

## Indice

### Introduzione

- Gli elastomeri termoplastici 1
- Il polimorfismo del sPP 8
- Obiettivi 17

### Studio delle proprietà strutturali e meccaniche di campioni di sPP ottenuti da catalisi metallocenica

#### Capitolo 1

- Sezione sperimentale** 19
- 1.1 Materiali 19
- 1.2 Tecniche di caratterizzazione strutturale 21

#### Capitolo 2

- Studio delle transizioni polimorfe del sPP durante le procedure di stiro uniassiale a temperatura ambiente** 22
- 2.1 Campioni non orientati 22
- 2.2 Analisi strutturale di fibre di sPP di elevata stereoregolarità stirate a temperatura ambiente 26
- 2.3 Analisi strutturale di fibre di sPP di bassa stereoregolarità stirate a temperatura ambiente 33
- 2.4 Determinazione delle regioni di stabilità delle forme polimorfe del sPP per procedure di stiro uniassiale a temperature ambiente 41

### **Capitolo 3**

<b>Studio delle transizioni polimorfe del sPP durante le procedure di stiro uniaassiale a temperature diverse da quella ambiente.</b>	47
3.1 Analisi strutturale di fibre di sPP stirate a temperatura di 6°C.	47
3.2 Analisi strutturale di fibre di sPP stirate a temperatura di 60°C.	55
3.3 Analisi strutturale di fibre di sPP stirate a temperatura di 80°C.	62
3.4 Determinazione delle regioni di stabilità delle forme polimorfe del sPP per procedure di stiro uniaassiale a temperature diverse da quella ambiente	66
<b>Conclusioni</b>	75

### **Capitolo 4**

<b>L'elasticità del sPP: le transizioni strutturali e le proprietà meccaniche</b>	77
4.1 Materiali e tecniche di analisi sperimentale	78
4.2 Analisi strutturale su fibre	81
4.3 Analisi delle proprietà meccaniche di fibre	85
4.4 Analisi dei risultati sperimentali desunti dalle misure delle proprietà meccaniche delle fibre di sPP alle varie temperature	90
4.5 Ipotesi meccanicistica della transizione strutturale tra le forme cristalline II e III del sPP	94

### **Studio delle proprietà strutturali e meccaniche di sPP ottenuti da Catalisi non metallocenica**

<b>Introduzione</b>	98
---------------------	----

### **Capitolo 5**

<b>Sezione sperimentale</b>	101
-----------------------------	-----

5.1 Materiali	101
5.2 Tecniche sperimentali	103
<b>Capitolo 6</b>	
<b>Caratterizzazione strutturale di un campione ottenuto da catalisi non metallocenica</b>	105
6.1 Analisi strutturale del campione non orientato	105
6.2 Analisi strutturale del campione orientato	120
<b>Capitolo 7</b>	
<b>Disordine strutturale in campioni di sPP ottenuti da catalisi non metallocenica</b>	127
7.1 Analisi dei campioni così come ottenuti da sintesi	127
7.2 Ottenimento della forma I ordinata per cristallizzazione isoterma dal fuso	130
7.3 Analisi strutturale del campione SAFH orientato	134
<b>Capitolo 8</b>	
<b>Caratterizzazione meccanica di campioni ottenuti da catalisi non metallocenica</b>	138
7.1 Analisi meccanica	138
<b>Conclusioni</b>	142
<b>Bibliografia</b>	144

## **Introduzione**

### **Gli elastomeri termoplastici**

Si definisce elastomero un materiale che è capace di subire deformazioni rilevanti per azione di forze relativamente piccole e di recuperare le dimensioni iniziali quando viene rimosso lo sforzo. In genere, gli elastomeri sono materiali polimerici amorfi in cui le macromolecole assumono la conformazione di gomito statistico, che corrisponde al valore di massima entropia possibile. Questa conformazione è facilmente deformabile per azione di forze di trazione di bassa entità, le catene tendono ad assumere una conformazione estesa con diminuzione del contenuto entropico. Il sistema, che è in uno stato di non equilibrio, a questo punto può seguire due strade, se le macromolecole non sono vincolate le une alle altre si può avere scorrimento viscoso delle stesse che vanno a riassumere la conformazione di gomito statistico. Il sistema è in una nuova condizione di equilibrio e se si rimuove la tensione, non si osserva nessuna variazione macroscopica nel provino. Se le catene sono invece vincolate mediante dei nodi, che impediscono lo scorrimento viscoso, il sistema permane in una condizione di non equilibrio finché non viene rimossa la tensione e le catene riacquistano la conformazione di gomito statistico. In questo caso si osserva una variazione delle dimensioni del provino che tende a ritornare alle dimensioni iniziali. Quindi, per avere elasticità è necessario che lo scorrimento viscoso delle catene macromolecolari sia impedito, senza che ciò limiti la possibilità che le catene assumano la conformazione del gomito statistico. A tal fine è sufficiente che le macromolecole siano legate le une alle altre attraverso legami chimici permanenti o da vincoli fisici di natura diversa, così da formare un reticolo tridimensionale.

