescita del TC. Inoltre, il metodo di raffreddamento gioca un ruolo importante nella formazione di TC, dove per diversi metodi di raffreddamento, dello stesso materiale, lo strato di TC è diverso.



a) Raffreddamento con aria

b) Raffreddamento rapido

c) Raffreddamento con acqua

FIGURA 4.6 - Transcristallinità e morfologia sferulitica di compositi in fibra di vetro E/PP cristallizzati secondo varie procedure di raffreddamento dal fuso mantenuto per 30 minuti 220°C

4.3.2.2 Effetto della temperatura di cristallizzazione

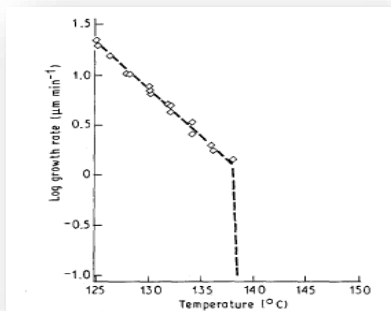


FIGURA 4.7 - Velocità di crescita della regione transcristallina in funzione della temperatura ^[22]

Thomason ha osservato l'effetto della temperatura di cristallizzazione e ha concluso che la temperatura di cristallizzazione ha influenzato intensamente la formazione di TC. L'aumento della temperatura di cristallizzazione ha comportato un cambiamento della morfologia da TC a sferulitica.

Anche l'influenza della temperatura di ricottura nella massa fusa ha influito sulle proprietà interfasiche.

4.3.2.3 Campo di sollecitazione intorno alle fibre

Il flusso di taglio all'interfase fibra-matrice influisce sulla TC come osservato da diversi ricercatori. Lagasse ^[31] ha mostrato che la velocità di nucleazione è stata aumentata dal flusso

e la crescita di TC è stata ostacolata a causa della sua competizione con le crescite sferulitiche. Nello studio di Monasse ^[32] la nucleazione aumentava con il flusso di taglio ma non appariva in condizioni statiche. D'altra parte, Gray ^[33] ha osservato che quando le fibre di vetro sono stati tirati in un PP fuso, è stata osservata la crescita di TC mentre la fibra stazionaria non ha indotto alcun TC. Thomason ha anche proposto che l'origine del TC fosse in realtà la nucleazione indotta da stress, a causa dello stress all'interfaccia causato dal raffreddamento di due materiali con una grande differenza nel coefficiente di dilatazione termica.

Osservazioni simili sono state fatte da altri ricercatori che hanno fortemente suggerito che il flusso indotto dal taglio facilita la crescita di TC.

4.3.3 Effetto del peso molecolare e del diametro delle fibre ^[34]

Nella figura 4.8 si rappresenta la variazione della morfologia interfacciale fibra-matrice con MW del polimero nei compositi in fibra di vetro/PP, ciascun campione cristallizzato dal fuso mantenuto a 220°C per 30 min mediante raffreddamento rapido a temperatura ambiente.

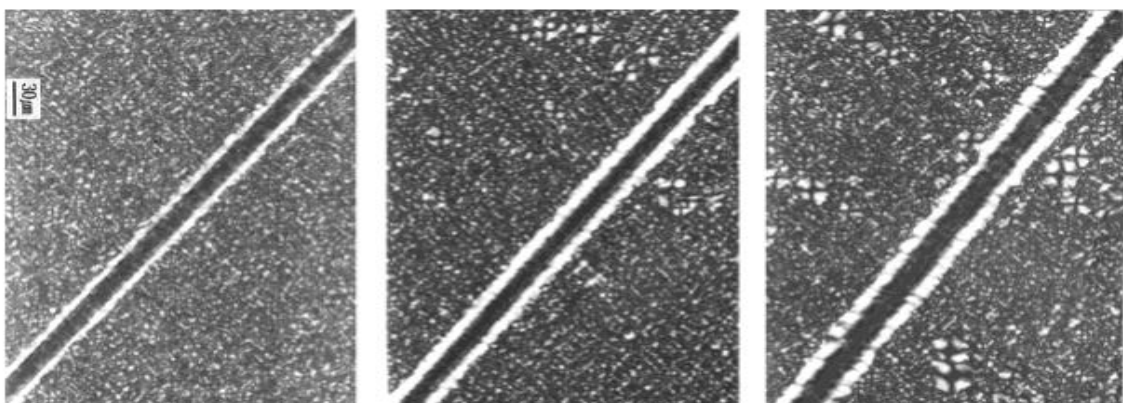


FIGURA 4.8 - Microfotografie ottiche che mostrano la variazione della microstruttura interfacciale con il MFI del PP con fibre di vetro, cristallizzato per raffreddamento rapido dalla massa fusa tenuta a 220°C per 30 min.

Per il polimero con MW più basso (o MFI più alto) studiato, si può notare che la densità di nucleazione lungo la fibra è elevata e anche l'estensione laterale dello strato transcristallino è notevole. D'altra parte, all'aumentare del PM del polimero, lo strato transcristallino diventa meno uniforme e meno pronunciato. D'altra parte, all'aumentare del PM del polimero, lo strato transcristallino diventa meno uniforme e meno pronunciato.

Questo comportamento può essere spiegato come segue: nel caso del polimero a basso peso molecolare, vi sono numerose estremità della catena; di conseguenza, la probabilità di un attacco delle molecole di polimero sulla superficie della fibra è aumentata, rendendo così l'aumento della densità di nucleazione più pronunciato. Tuttavia, questo sarà più difficile per le catene più lunghe a causa dell'effetto inibente degli entanglement tra le catene.

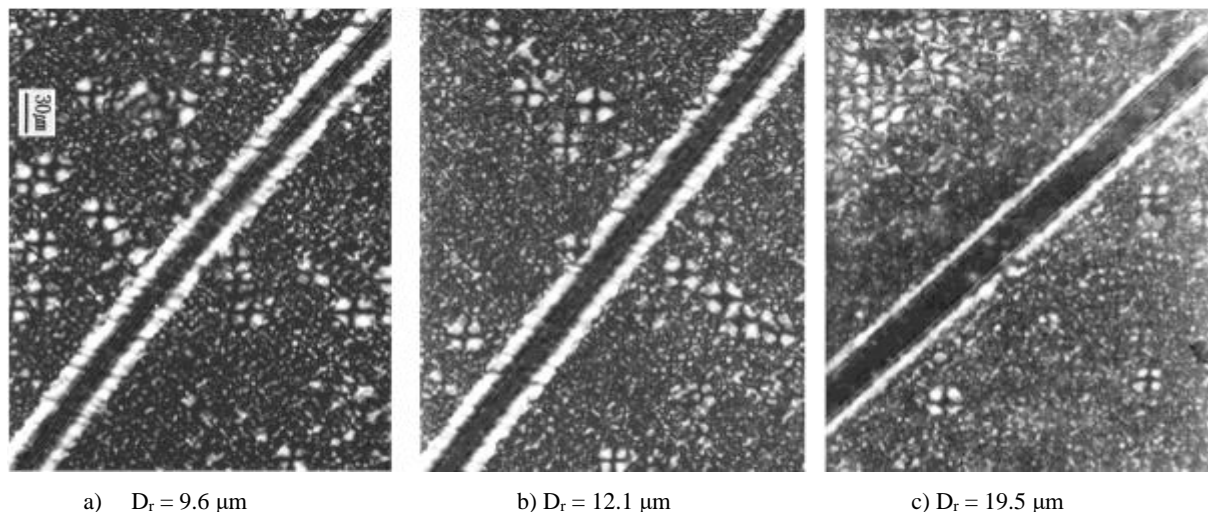


FIGURA 4.9 - Microfotografie ottiche che mostrano la variazione della microstruttura interfacciale con il diametro della fibra per PP con fibre di vetro, cristallizzate dopo rapido raffreddamento dal fuso tenuto a 220° C per 30 min (MFI 15)

Nella figura 4.9 sono fornite le microfotografie ottiche che mostrano la variazione della microstruttura interfacciale con il diametro della fibra nei compositi in fibra di vetro/PP, ciascuno cristallizzato per rapido raffreddamento dal fuso in modo simile al precedente, portando così all'aumento della regione transcristallina responsabile di un forte legame interfacciale.

E da questa figura possiamo dire che aumentando il diametro della fibra lo strato transcristallino si diventa meno spesso.

4.3.4 Altri fattori

Graylo dimostrò che la transcristallinità si sviluppava sulla cellulosa naturale (cotone) ma non sulla cellulosa rigenerata (rayon), indicando che la chimica della superficie era un fattore importante nell'influenzare la transcristallinità.

Il rivestimento di film e fibre di PET con 17 pm di oro ha ridotto solo leggermente l'attività del substrato. L'oro stesso non era attivo come agente nucleante.

È stato suggerito che l'acqua potrebbe agire come agente nucleante ed è evidente che quattro substrati (PET Nylon 6,6 Cotton Asbestos) che hanno dato origine alla transcristallinità sono noti per assorbire facilmente l'acqua.

II. Parte Sperimentale

In questa parte menzioneremo le tipologie di polimero utilizzato e le sue caratteristiche. Dopo ci concentreremo sui tipi di fibre e forniremo alcune informazioni generali su di esse.

2.1.1 Polipropilene isotattico (PP)

Cenni storici: Il polipropilene (PP) è stato sintetizzato per la prima volta dall'ingegnere chimico italiano G. Natta ^[35] nel 1954. Venne introdotto sul mercato nel 1957 con il marchio registrato Moplen e conobbe fin da subito una rapida diffusione su larga scala. Nel corso di questo paragrafo analizzeremo tutte le principali caratteristiche del PP – Polipropilene, che rimane tutt'oggi uno tra i materiali plastici più impiegati nei prodotti della nostra quotidianità.

Produzione: Nei primi anni '50 lo scienziato tedesco K. Ziegler ^[36] sintetizzò dei polimeri lineari dell'etilene utilizzando alluminio trietile come catalizzatore. Natta iniziò con lui una stretta collaborazione che portò alla scoperta dei catalizzatori stereospecifici che sono del tipo triclورو di titanio ($TiCl_3$) o tetraclورو di titanio ($TiCl_4$), che in loro onore sono tuttora chiamati catalizzatori Ziegler Natta.

Il monomero di partenza per la sintesi del polimero è il propene o propilene, un' α -olefina che presenta tre atomi di carbonio dove il catalizzatore usato nella sintesi del polipropilene isotattico riesce ad orientare in modo regolare tutti i gruppi $-CH_3$ dallo stesso lato della catena polimerica ed è detto stereospecifico. Questo lo vediamo anche nella Figura 2.1.1.1 dove i gruppi $-CH_3$ sono disposti ordinatamente tutti dallo stesso lato:

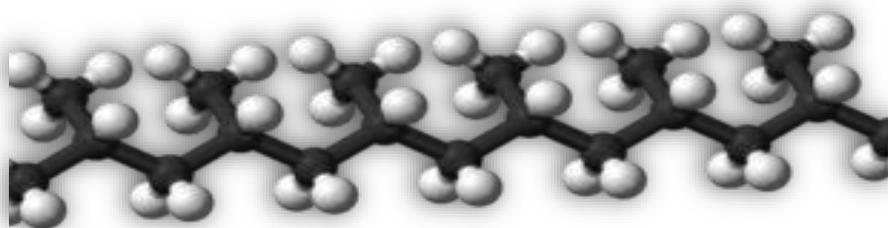


FIGURA 2.1.1.1 - Modello tridimensionale di polipropilene isotattico

Proprietà fisiche e chimiche:^[37] Il polipropilene appartiene al gruppo delle poliolefine ed è parzialmente cristallino e non polare. Grazie alla loro straordinaria durata e durezza, i prodotti in polipropilene sono utilizzati in molti settori e industrie.

Come abbiamo già accennato, il polipropilene è apprezzato in molti settori dell'economia per i suoi parametri fisici e chimici. Quali proprietà di questa sostanza sono particolarmente desiderabili da un punto di vista industriale? Uno di queste è sicuramente l'elevata resistenza chimica a vari tipi di composti e sostanze. In particolare, il polipropilene è altamente resistente ad acidi, basi e solventi chimicamente aggressivi. D'altra parte, non è resistente ai liquidi non polari, ad esempio benzene, cloruro di metile e tetracloruro di carbonio. Un'altra proprietà del polipropilene è la sua bassa permeabilità al vapore acqueo. Oltre a buoni parametri di isolamento, questo materiale è caratterizzato anche da un'elevata permeabilità all'aria e dalla mancanza di assorbimento d'acqua. Di conseguenza, taniche, bottiglie, valigie e vari altri prodotti mostrano una resistenza ottimale all'umidità. Il polipropilene è anche inodore e relativamente facile da lavorare. Soprattutto le proprietà termoplastiche del PP lo rendono un materiale di scelta per la produzione di prodotti di varie forme e dimensioni. Tuttavia, non va dimenticato che degrada a temperature superiori a 270°C.

Utilizzo: Numerosi rami dell'industria moderna utilizzano i vantaggi sopra menzionati del polipropilene stesso e dei materiali prodotti a base di esso. Le aree più popolari e principali dell'utilizzo del PP nell'economia moderna includono:

- industria alimentare e produzione di imballaggi, dove il polipropilene viene utilizzato, per la produzione di bottiglie, contenitori e taniche, articoli per la casa, tappeti e persino alcuni giocattoli,
- industria chimica e farmaceutica, in particolare la produzione di condotte e condotte per la trasmissione di acqua e fluidi chimicamente aggressivi. Inoltre, il PP viene utilizzato anche per produrre recipienti da laboratorio, filtri, accessori medici e apparecchiature diagnostiche, recipienti e siringhe monouso,
- produzione di valigie, contenitori, secchi e piccole cisterne, ad es. per impianti di depurazione domestici,
- industria tessile, compresa la produzione di tappeti, moquette, tessuti, fibre sintetiche e alcuni strumenti,
- industria del mobile e delle costruzioni, ad es. isolamento di strutture edilizie, sanitari, cavi negli impianti di riscaldamento e gas, produzione di mobili e accessori per mobili,
- industria automobilistica, in particolare la produzione di parti di carrozzeria, paraurti, elementi di specchietti, accessori per cockpit.

Inoltre, il PP viene utilizzato per produrre, tra l'altro, pallet e articoli per il trasporto, piscine e laghetti, involucri industriali, accessori per macchine di produzione, nonché articoli elettrici ed elettrotecnici.

Il polipropilene isotattico, in forma di pellet, come mostrato nella Figura 2.1.1.2 è stato fornito da BOREALIS.



FIGURA 2.1.1.2 - Polipropilene isotattico, sotto forma di pellet

Pertanto, durante il mio studio, il polimero suddetto è stato preso in considerazione per tre tipi di differenti masse molecolari. Nella seguente tabella per i tre masse molecolari del PP utilizzato, sono presentate le caratteristiche di ciascuno:

Codice	Tipo	Densità (Kg/m³)	M_w (Kg/mol)	M_n (Kg/mol)	M_w/ M_n
PPH2	Omopolimero	900-910	367	74	4.96
PPH3	Omopolimero	900-910	608	98	6.20
PPH4	Omopolimero	905	540	92	5.85

TABELLA 2.1.1.1 – PP in tre diverse masse molecolari

2.1.2 Fibre

Le fibre utilizzate durante lo studio, per indurre la cristallizzazione del PP erano di due tipi: a) fibra di Kevlar e b) fibra di vetro. Di seguito presentiamo alcune delle loro caratteristiche:

a) Fibra di Kevlar

Il kevlar è una fibra sintetica aramidica inventata nel 1965 da S. Kwolek ^[38]. La sua caratteristica principale è la grande resistenza meccanica alla trazione, tanto che a parità di massa è 5 volte più resistente dell'acciaio.

Il kevlar possiede anche una grande resistenza al calore e alla fiamma. Per le sue caratteristiche di resistenza viene utilizzato come fibra di rinforzo per la costruzione di giubbotti antiproiettile, di attrezzature per gli sport estremi e per componenti usati in aeroplani, imbarcazioni e vetture da competizione.