Da quanto detto risulta facile comprendere come, l'elasticità nelle gomme abbia natura completamente diversa da quelle dei solidi cristallini. In questi ultimi essa è legata a deformazioni molto piccole del reticolo cristallino; gli elementi

strutturali di un cristallo (atomi, molecole o ioni) sotto l'azione di una forza si spostano dalle loro posizioni di equilibrio andando ad occupare posizioni contigue del reticolo, generando una forza di retrazione elastica proporzionale allo spostamento, che tende a riportare gli elementi nelle posizioni iniziali (legge di Hooke). Questa elasticità è di natura puramente energetica. Come già detto in precedenza, nelle gomme l'elasticità è di natura prevalentemente entropica. Questa diversa natura si rispecchia in un diverso andamento del fenomeno all'aumentare della temperatura. Nei solidi cristallini all'aumentare della temperatura aumenta l'ampiezza delle oscillazioni degli elementi del reticolo intorno alle posizioni di equilibrio, portando ad una diminuzione dello sforzo necessario per deformare il solido. Ne risulta che il modulo di Young diminuisce con la temperatura. Nelle gomme invece l'aumento della temperatura è accompagnato ad una maggiore tendenza delle macromolecole ad assumere la conformazione disordinata del gomito statistico e quindi è necessario uno sforzo maggiore per portare le catene ad una conformazione estesa, in questo caso il modulo di Young aumenta con la temperatura.

Un esempio classico di elastomero è la gomma naturale vulcanizzata con zolfo. La vulcanizzazione è un processo di reticolazione chimica irreversibile.

Negli elastomeri termoplastici si ha invece reticolazione fisica, in cui i nodi del reticolo sono costituiti da fasi rigide ad esempio cristalli o fasi amorfe particolarmente rigide in uno stato vetroso.

I tipici elastomeri termoplastici sono materiali scarsamente cristallini con bassa temperatura di transizione vetrosa che possono essere lavorati con le classiche tecniche di lavorazione di plastomeri. Una categoria di elastomeri termoplastici sono quelli in grado di cristallizzare sotto stiro. Il loro comportamento elastico è generalmente attribuito alla formazione, per effetto dello stiro, di piccoli domini cristallini in corrispondenza dei tratti flessibili delle catene macromolecolari della fase amorfa i quali assumono una conformazione estesa. Questi nuclei cristallini agendo da nodi fisici, impediscono alle catene lo scorrimento viscoso e la perdita dell'energia di deformazione.

Per effetto del rilascio della tensione, il grado di cristallinità generalmente diminuisce e le catene tendono a riacquistare la loro conformazione di gomitolo statistico e, a livello macroscopico, si osserva un quasi totale recupero delle dimensioni iniziali del campione; l'elasticità in questi materiali può dirsi allora di natura entropica dovuta alle trasformazioni conformazionali che avvengono nelle catene della fase amorfa che collegano i vari domini cristallini (tie-chains).