Produzione: Il kevlar si ottiene per condensazione in soluzione a partire dai monomeri 1,4-fenilendiammina (para-fenilendiammina) e cloruro di tereftaloile.

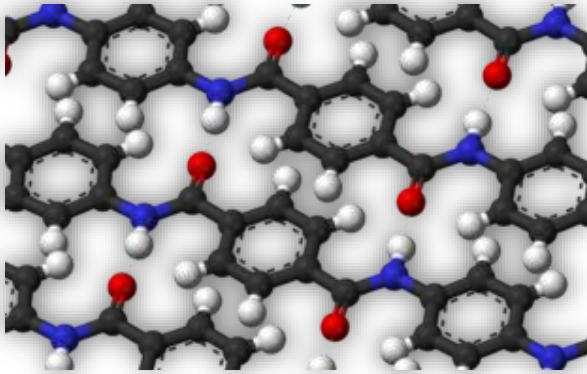


FIGURA 2.1.2.1- Struttura tridimensionale del Kevlar

b) Fibra di Vetro

La fibra di vetro è un materiale altamente prestante, con alle spalle secoli di perfezionamento tecnico: fu prodotta per la prima volta nel 1893 dall'americano E. Libbey ^[39], che riuscì a trasformare il vetro fuso in fili sottili. Si è riusciti in questo modo a superare la fragilità del vetro monolitico e a produrre filamenti dal diametro inferiore al decimo di millimetro, con notevoli proprietà di resistenza meccanica e resilienza.

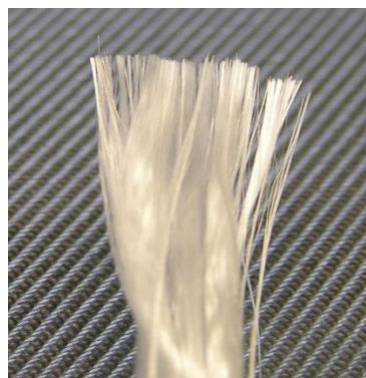


FIGURA 2.1.2.2- Fibra di vetro

Caratteristiche fisiche: L'esperienza comune insegna che il vetro monolitico è un materiale fragile. Se esso viene invece filato a diametri d'ordine inferiore al decimo di millimetro, perde la sua caratteristica fragilità per divenire un materiale ad elevata resistenza meccanica e resilienza. La fragilità del vetro comune è dovuta al gran numero di difetti della cristallizzazione che agiscono come microfratture e

zone di concentrazione degli sforzi. Al contrario la fibra di vetro non presenta tutti questi difetti, per cui raggiunge resistenze meccaniche prossime alla resistenza teorica del legame covalente.

Produzione: I metodi di produzione delle fibre di vetro sono:

- a marmo fuso, in disuso, consisteva nel far passare attraverso ugelli di trafilatura il fuso;
- trafilatura di bacchette, in disuso, consisteva nel tirare bacchette di vetro per formare le fibre;
- a fusione diretta, il fuso, leggermente raffreddato ma ancora plastico, viene fatto passare attraverso trafile, le fibre vengono rivestite di polimeri per evitare che si fondano tra loro e sistemate in fasci.

Utilizzi: Le fibre di vetro sono largamente utilizzate nella produzione di compositi strutturali in campo aerospaziale, nautico, automobilistico, associati a matrici diverse, ad esempio poliammidiche o epossidiche, ma comunque resine sintetiche. Non vengono solitamente impiegate nella realizzazione di compositi con matrici metalliche o ceramiche per le quali, esiste un problema tecnologico dovuto all'alta temperatura in produzione.

Nel campo dell'ingegneria civile le fibre di vetro sono impiegate nella realizzazione di manufatti in fibrocemento come canne da pesca.

Le seguenti figure mostrano i due tipi di fibre utilizzati nello studio e il loro diametro:

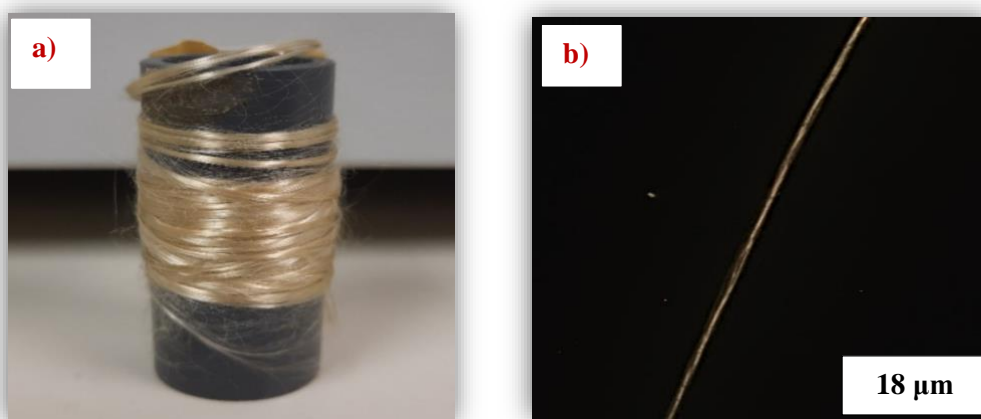


FIGURA 2.1.2.3- a) Fibra di Kevlar e b) Fibra di Kevlar visto in microscopio Leica con un diametro ~ 18 micro

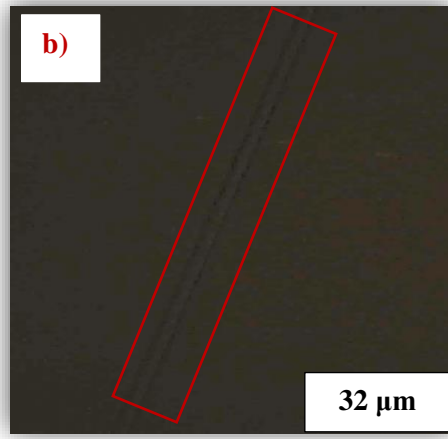


FIGURA 2.1.2.4- a) Fibra di Vetro e b) Fibra di vetro visto in microscopio Leica con un diametro ~ 32 micrometri

La morfologia e il comportamento di nucleazione sono stati osservati “in situ” mediante un microscopio ottico Leica a polarizzatori incrociati, dotato di fotocamera digitale computerizzata (Otica B5).

I protocolli termici sono stati applicati tramite un hot stage calibrato Lincam.

2.2.1 Microscopia ottica in luce polarizzata (POM) ^[40]

La microscopia ottica polarizzata (POM) è una tecnica che utilizza la luce polarizzata per studiare la microstruttura dei materiali. Con l'aiuto del POM, possiamo osservare l'area cristallina e amorfa dei polimeri. Infatti, un microscopio polarizzatore è un microscopio ottico composto da un rilevatore, lenti e filtri polarizzatori. Un primo filtro seleziona una polarizzazione, cioè un'unica direzione di orientazione tra tutte quelle possibili delle onde che compongono la luce. Un secondo filtro polarizzatore seleziona ancora una volta un'unica orientazione, perpendicolare alla prima. Quando i due filtri sono perpendicolari, nessuna onda può più passare. Il microscopio polarizzatore permette di visualizzare e caratterizzare campioni birifrangenti.

Un modello base di microscopio ottico è Leica. La messa a fuoco avviene variando la distanza campione/obiettivo muovendo il campione, durante il mio studio abbiamo usato questo tipo di microscopia, mostrato nella Figura 2.2.1.1.

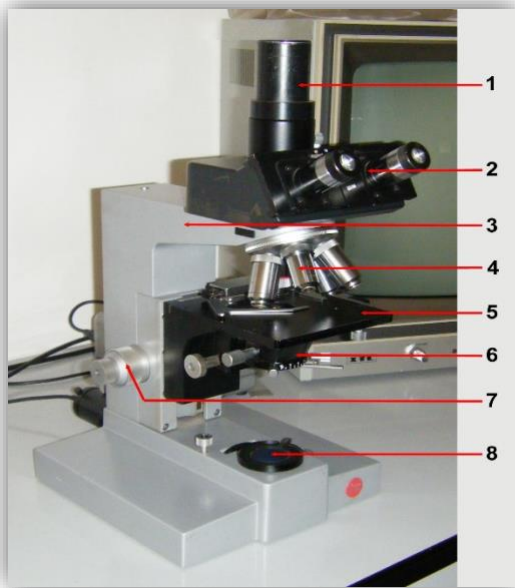


FIGURA 2.2.1.1 – Microscopio Leica: 1 - tubo verticale per fotografia; 2 - oculare; 3 - stativo; 4 - revolver porta obiettivi; 5 - tavolino portaoggetti; 6 - condensatore; 7 - manopole di messa a fuoco; 8 - sorgente di luce

Inoltre, il microscopio da noi utilizzato è provvisto di un fornello ^[39] al cui interno in un apposito alloggiamento verrà caricato il campione posto tra due vetrini, mostrato nella Figura 2.2.1.2.

Il fornello viene collocato sul supporto ruotante, in modo che il fascio di luce polarizzata vada a colpire il campione così da poterlo visualizzare. Aumentando la temperatura è possibile apprezzare la fusione del composto, e abbassandola successivamente favoriamo la ricristallizzazione del composto.



FIGURA 2.2.1.2 – Fornello (Parte complementare del microscopio Leica)

2.2.2 Birifrangenza

Come abbiamo detto sopra il microscopio ottico permette di visualizzare e caratterizzare campioni birifrangenti. La birifrangenza è la proprietà ottica di un materiale avente un indice di rifrazione che dipende dalla polarizzazione e dalla direzione di propagazione della luce. Si dice che questi materiali otticamente anisotropi siano birifrangenti.

La birifrangenza è quantificata come la massima differenza tra gli indici di rifrazione esibiti dal materiale. I cristalli con strutture cristalline non cubiche sono spesso birifrangenti, così come la plastica sotto stress meccanico. La birifrangenza è responsabile del fenomeno della doppia rifrazione per cui un raggio di luce, quando incide su un materiale birifrangente, viene diviso per polarizzazione in due raggi che prendono percorsi leggermente diversi. Questo effetto fu descritto per la prima volta dallo scienziato danese R. Bartholin ^[36] nel 1669, che osservò la calcite, un cristallo con una delle più forti birifrangenze, mostrato nella Figura 2.2.2.1.



FIGURA 2.2.2.1 – Esempio di birifrangenza di cristalli di calcite

Il comportamento dei cristalli anisotropi sotto illuminazione polarizzata incrociata in un microscopio ottico è mostrato in Figura 2.2.2.2, dove un cristallo birifrangente (anisotropo) posto tra due polarizzatori le cui direzioni di vibrazione sono orientate perpendicolarmente l'una all'altra (e giacenti

nelle direzioni indicate dalle frecce accanto a le etichette del polarizzatore e dell'analizzatore). La luce bianca non polarizzata proveniente dall'illuminatore entra nel polarizzatore a sinistra ed è linearmente polarizzata con un'orientazione nella direzione indicata dalla freccia (adiacente all'etichetta del polarizzatore) ed è arbitrariamente rappresentata da un'onda luminosa rossa sinusoidale. Successivamente, la luce polarizzata entra nel cristallo anisotropo dove viene rifratta e divisa in due componenti separate che vibrano parallelamente agli assi cristallografici e perpendicolari l'una all'altra (le onde luminose rosse aperte e piene). Le onde luminose polarizzate viaggiano quindi attraverso l'analizzatore, che consente il passaggio solo di quelle componenti delle onde luminose che sono parallele all'analizzatore di trasmissione.

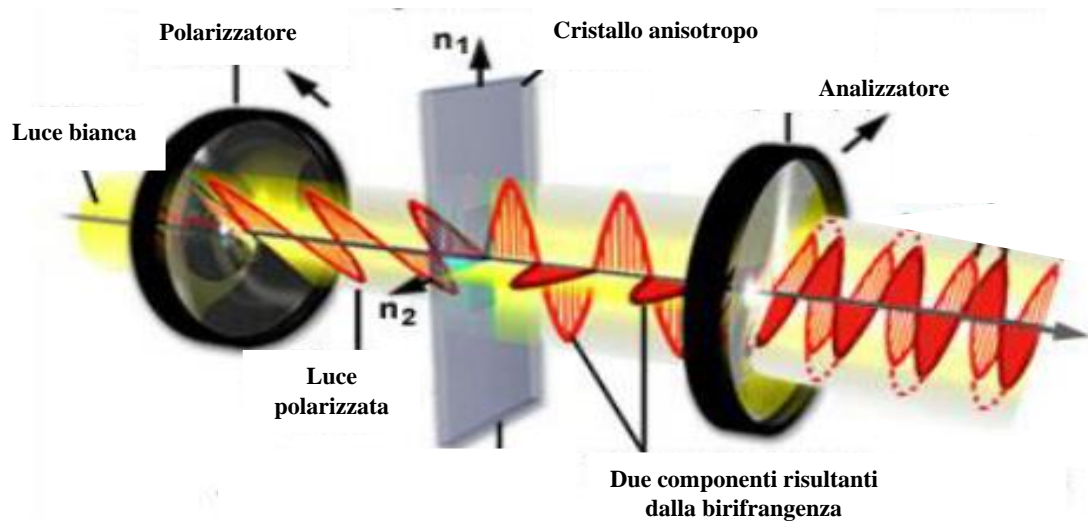


FIGURA 2.2.2.2 – Cristalli birifrangenti tra polarizzati incrociati

Lo stato di polarizzazione della luce risultante è correlato alla differenza di fase delle due onde polarizzate linearmente in direzioni perpendicolari. Dipende dalla birifrangenza, dallo spessore del campione e dalla lunghezza d'onda

2.2.3 Proprietà ottiche delle sferuliti

Spieghiamo le proprietà ottiche delle sferuliti con il fenomeno della birifrangenza. L'allineamento delle molecole polimeriche all'interno delle lamelle si traduce in birifrangenza che produce una varietà di trasmissione della luce quando le sferuliti vengono visualizzate tra polarizzatori incrociati in un microscopio ottico. In particolare, è spesso presente la cosiddetta "croce maltese" che consiste in quattro coni scuri perpendicolari divergenti dall'origine, presentata in figura 2.2.3.1.

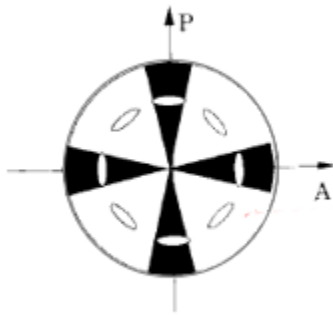


FIGURA 2.2.3.1 – Rappresentazione di "Croce Maltese"

Si notano anche le parti scure o chiare che dipendono dall'angolo creato con il polarizzatore, che si traduce in un'immagine simmetrica a causa della forma sferica. Quando le sferuliti vengono ruotate nel loro piano, i corrispondenti schemi a croce maltese non cambiano, indicando che la disposizione molecolare è omogenea rispetto all'angolo polare. Dal punto di vista della birifrangenza, le sferuliti possono essere positive o negative. Questa distinzione non dipende dall'orientazione delle molecole (parallele o perpendicolare alla direzione radiale) ma dall'orientazione o dell'indice di rifrazione maggiore della molecola rispetto al vettore radiale. La polarità della sferulite dipende dalle molecole costituenti, ma può anche cambiare con la temperatura.

2.3

Preparazione dei campioni e trattamento termico

2.3.1 Preparazione del campione

Il film di PP è stato preparato comprimendo i pellet su una piastra calda a 220°C, e lo spessore del film è stato regolato a circa 20-50 µm. Poi un pezzo di PP, per esempio, film sottile (10 mm×10 mm) è stato riscaldato a 220°C, su vetrino (vetrini rettangolari) e poi una singola fibra è stata introdotta manualmente nel film, e il composito fibra-polimero è stato quindi coperto con un vetro di copertura per microscopio (vetrini rotondi).

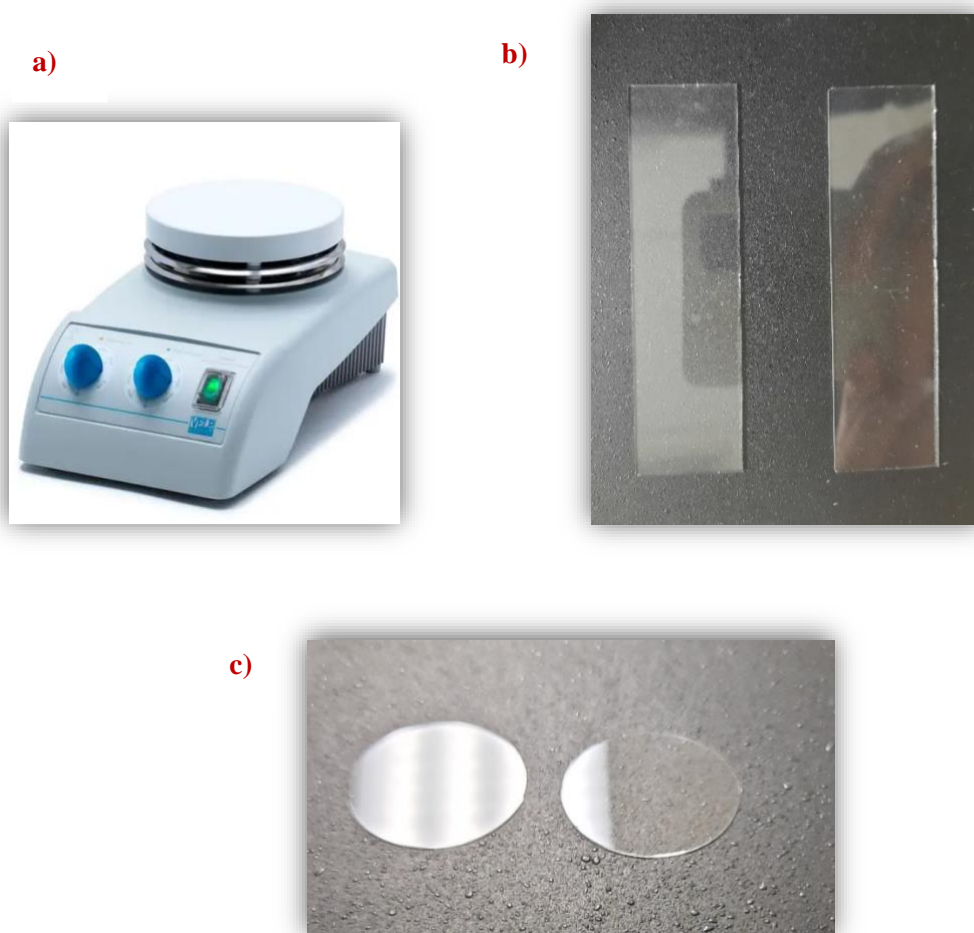


FIGURA 2.3.1.1 – Materiali utilizzati durante l'esperimento a) piastra elettrica, b) vetrini rettangolari e c) vetro di copertura per microscopio

Il composito è stato quindi riscaldato a 220°C e mantenuto lì per 3 minuti per eliminare qualsiasi storia termomeccanica residua che potrebbe influenzare la cristallizzazione. Successivamente, il composito è stato raffreddato a temperature selezionate e lasciato cristallizzare per un tempo adeguato. La Figura 2.3.1.2 mostra lo schema di preparazione di un campione.

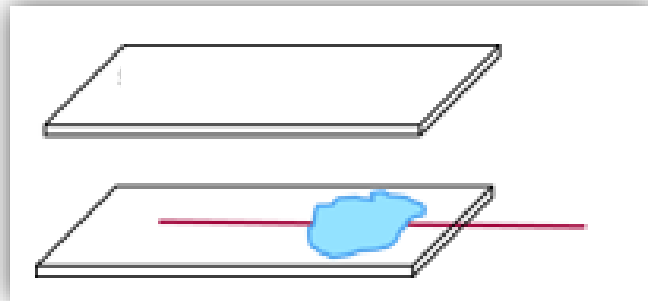


FIGURA 2.3.1.2 – Esempio schematico della preparazione del campione

2.3.2 Trattamento termico

Il processo di cristallizzazione è stato osservato in situ utilizzando il POM descritto nel paragrafo 2.2. Le micrografie sono state acquisite con la fotocamera digitale controllata dal computer. La fibra, presentata nel paragrafo 2.1.2, è stata utilizzata per studiare lo sviluppo di cristalli di PP sulla sua superficie al microscopio ottico polarizzato (POM) a diverse temperature (125-137°C).

L'analisi dei dati si basa sulle immagini ottenute dalle ripetizioni del processo di nucleazione ad ogni temperatura di cristallizzazione, per ogni tipologia di composito monofibra. Per ognuno di questi compositi sono stati analizzati almeno tre o quattro campioni. L'acquisizione della microfotografia è iniziata non appena è stata raggiunta una temperatura di cristallizzazione selezionata. Il tempo di ripresa dell'immagine è stato abbastanza lungo per osservare la formazione di singole sferuliti o lo sviluppo di un TCL, fino a quando la superficie della fibra non è stata completamente riempita con i nuclei o non sono comparse nuove sferuliti entro diversi minuti, in caso di nucleazione sporadica.

Il grafico 2.3.2.1 mostra la storia termica di un campione ad una temperatura 220°C abbiamo fuso il polimero per un tempo di 3 min e dopo abbiamo raffreddato 10 °C /min fino alla temperatura di cristallizzazione (T_c)

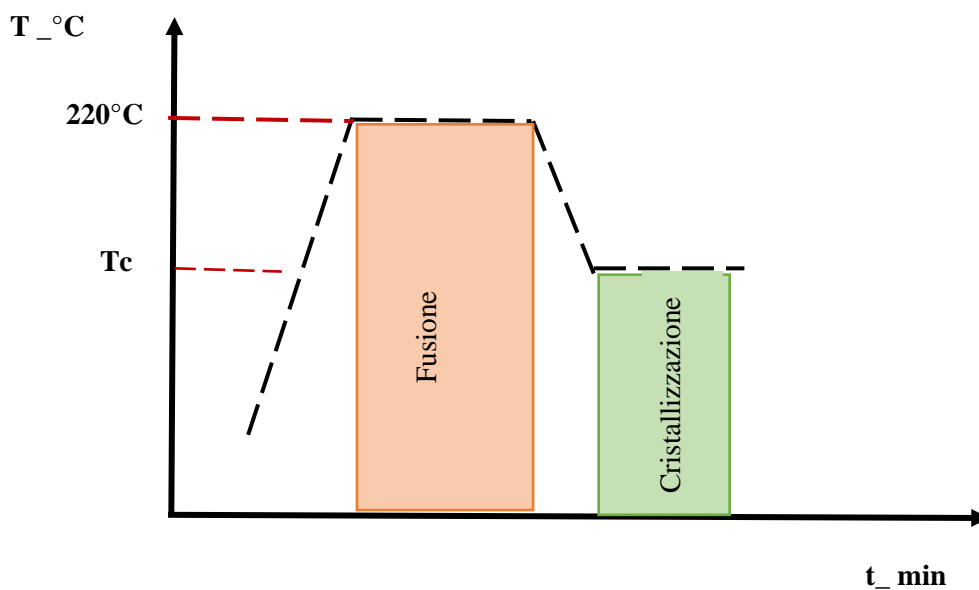


GRAFICO 2.3.2.1 – Diagramma schematico della storia termica applicata

In Figura 2.3.2.1 viene presentato l'intero piano di lavoro, dopo la preparazione del campione. Quindi il processo di lavoro passa attraverso tre fasi principali: 1) impostiamo le condizioni di temperatura 2) assemblaggio del campione e 3) acquisizione dei dati attraverso il PC utilizzando il programma OptikalSview

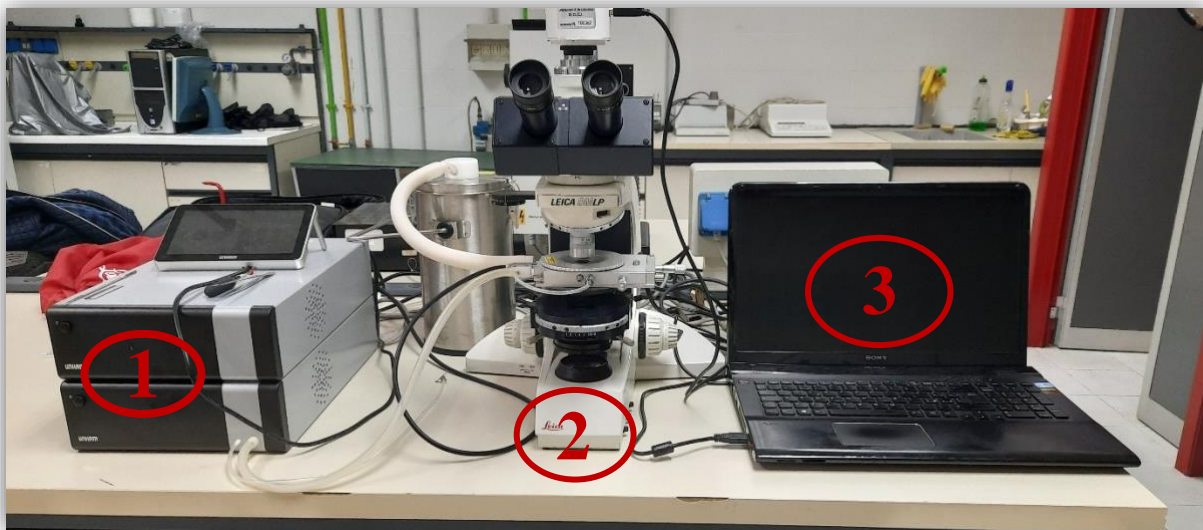


FIGURA 2.3.2.1 Osservazione del campione al microscopio Leica

2.3.3 Calcolo della densità di nuclei

Nelle analisi che dobbiamo fare per la fibra di vetro è importante calcolare la velocità di nucleazione e questo valore lo ricaviamo prendiamo dalla pendenza della retta di interpolazione della densità di nuclei in funzione del tempo.

Il valore di densità di nuclei lo calcoliamo con l'aiuto del numero di sferuliti che si formano durante il tempo diviso per l'area della superficie laterale della fibra. L'area della fibra è il diametro della fibra per lunghezza della fibra moltiplicato per pi greco. Il diametro e la lunghezza della fibra vengono misurate per ogni campione con il programma ImageJ.

III. Risultati e Discussioni

Per osservare la cristallizzazione del PP sulla superficie delle fibre considerate, sono state acquisite immagini di microscopia ottica polarizzata risolte nel tempo durante il processo di nucleazione isoterma su una data fibra. È stato scelto un intervallo di temperatura di cristallizzazione di 125°C -137°C e per ogni temperatura sono stati analizzati almeno 3-4 campioni. Il PP è stato studiato a contatto con 2 diverse fibre: fibra di Kevlar e fibra di vetro.

Prima di iniziare l'analisi, abbiamo calibrato la temperatura del fornello, utilizzando tre sostanze a punto di fusione noto: Benzofenone ($T_m = 48,0 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$), Caffaina ($T_m = 236,0 \pm 0,3 \text{ } ^\circ\text{C}$) e Acido Benzoico ($T_m = 122,4 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$) una volta che la calibrazione è andata a buon fine, abbiamo iniziato con le misure dei campioni.

Durante la cristallizzazione, abbiamo osservato due tipi di morfologie superficiali all'interfaccia substrato-fuso: a) sferulitiche, b) transcristalline. Nelle figure seguenti, presento un esempio per ciascun caso:

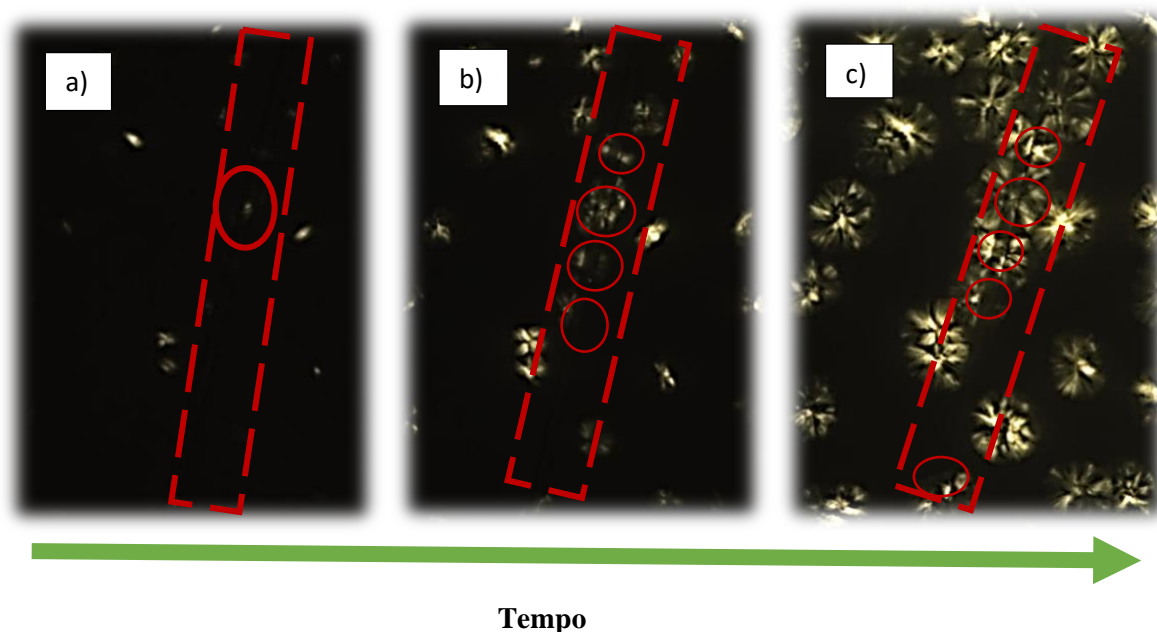


FIGURA 3.1.1 - Esempio di cinetica di nucleazione per iPP/Vetro ad una temperatura di cristallizzazione di 135°C per a) 12 sec b) 32 sec c) 41 sec (morfologia sferulitiche)

Nella Figura 3.1.1 è stata utilizzata la fibra di Vetro e vediamo la cristallizzazione del PP a una temperatura di 135°C per tre tempi diversi: a) 12 sec b) 32 sec c) 41 sec. Con un aumento del tempo, aumenta anche il numero di sferuliti sulla superficie della fibra: in particolare per 12 sec vediamo solo un sferulite, per 32 sec troviamo 5 sferuliti e per 41 sec abbiamo 6 sferuliti.

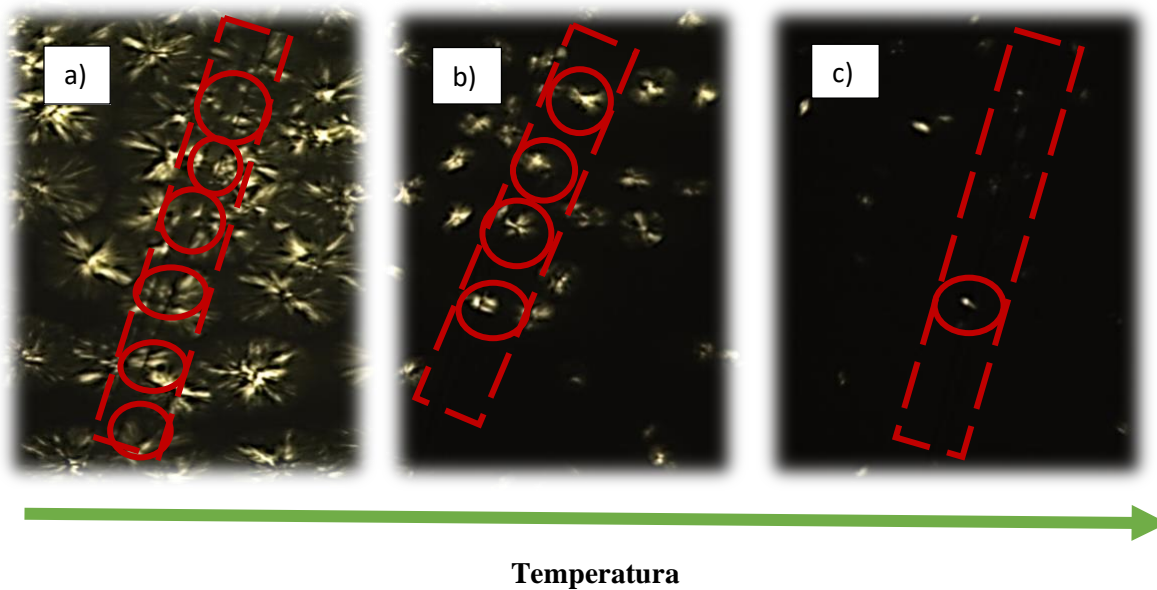


FIGURA 3.1.2 - Effetto della temperatura sulla cinetica di nucleazione di PP/Vetro, micrografie acquisite dopo 95 sec a: a) 129°C b) 133°C c) 137°C (morfologia sferulitiche)

Nella Figura 3.1.2 è stata utilizzata la fibra di vetro osserviamo la cristallizzazione del PP a un tempo di 95 sec per tre temperature diverse: a) 129°C b) 133°C c) 137°C. Con un aumento della temperatura il numero di sferuliti diminuisce a 129°C vediamo 6 sferuliti formati, 133°C si sono formati 4 sferuliti e a 137°C si è formato solo uno sferulite.

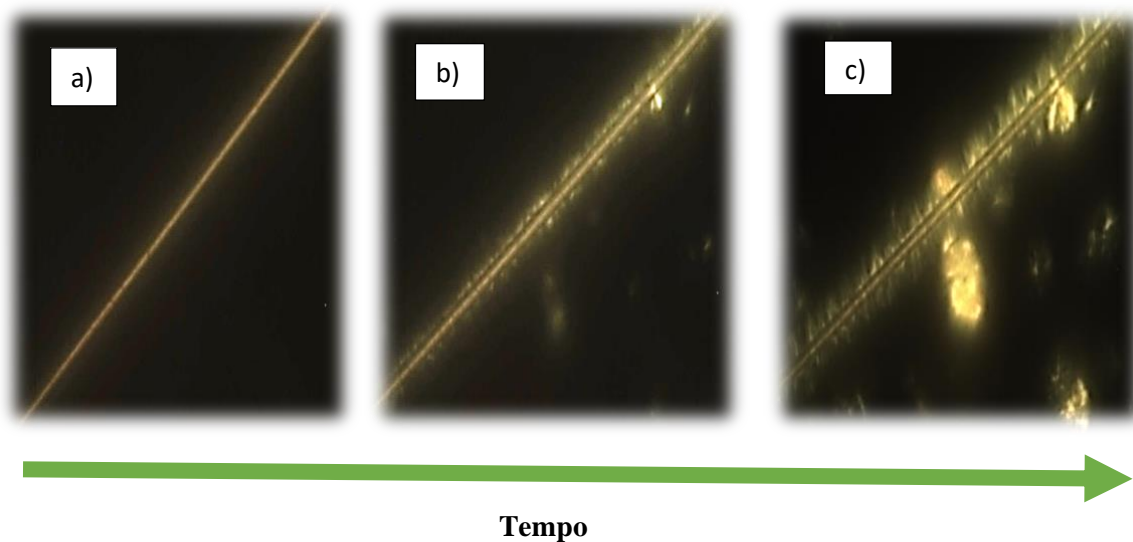


FIGURA 3.1.3 - Esempio di cinetica di nucleazione per PP/Kevlar ad una temperatura di cristallizzazione di 129°C per a) 2 sec b) 10 sec c) 15 sec (morfologia transcrystallina)

Nella Figura 3.1.3 è stata utilizzata la fibra di Kevlar e vediamo la cristallizzazione del PP a una temperatura di 129°C per tre tempi diversi: a) 2 sec b) 10 sec c) 15 sec. Possiamo osservare che con un aumento nel tempo, lo strato transcristallino diventa via via più spesso (largo).

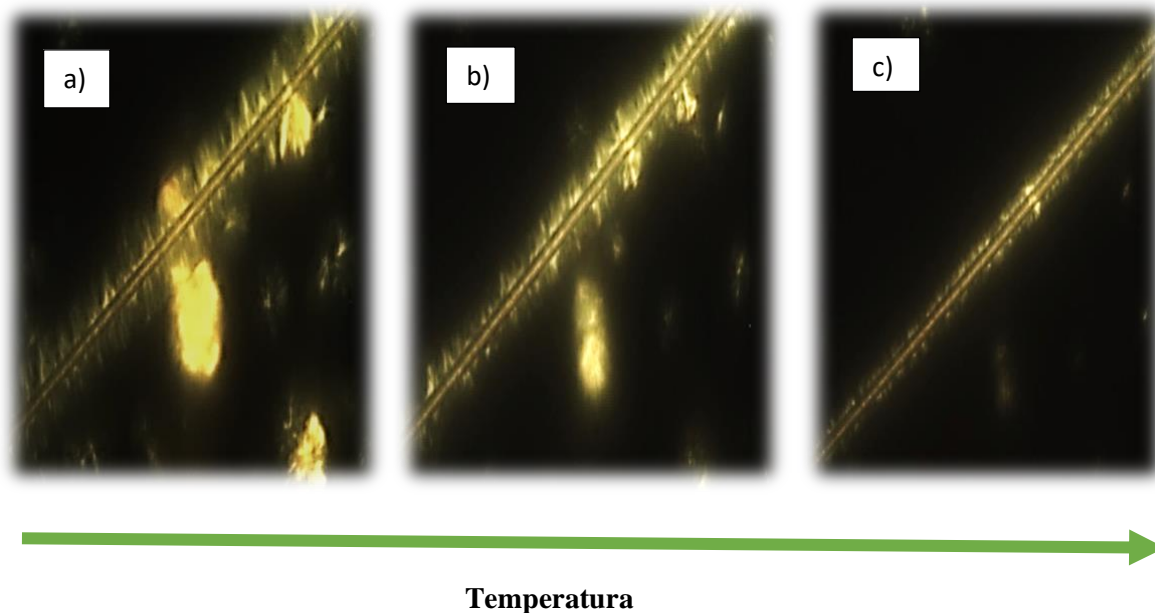


FIGURA 3.1.4 - Effetto della temperatura sulla cinetica di nucleazione di PP/Kevlar, micrografie acquisite dopo 72 sec a: a) 129°C b) 131°C c) 134°C (morfologia transcristallina)

Nella Figura 3.1.4 è stata utilizzata la fibra di Kevlar dove vediamo la cristallizzazione del PP dopo un tempo di 72 sec per tre temperature diverse: a) 129°C b) 131°C c) 134°C. Si può osservare che con un aumento della temperatura, lo strato transcristallino diventa più stretto a partire da un tempo, per effetto del maggior tempo di induzione e della velocità di crescita cristallina minore.

Prima di iniziare l'analisi per ogni fibra, calcoliamo prima la velocità di crescita delle sferulite nel campione PP per tre diverse masse molecolari. Quindi, per ogni massa molecolare di PP, prepariamo il campione come menzionato nel paragrafo 2.3, ma senza la presenza di fibre. L'intervallo di temperatura di misura è 125°C -137°C e per tempi diversi si misura il diametro della sferulite (selezionando solo una sferulite più chiara e meglio formata).

La figura sotto mostra una sferulite in crescita per tempi diversi di cui abbiamo misurato il diametro, per il PPH2.

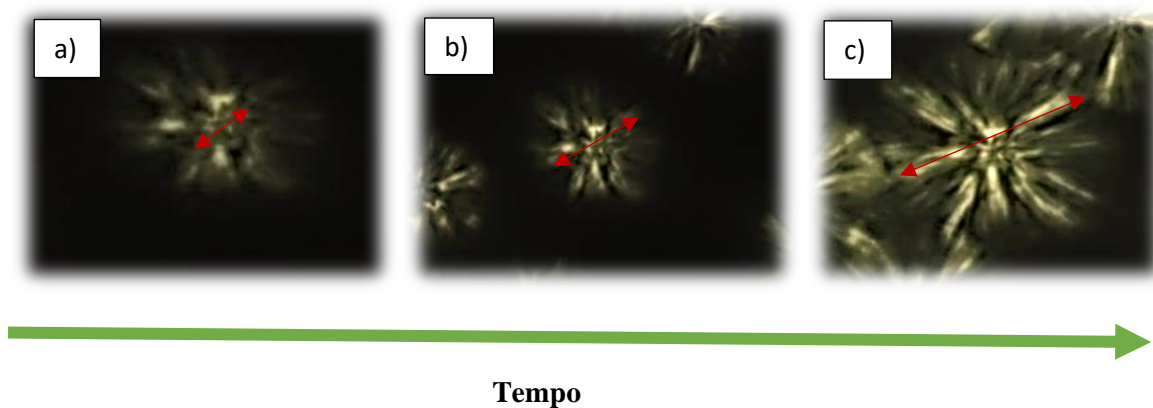


FIGURA 3.1.5 – Effetto del tempo sul diametro del sferulite per una temperatura di 131°C e per tempi: a) 12 sec, b) 21 sec e c) 45 sec per la PPH2

Come si vede nella Figura 3.1.5, con l'aumentare del tempo, il diametro della sferulite aumenta per il campione PPH2 ad una temperatura di 131°C.

Dopo costruiamo il grafico del raggio della sferulite in funzione del tempo, come mostrato nel grafico sottostante:

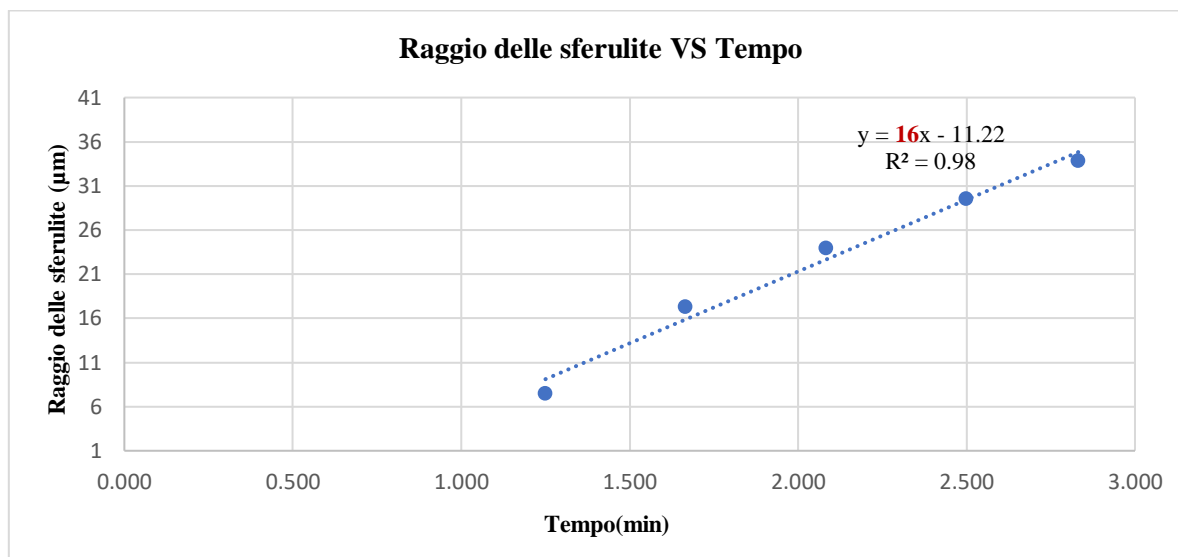


GRAFICO 3.1.1 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a temperatura 131°C per il campione PPH2

Nel grafico 3.1.1 vediamo che il raggio della sferulite alla temperatura di 131°C cresce linearmente con il tempo. Quindi, come è mostrato nel grafico, la pendenza della retta di interpolazione è pari alla velocità di crescita a quella temperatura.

Adesso vediamo il raggio delle sferulite in funzione con tempo per diverse temperature (si prendono in considerazione solo tre temperature a titolo di esempio):

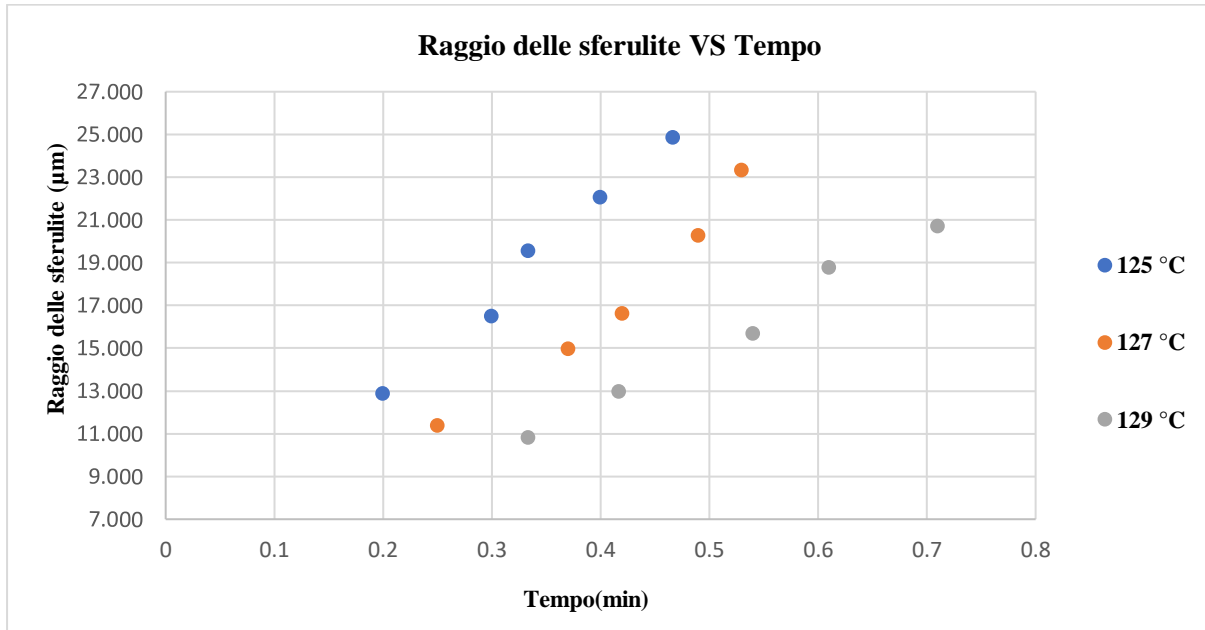


GRAFICO 3.1.2 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a tre diverse temperature, per il campione PPH2

Dal grafico 3.1.2 si deduce un aumento lineare del raggio delle sferulite con l'aumentare del tempo per tutte le temperature considerate. Ma possiamo vedere come la pendenza di tali andamenti lineari diminuisca all'aumentare delle temperature. Questo implica che la velocità di crescita della sferulite diminuisce all'aumentare della temperatura o equivalentemente al diminuire del sottoraffreddamento.

Mostriamo gli stessi dati di cinetica di crescita sferulittica anche per gli altri due campioni (PPH4 e PPH3):

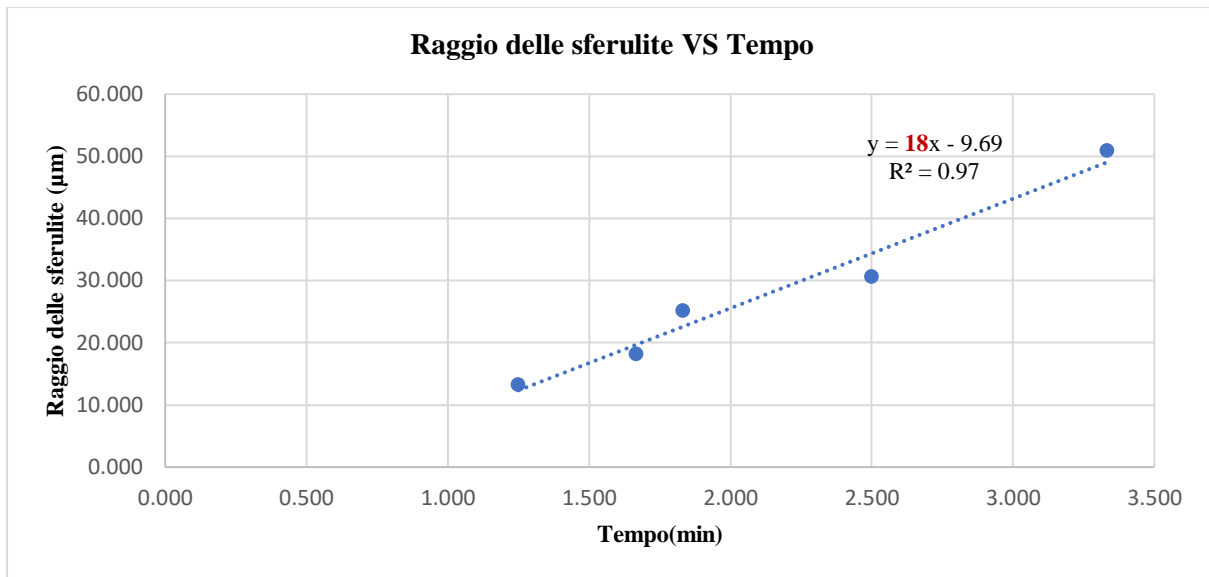


GRAFICO 3.1.3 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a temperatura 131°C per il campione PPH4

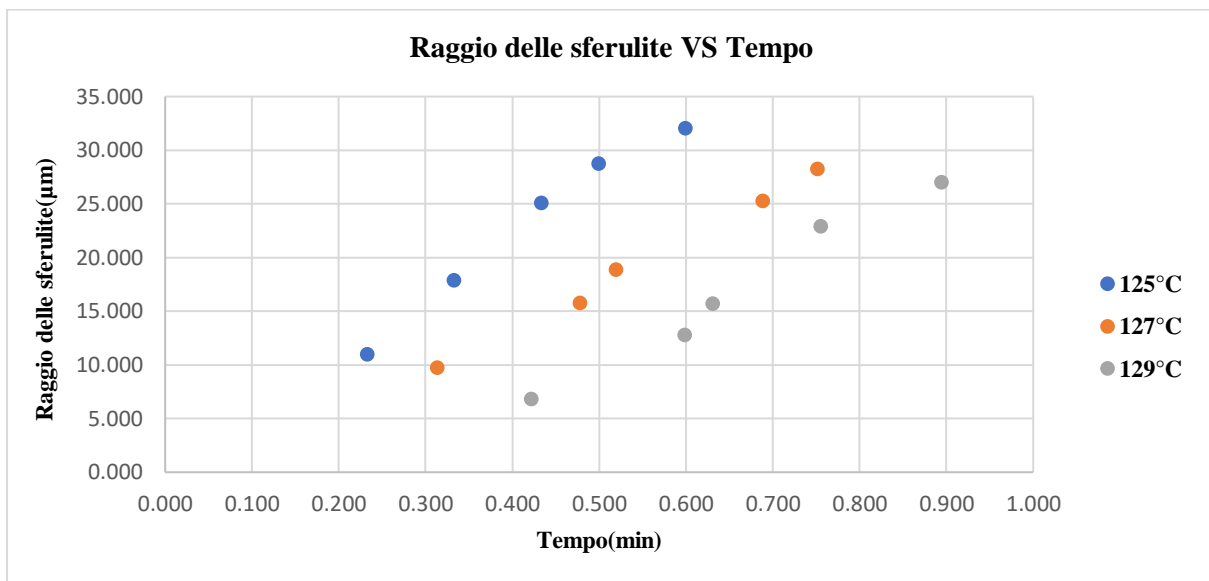


GRAFICO 3.1.4 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a tre diverse temperature, per il campione PPH4

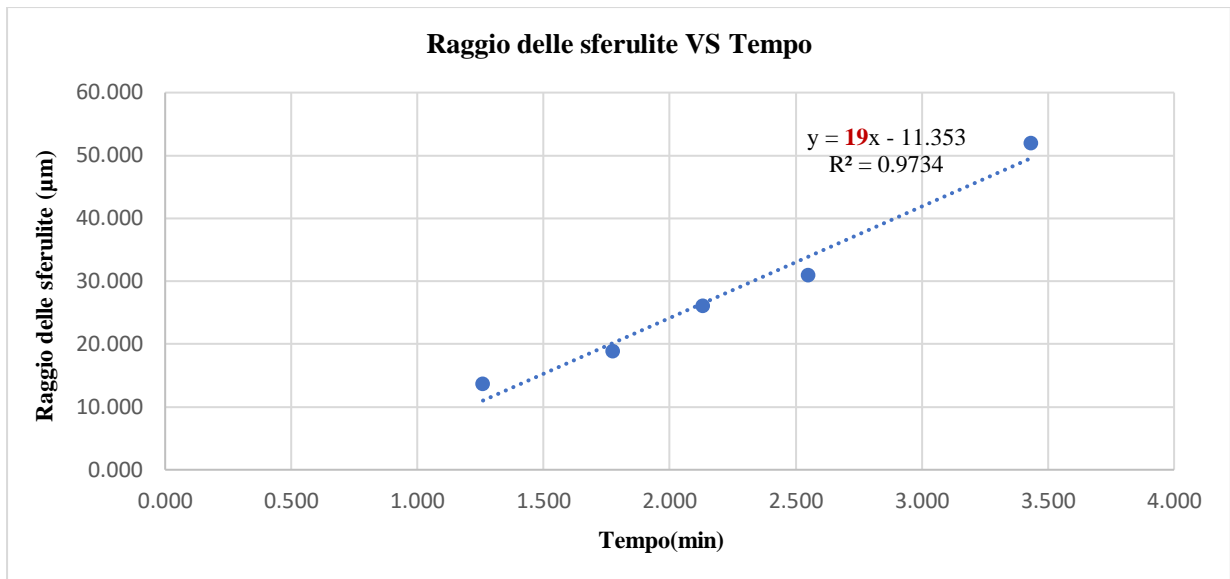


GRAFICO 3.1.5 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a temperatura 131°C per il campione PPH3

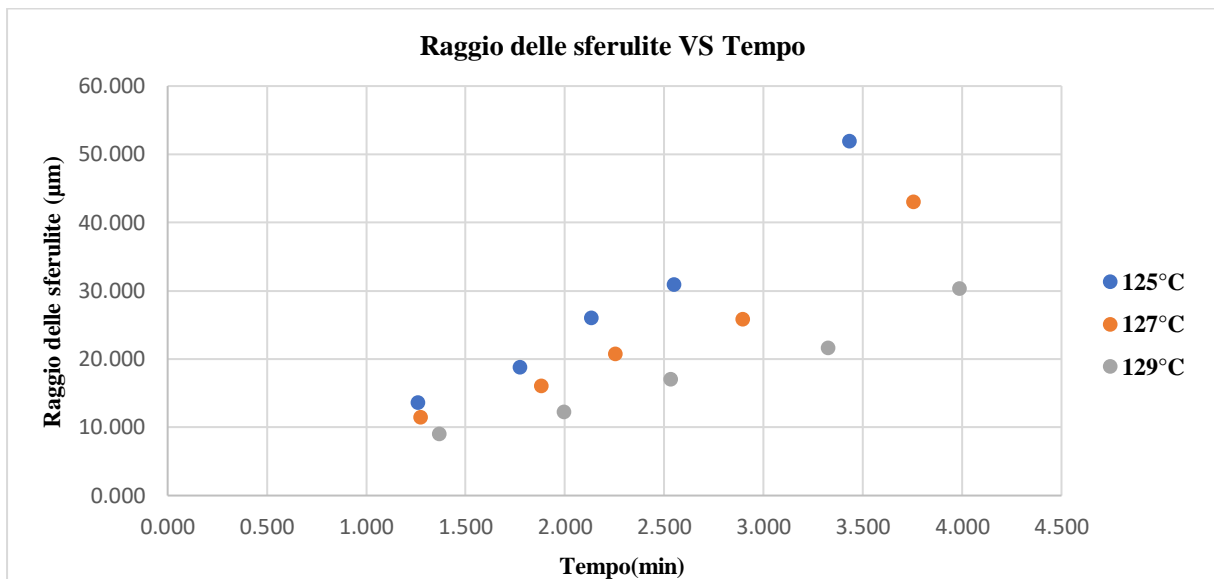


GRAFICO 3.1.6 – Raggio delle sferulite in funzione del tempo a tre diverse temperature, per il campione PPH3

Per i grafici sopra, valgono le stesse considerazioni come nel caso di PPH2. Quindi nel grafico 3.1.3 vediamo che il raggio della sferulite alla temperatura di 131°C cresce linearmente con il tempo e la pendenza della retta di interpolazione è pari alla velocità di crescita a quella temperatura. E nel grafico

3.1.4 viene mostrato un aumento lineare del raggio delle sferulite con l'aumentare del tempo, alle tre temperature date ma all'aumentare della temperatura la velocità di crescita diminuisce.

Alla fine, grazie ai risultati ottenuti per quanto riguarda la velocità di crescita dei cristalli, possiamo paragonare i tre campioni considerati. Così mettiamo in grafico la velocità di crescita dei cristalli in funzione alla temperatura per tutti i campioni:

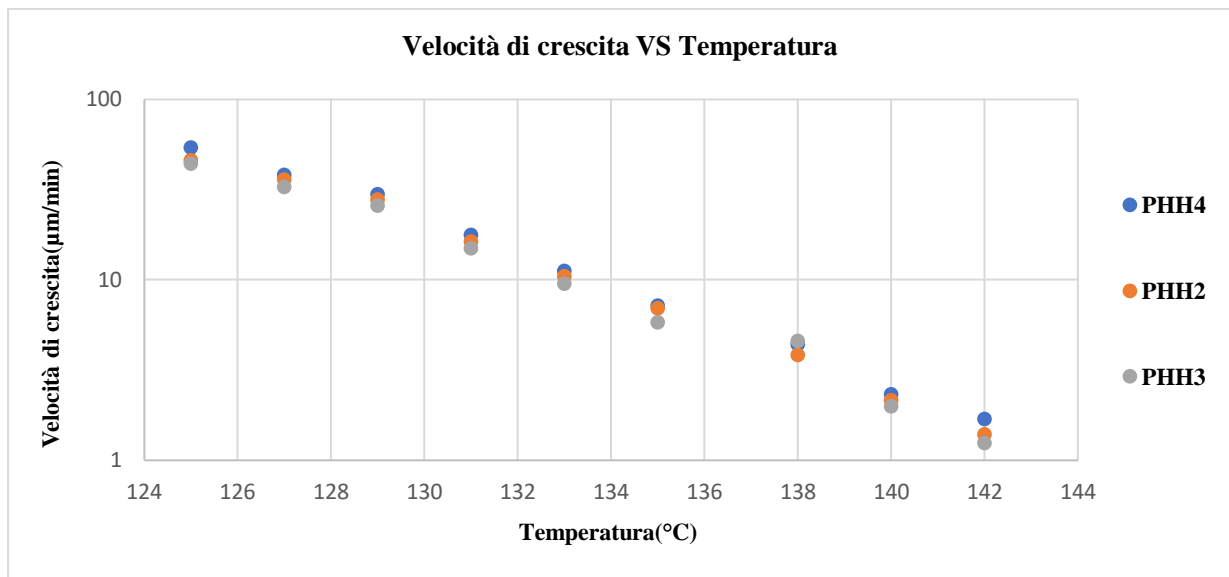


GRAFICO 3.1.7 – Velocità di crescita in funzione co temperatura per i tre campioni (PPH2, PPH4 E PPH3)

Dal grafico 3.1.7 vediamo che per i tre campioni la velocità di crescita dei cristalli diminuisce fortemente all'aumentare della temperatura, in particolare decresce di più di un ordine di grandezza in un intervallo di temperature di circa 20°C. Notiamo anche che i valori di velocità di crescita per i tre campioni sono molto simili tra di loro. Questa cosa dice che le eventuali differenze nella velocità di nucleazione sulle fibra che riscontreremo non sono da attribuire a differenze nella velocità di crescita.

➤ **Analisi per fibra di Kevlar: tempo di induzione**

Adesso andiamo a vedere il tempo di induzione per i tre campioni, sulla fibra di Kevlar. La figura seguente mostra come abbiamo calcolato questo tempo di induzione:



FIGURA 3.1.6 – Tempo di induzione su fibra di Kevlar per il campione PPH2 alla temperatura di 135 °C

Nella figura 3.1.6 vediamo come abbiamo calcolato il tempo di induzione per fibra di Kevlar e campione PPH2 ad una temperatura di 135 °C. Nella prima immagine a tempo 0 secondi sulla fibra di Kevlar non è apparso nessuno cristallo (o strato transcristallino) ma per un tempo 33 secondi vediamo che si distingue chiaramente una zona transcristallina, pertanto, questo è il tempo di induzione, ossia il tempo di comparsa dei cristalli fibra. La terza foto mostra come aumenta lo ‘spessore’ della regione transcristallina: per tempi più lunghi questa regione si fa via via più spessa.

Andiamo a vedere come dipende questo tempo di induzione dalla temperatura:

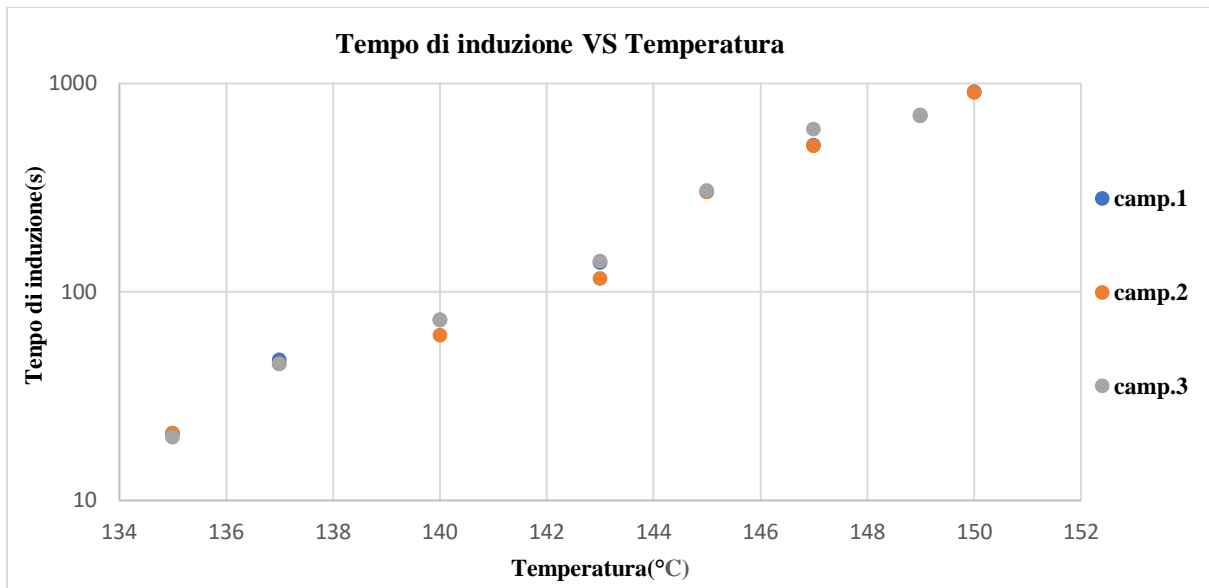


GRAFICO 3.1.8 – Riproducibilità della misura del tempo di induzione in funzione della temperatura per PPH2

Dal grafico 3.1.8 vediamo la riproducibilità della misura del tempo di induzione in funzione della temperatura, per il campione PPH2. Notiamo che il tempo di induzione aumenta con temperatura, il che indica che la velocità di nucleazione diminuisce via via avvicinandosi alla temperatura di fusione. Le misure riportate riguardano tre diversi campioni e confermano la buona riproducibilità di questo parametro.

In seguito, si riportano le stesse considerazioni per gli altri due campioni, PPH4 e PPH3:

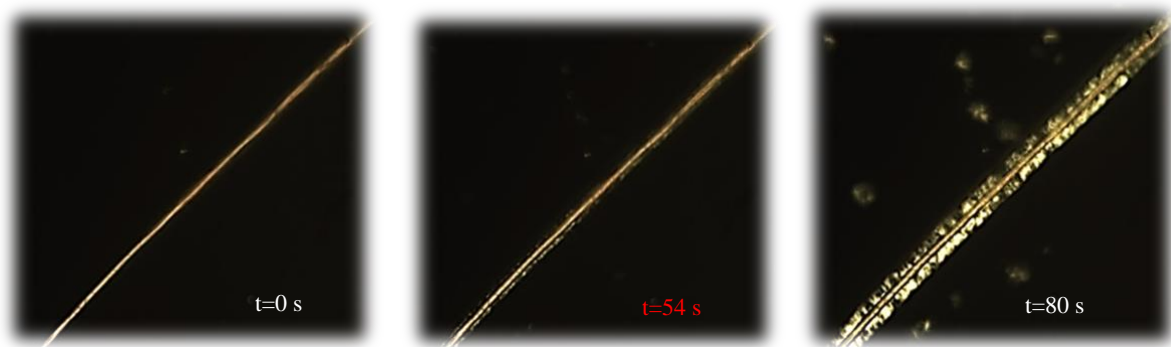


FIGURA 3.1.7 – Tempo di induzione su fibra di Kevlar per il campione PPH4 alla temperatura di 135 °C

Nella micrografia di figura 3.1.7 vediamo che per un tempo 54 secondi è presente una regione transcristallina sulla fibra per il campione PPH4 alla temperatura di 135 °C. E per tempi più lunghi, come si vede nella terza foto la regione transcristallina si fa più spessa.

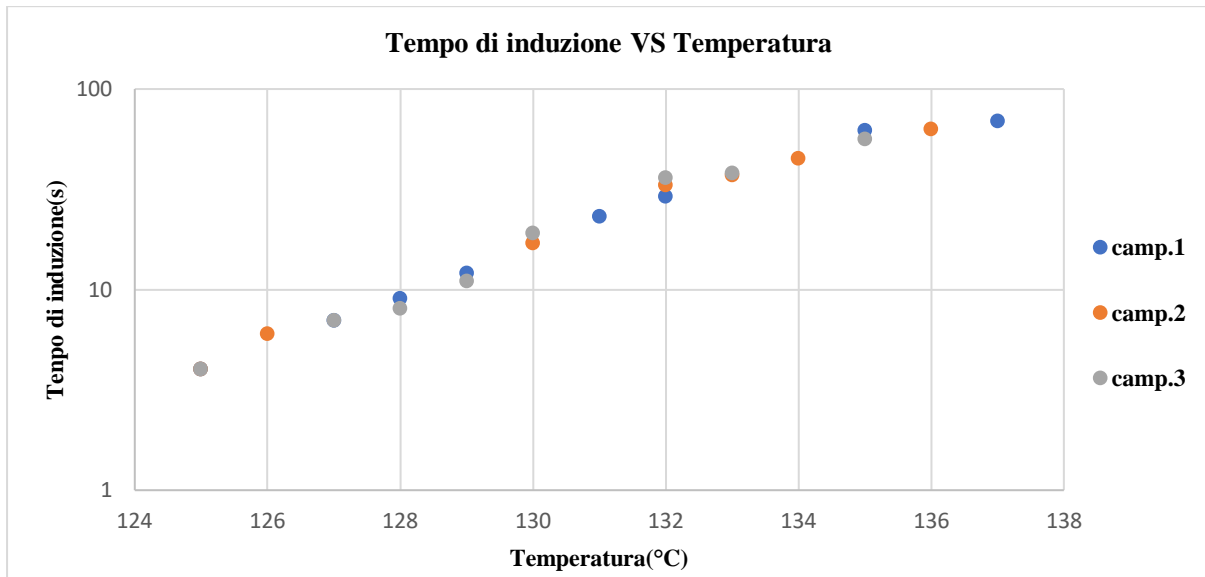


GRAFICO 3.1.9 – Riproducibilità della misura del tempo di induzione in funzione della temperatura per PPH4

Dal grafico 3.1.9 come nel grafico 3.1.8 notiamo che con un aumento della temperatura aumenta anche il tempo di induzione per il campione PPH4.

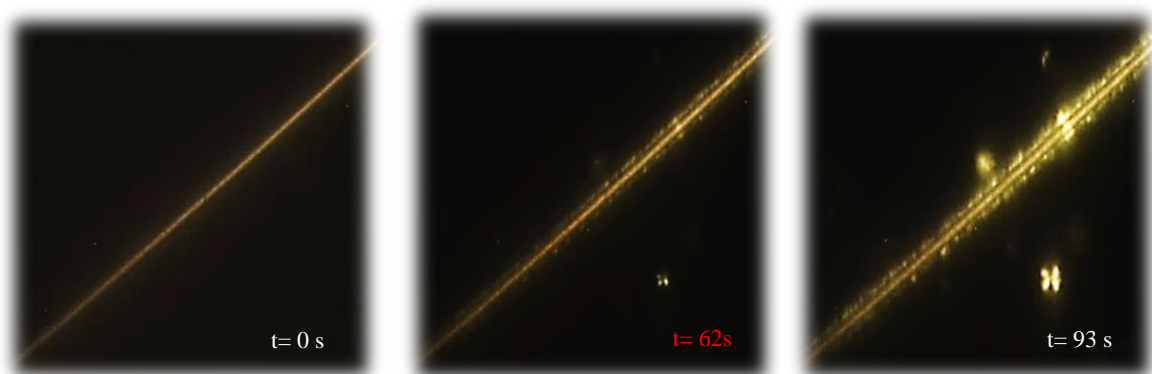


FIGURA 3.1.8 – Tempo di induzione in fibra di Kevlar per il campione PPH3 alla temperatura 135 °C

Come si vede nella figura 3.1.8 il tempo di induzione per il campione PPH3 nella temperatura 135 °C è di 62 secondi.

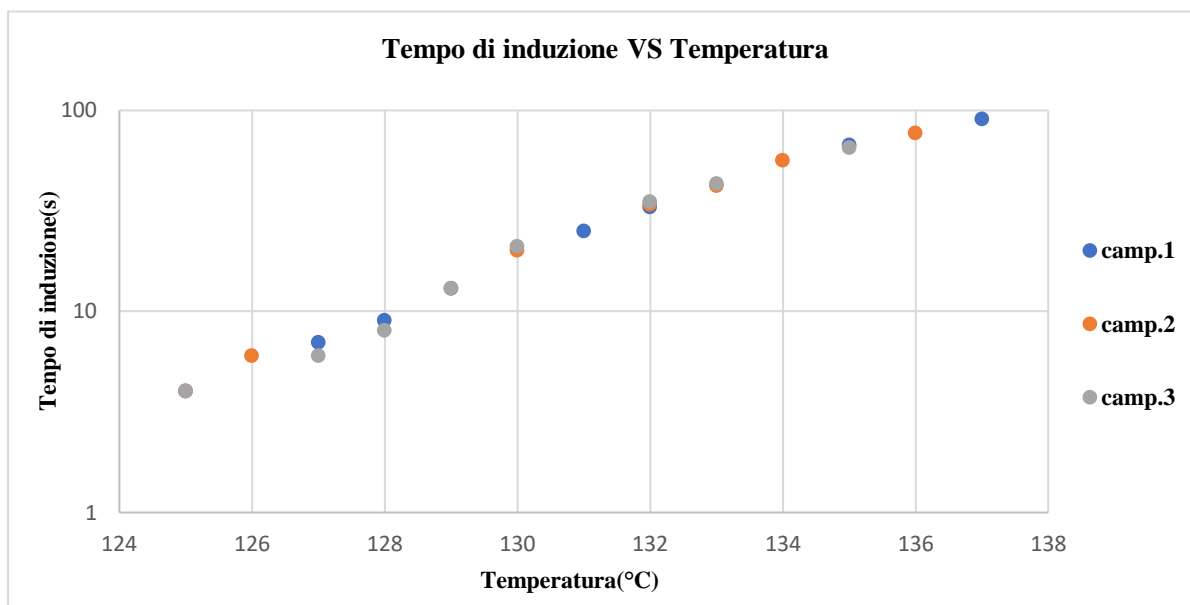


GRAFICO 3.1.10 – Riproducibilità della misura del tempo di induzione in funzione con temperatura per PPH3

Come nei primi due casi anche nel grafico 3.1.10 vediamo che con un aumento della temperatura aumenta anche il tempo di induzione per il campione PPH3.

Alla fine, facciamo un confronto del tempo di induzione con temperatura per i tre campioni PPH2, PPH4 e PPH3:

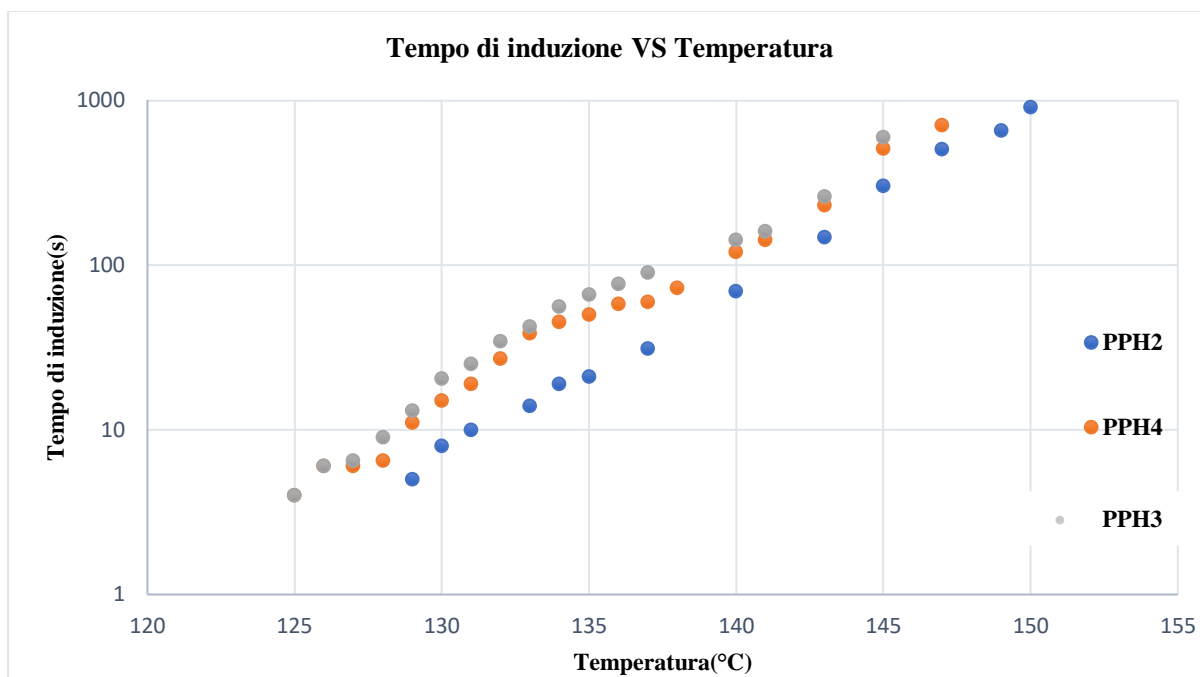


GRAFICO 3.1.11 – Tempo di induzione in funzione con temperatura per i tre campioni PPH2, PPH4 e PPH3

Nel grafico 3.1.11 si presenta la variazione del tempo di induzione con la temperatura per tutti e tre i campioni che abbiamo studiato usando la fibra di Kevlar. La variazione del tempo di induzione è notevole: esso aumenta di circa 100 volte passando da 130°C a 145°C per tutti i materiali. Nel caso del PPH3 il tempo di induzione è maggiore rispetto a PPH4 e PPH2. Questo vuol dire che per i polimeri con una massa molecolare più alta il tempo in cui i cristalli nucleano alla superficie di fibra, nel nostro caso fibra di Kevlar, è un tempo più lungo.

➤ **Analisi per la fibra di vetro: velocità di nucleazione:**

Nel caso della fibra di vetro andiamo a misurare la velocità di nucleazione in funzione della temperatura per ciascuno campione, PPH2, PPH4 e PPH3. Per calcolare la velocità di nucleazione dobbiamo considerare la densità di nuclei in funzione del tempo: dalla pendenza della retta di interpolazione di questi dati ricaviamo il valore della velocità di nucleazione.

Le figure seguenti mostrano la formazione di cristalli lungo la fibra di vetro.

Dalla figura 3.1.9 vediamo la formazione degli sferuliti sulla superficie della fibra di vetro alla temperatura di 128 °C. Nella prima foto si vede che si è formato solo uno sferulite per un tempo 33 secondi, nella seconda immagine, per un tempo di 47 secondi si sono formati 3 sferuliti e così via. Da questo notiamo che il numero di sferuliti aumenta nel tempo con una certa velocità.

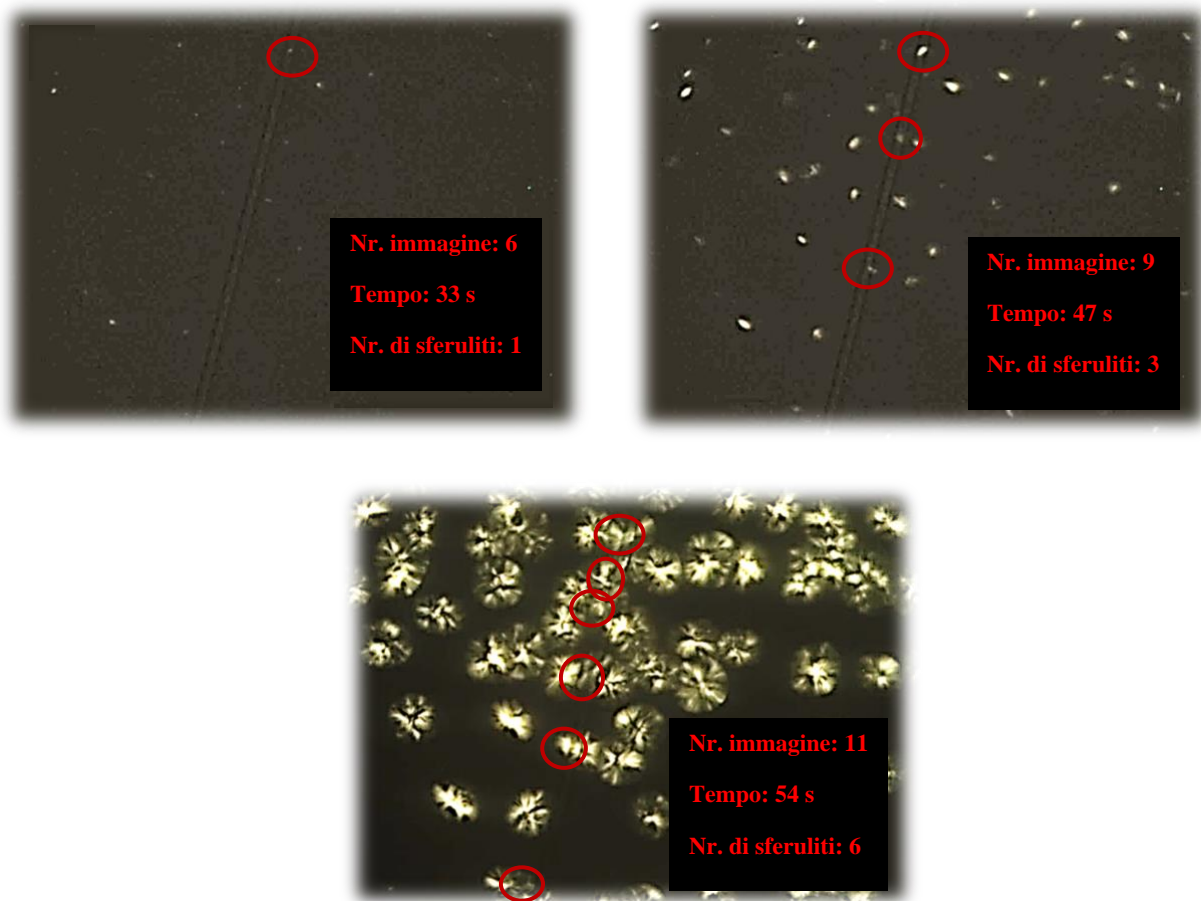


FIGURA 3.1.9 – Formazione dei cristalli sulla superficie della fibra di vetro per il campione PPH2 alla temperatura di 128 °C

Dalle informazioni che otteniamo da questa immagine per ogni temperatura e dal quanto spiegato nel paragrafo 2.3.3, dove si spiega il calcolo della densità dei nuclei costruiamo il grafico densità di nuclei in funzione del tempo:

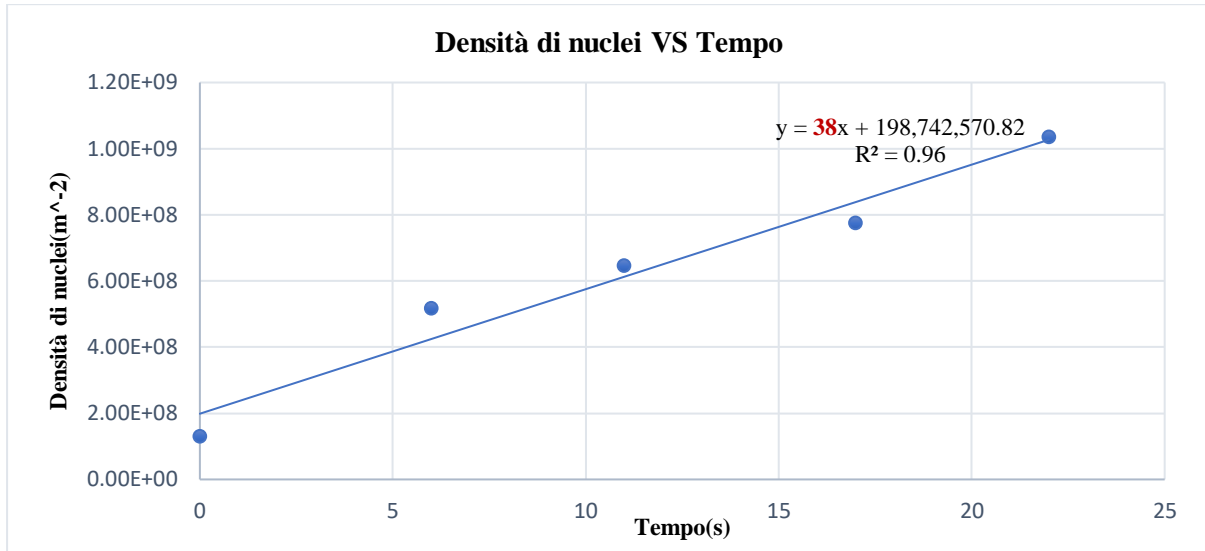


GRAFICO 3.1.12 – Densità di nuclei in funzione del tempo per il campione PPH2 per la temperatura di 128 °C

Nel grafico 3.1.12 è mostrato l'aumento della densità di nuclei in funzione del tempo, dove la pendenza della retta di interpolazione rappresenta la velocità di nucleazione. Per ogni temperatura dell'intervallo preso in considerazione valutiamo la variazione di densità di nuclei nel tempo per misurare la velocità di nucleazione e vedere come essa dipenda dalla temperatura.

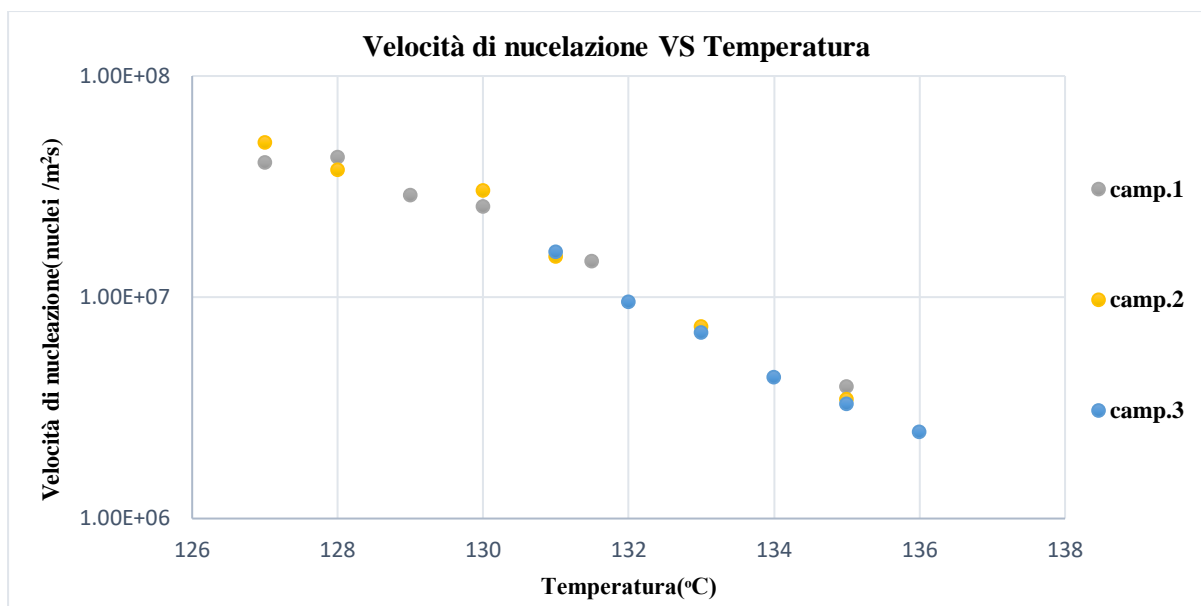


GRAFICO 3.1.13 – Riproducibilità di velocità di nucleazione in funzione con temperatura per il campione PPH2

Nel grafico 3.1.13 si presenta la riproducibilità della velocità di nucleazione in funzione della temperatura per il campione PPH2. Possiamo notare che per temperature alte la velocità di nucleazione diminuisce. Cioè aumentando la temperatura la velocità con cui i nuclei si formano si abbassa.

Facciamo le stesse elaborazioni per gli altri due campioni:

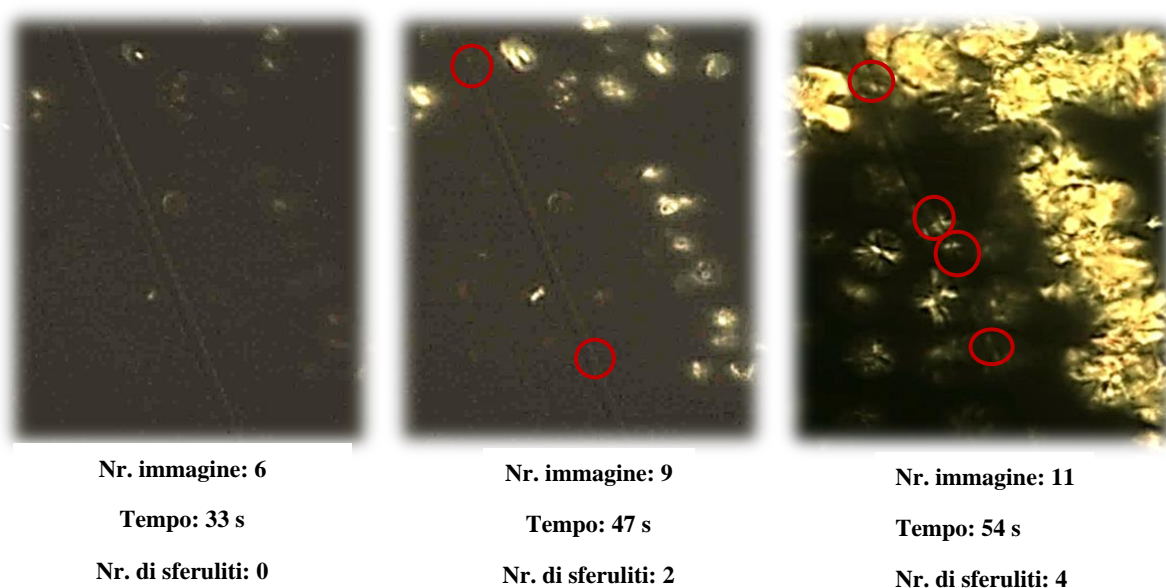


FIGURA 3.1.10 – Formazione dei cristalli sulla superficie della fibra di vetro per il campione PPH4 alla temperatura di 128 °C

Nella figura 3.1.10 vediamo come aumenta il numero di sferuliti con il tempo per il campione PPH4 a 128°C. In confronto al caso del campione PPH2 per gli stessi tempi vediamo che nel PPH4 il numero di sferuliti è ridotto. Ad esempi, se consideriamo la prima immagine della figura 3.1.9 per il campione PPH2 vediamo che si è formato uno sferulite, ma nel caso di PPH4 nello stesso tempo non si è formato nessun sferulite e così via per le altre immagini.

Andiamo a presentare graficamente la densità di nuclei con il tempo per il campione PPH4:

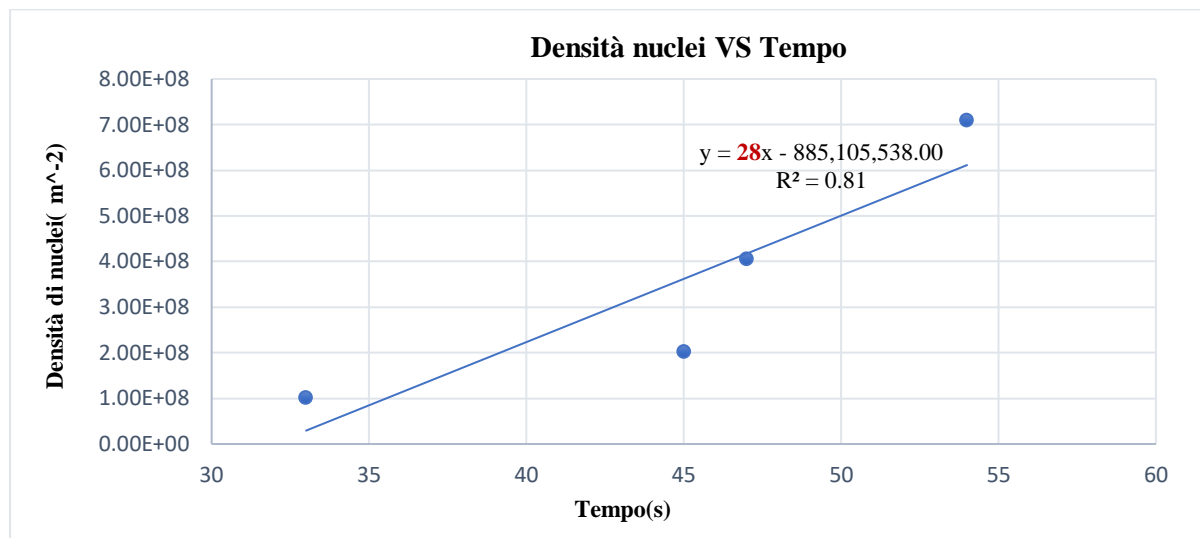


GRAFICO 3.1.14 – Densità di nuclei in funzione del tempo per il campione PPH4 per la temperatura di 128 °C

Dal grafico 3.1.14 come nel primo caso, valutiamo la velocità di nucleazione dalla pendenza della retta di interpolazione. Questo lo facciamo per ogni temperatura e dopo mettiamo in grafico le velocità di nucleazione in funzione della temperatura, come mostrato in seguito:

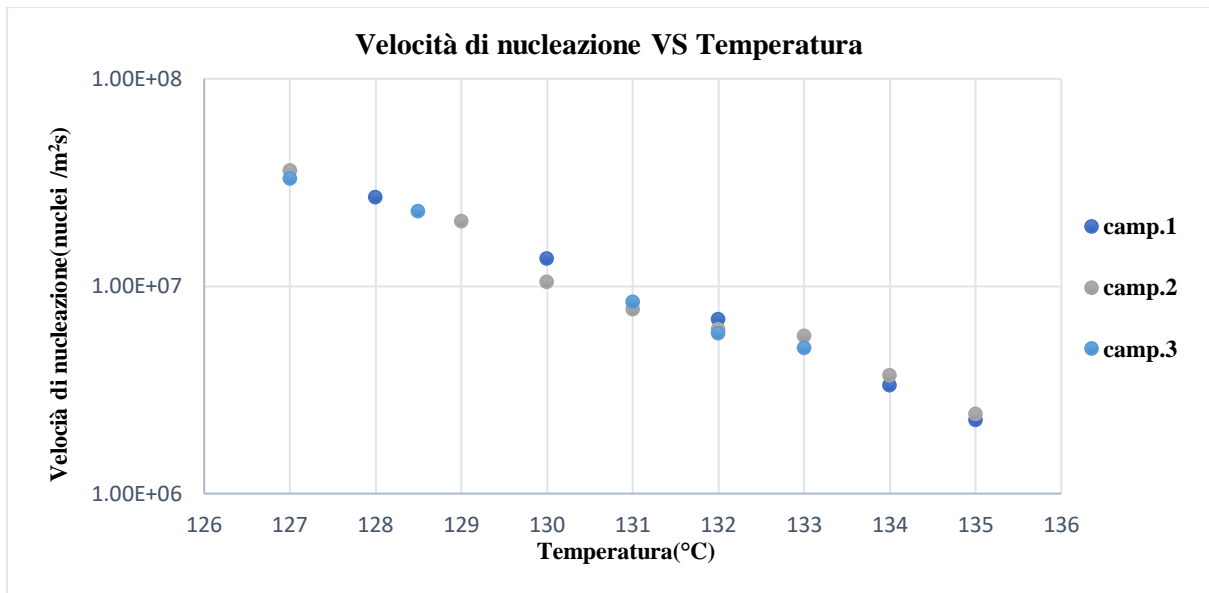


GRAFICO 3.1.15 – Riproducibilità di velocità di nucleazione in funzione con temperatura per il campione PPH4

Anche nel grafico 3.1.15 vediamo che con un aumento della temperatura diminuisce la velocità di nucleazione come nel caso del campione PPH2.

Mostriamo di nuovo, come nei due primi campioni, anche per il campione PPH3 la formazione degli sferuliti sulla superficie della fibra di vetro alla temperatura di 128 °C:

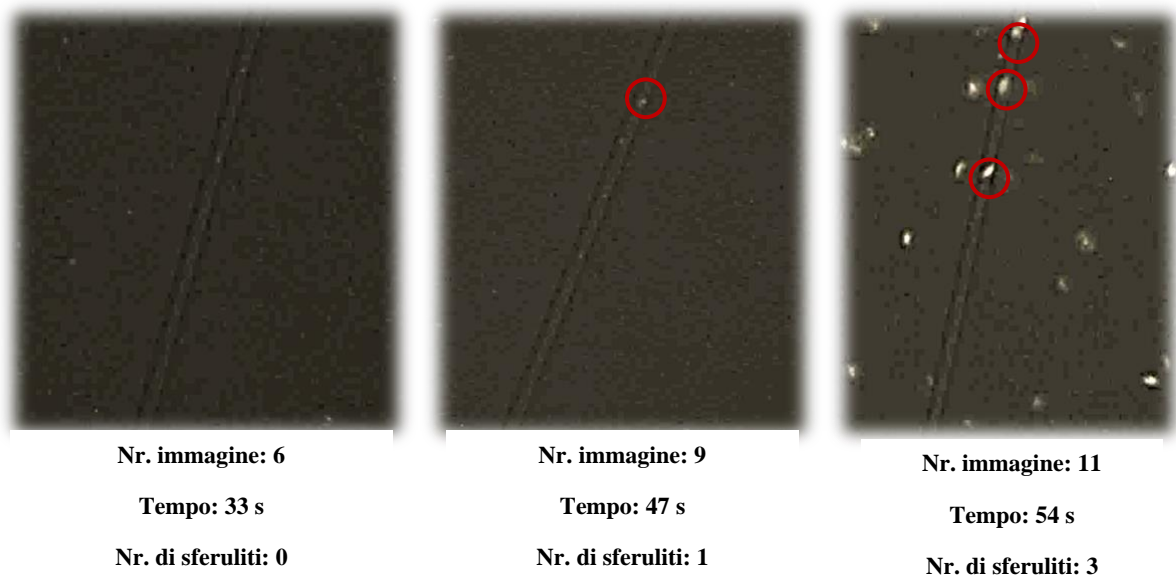


FIGURA 3.1.11 – Formazione dei cristalli sulla superficie della fibra di vetro per il campione PPH3 alla temperatura di 128 °C

Anche per il campione PPH3 il numero di sferuliti aumenta con il tempo. Se facciamo i confronti con i due altri campioni concludiamo che aumentando la massa molecolare del campione, a parità di tempo e temperatura il numero dei sferuliti diminuisce.

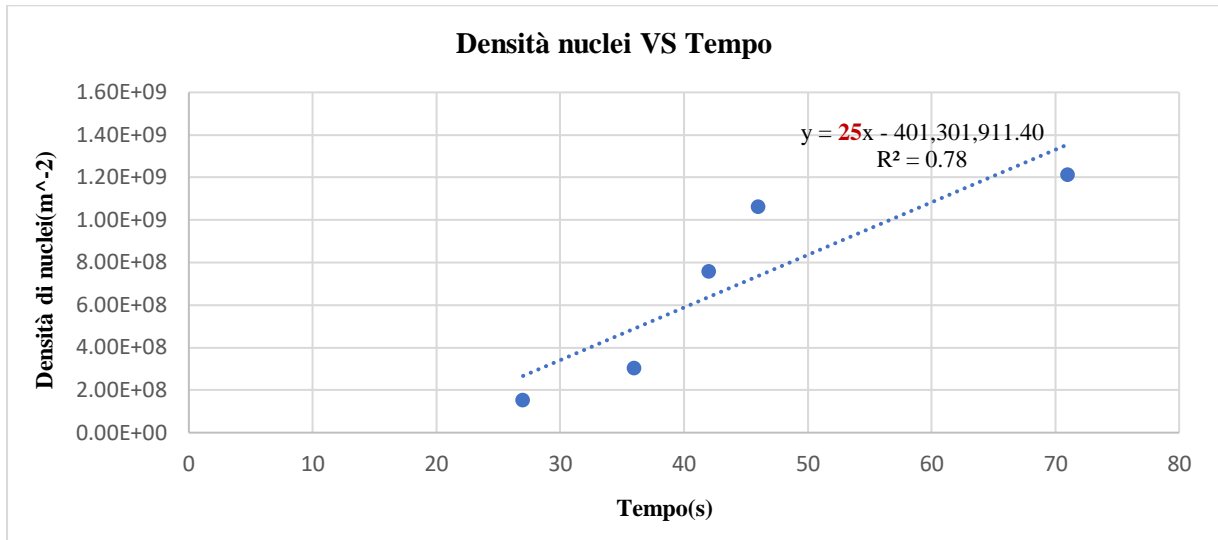


GRAFICO 3.1.16 – Densità di nuclei in funzione con tempo per il campione PPH3 per la temperatura di 128 °C

Come nei primi casi anche dal grafico 3.1.16 prendiamo la velocità di nucleazione dalla pendenza della retta di interpolazione di densità di nuclei in funzione del tempo.

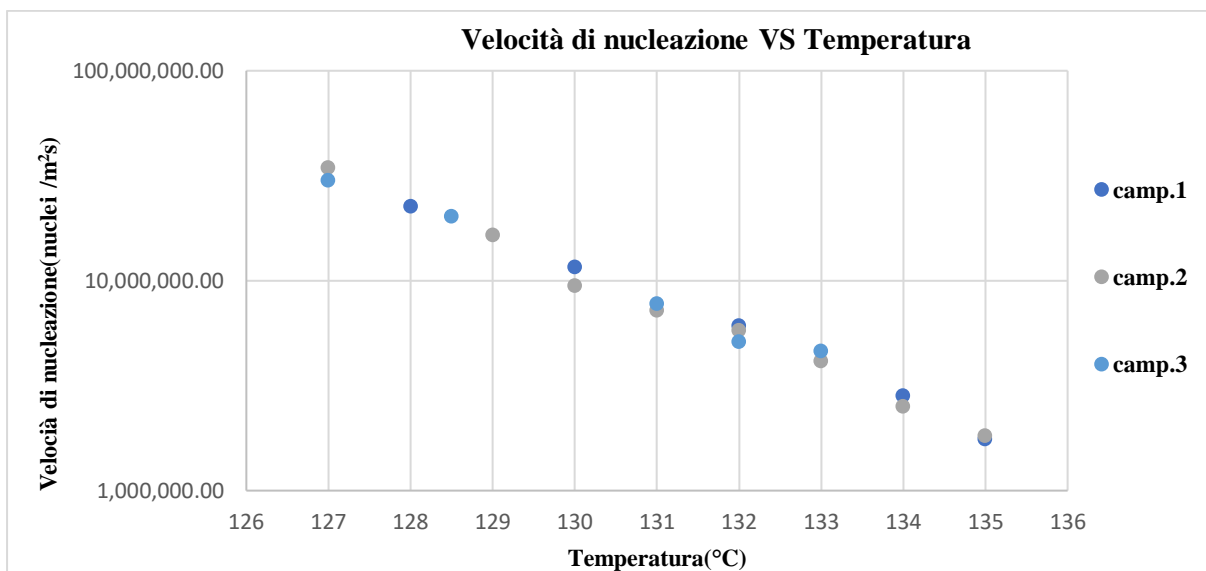


GRAFICO 3.1.17 – Riproducibilità della velocità di nucleazione in funzione della temperatura per il campione PPH3

Come nei casi precedenti anche per il campione PPH3 nel grafico 3.1.17 vediamo che con un aumento della temperatura diminuisce la velocità di nucleazione.

Adesso andiamo a vedere come cambia la velocità di nucleazione in funzione della temperatura per i tre campioni PPH2, PPH4 e PPH3:

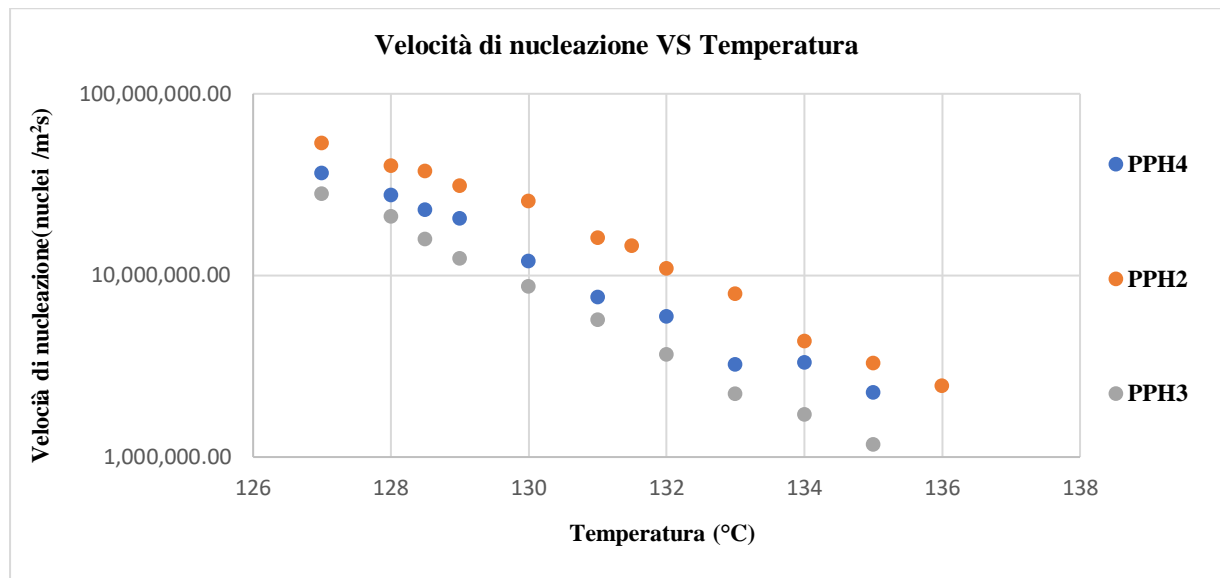


GRAFICO 3.1.18 – Velocità di nucleazione in funzione della temperatura per il tre campioni presi in esame: PPH2, PPH4 e PPH3

Dal grafico 3.1.18 dove si mostra la velocità di nucleazione in funzione con la temperatura, per i tre campioni presi in studi, si arriva alla conclusione che nel caso di PPH2 abbiamo velocità di nucleazione maggiore rispetto a PPH4 e PPH3 per fibra di vetro. Cioè per il campione con massa molecolare più alta la velocità di nucleazione è più bassa. La conclusione è analoga a quanto osservato per la fibra di Kevlar (tempo di induzione), rafforzando la validità dell'andamento riscontrato.

IV. Conclusioni

Le osservazioni al microscopio ottico in polarizzata (POM) del processo di cristallizzazione di PP su due diverse fibre, hanno rivelato la formazione di uno strato transcristallino (TCL) caso della fibra di Kevlar e di una morfologia sferulitica per la fibra di vetro.

Abbiamo visto che per i tre campioni la velocità di crescita dei cristalli diminuisce con la temperatura, ma notiamo anche che i valori di velocità di crescita per i tre campioni sono molto simili tra di loro. Pertanto, le differenze nella velocità di nucleazione riscontrate non sono da attribuire a differenze nella velocità di crescita.

Dall'analisi sulla fibra di Kevlar abbiamo visto che nel caso di PPH3 il tempo di induzione è maggiore rispetto a PPH4 e PPH2. Questo vuol dire che aumentando la massa molecolare il tempo necessario affinché i cristalli appaiano sulla superficie della fibra di Kevlar è più lungo.

Dalle analisi fatte sulla fibra di vetro siamo arrivati alla conclusione che con l'aumento della temperatura nel caso di PPH2 abbiamo velocità di nucleazione maggiore rispetto a PPH4 e PPH3 per fibra di vetro. Cioè per il campione con massa molecolare più alta la velocità di nucleazione è più bassa e diminuisce per alte temperature.

Quindi si può concludere che il comportamento dei PP su entrambe le fibre è analogo e che esiste una dipendenza della velocità di nucleazione dalla massa molecolare. E ipotizzabile che vi sia un ruolo della maggiore viscosità del polimero nel rallentare il processo di nucleazione

Bibliografia

- [1] Polimero, in Treccani.it – Vocabolario Treccani on line, Istituto dell'Enciclopedia Italiana. URL consultato il 13 maggio 2019.
- [2] Polimeri cristallini o semicristallini - xpolymers, 2006
- [3] Cristallinità dei polimeri - Chimicamo, 2008
- [4] Lezioni Prof. Davide Comoretto, Principi di Scienza dei Polimeri, Laurea magistrale, chimica industriale, 2022
- [5] Materiale composito - Wikipedia il 3 gennaio 2023
- [6] I MATERIALI COMPOSITI – Studio di Ingegneria Dott. Ing. Fabio Balcaici,2009
- [7] Wang et al., Introduction to polymer matrix composites, Science Press,2011.
- [8] D. W. CLEGG and A. A. COLLYER (eds) "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics" (Elsevier, London, 1986)
- [9] Marentette, J.; Brown, G., Polymer spherulites: I. Birefringence and morphology, J. Chem. Educ, 1993
- [10] Grado di cristallinità - Wikipedia il 3 gennaio 2023
- [11] Cristallizzazione di polimeri - Crystallization of polymers il 3 gennaio 2023
- [12] Nucleazione - Nucleation il 3 gennaio 2023
- [13] Nucleazione - Wikipedia il 3 gennaio 2023
- [14] Carmeli E., Validation of a method for the comparison of isotactic polypropylene nucleating agent efficiency, Master Thesis in Material Science and Engineering,2017
- [15] Quan H., Li Z.M., Yang M.B., Huang R., On transcrystallinity in semi-crystalline polymer composites,Composites Science and Technology 65 (2005) 999–1021, 2005.
- [16] N. A. Mehl and L. Rebenfeld, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 31,1687 (1993)

- [17] Ishida, H.; Bussi, P., Surface induced crystallization in ultrahigh-modulus polyethylene fiber-reinforced polyethylene composites, *Macromolecules*, 1991
- [18] Kitayama T. Utsumi S, Hamada H, et al. Interfacial properties of PP/PP composites. *J Appl Polym Sci* 2003
- [19] Hoffman JD, Miller RL Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. *Polymer* 1997
- [20] Ishida H. Bussi P. Surface-induced crystallization in ultrahigh- modulus polyethylene fiber reinforced polyethylene composites. *Macromolecules* 1991
- [21] Campbell D. Qayyum MM Melt crystallization of polypropylene: effect of contact with rates. *3 Polym Sci Polym Phys Ed* 1980
- [22] Thomason JL, Van Rooyen AA Transcrystallized interphase in thermoplastic composites 2 Influence of interfacial stress, cooling rate, fiber properties and polymer molecular weight. *J Mater Sci* 1992
- [23] Chen EJH, Hsiao BS. The effects of transcrystalline interphase in advanced polymer composites. *Polym Eng Sci* 1992
- [24] Huang Y. Petermann J. Transcrystalline growth of thermoplastics and LCPs during isothermal crystallization. *J Appl Polym Sci* 1995
- [25] Mukhopadhyay S, Deopura BL, Alagiruswamy R. Interface behavior in polypropylene composites. *J Thermo-plastic Compos Mater* 2003
- [26] Hobbs SY. *Nature. Phys Sci Ed* 1971
- [27] Thomason J Van Rooyen AA Transcrystallized interphase in thermoplastic composites 1. Influence of fiber type and crystallization temperature *Mater Sci* 1992
- [28] Cho K, Kim D, Yoon S. Effect of substrate surface energy on transcrystalline growth and its effect on interfacial adhesion of semicrystalline polymers. *Macromolecules* 2003 36(20) 7652-60
- [29] Wang C, Liu CR. Transcrystallization of polypropylene composites: nucleating ability of fibres. *Polymer* 1999
- [30] Huson MG, McGill WJ. Transcrystallinity in polypropylene, *Polym Sci Pol Chem* 1984

- [31] Lagasse RR. Maxwell B. Experimental study of kinetics of polymer crystallization during shear flow. Polym Eng Sci 1976
- [32] Monasse B. Polypropylene nucleation on a glass-fiber after melt shearing. J Mater Sci 1992
- [33] Gray DG. J Polym Sci Polym Letts Ed 1974
- [34] Caratteristiche del PP - Polipropilene Bemar Plast, 2008
- [35] Polipropilene isotattico - Chimicamo, 2008
- [36] Polipropilene: proprietà, applicazione e tutto quello che c'è da sapere al riguardo - Portale dei prodotti di PCC Group, 2012
- [37] "Cos'è il Kevlar". Dupont. Archiviato dall'originale il 2007-03-20. URL consultato il 2007-03-28
- [38] Fibra di vetro: cos'è, caratteristiche e utilizzi (gavazzispa.it), 2015
- [39] Lezione prof. D. CAVALLO, laboratorio di chimica industriale 2, laurea magistrale, chimica industriale, 2022
- [40] Microscopio ottico - Wikipedia il 3 marzo 2023