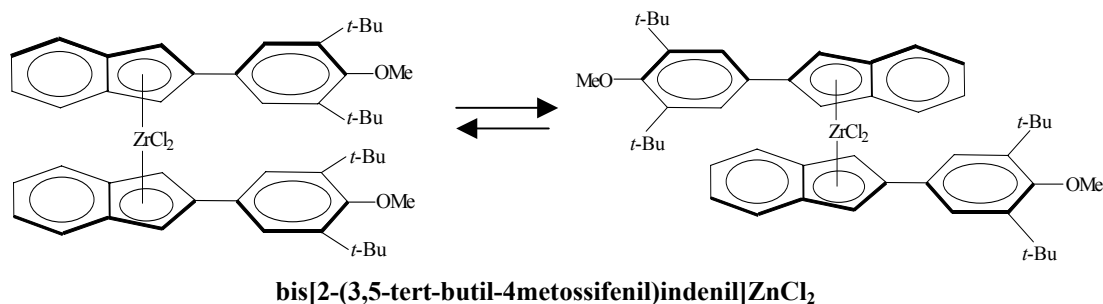
Gli elastomeri termoplastici presentano rispetto ai materiali termoindurenti dei vantaggi legati alla semplicità della formulazione, ad una migliore lavorabilità e al fatto che gli scarti di lavorazione possono essere riutilizzati, ma presentano una bassa stabilità termica e un ridotto intervallo di temperature di utilizzo.

Le poliolefine sono state ampiamente utilizzate nel campo degli elastomeri termoplastici. Il primo esempio di elastomero termoplastico a base poliolefinica risale alla fine degli anni '50<sup>1-3</sup> quando Natta individuò, dal frazionamento con solventi di una miscela eterogenea di polipropilene ottenuto da catalisi Ziegler-Natta classica, nella frazione solubile in etere un materiale elastomerico. Egli ipotizzò che le catene presentassero una microstruttura a stereoblocchi in cui tratti a configurazione isotattica si alternano a tratti a configurazione essenzialmente amorfa. Il comportamento elastomerico è da imputare alla presenza dei tratti isotattici che cristallizzando fungono da nodi fisici in una matrice amorfa.

Negli ultimi anni sono stati sintetizzati numerosi polipropileni elastomerici usando diversi sistemi catalitici. Collette,<sup>4-6</sup> per la Dupont, ha ottenuto, attraverso catalizzatori costituiti da metallo alchili supportati su allumina, polipropilene a stereoblocchi ad elevato peso molecolare che presenta proprietà elastomeriche. L'elasticità è attribuita all'elevato peso molecolare della fase solubile in etere i cui piccoli tratti isotattici possono cocristallizzare con la componente più stereoregolare (insolubile in eptano) fungendo da elemento di reticolazione tra le lunghe catene della fase amorfa.

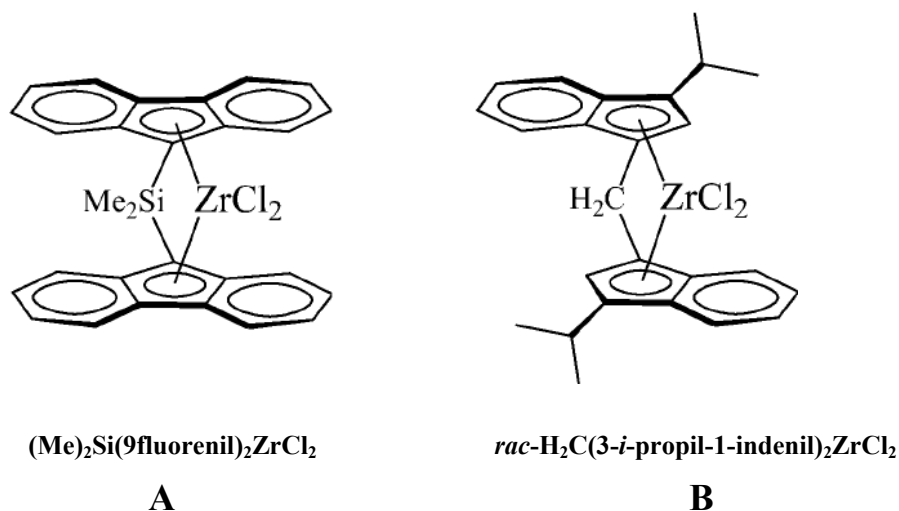
E' stato ottenuto polipropilene elastomerico a stereoblocchi anche attraverso catalizzatori omogenei zircocenici non pontati<sup>7,8</sup> (figura 1) in cui la microstruttura a stereoblocchi è imputata al fatto che il catalizzatore oscilla fra due conformazioni, una a simmetria  $C_2$  che polimerizza il propene a polimero

isotattico e una conformazione asimmetrica che polimerizza il propene a polimero atattico. Se la velocità di interconversione tra le due forme è confrontabile con la velocità di polimerizzazione si ottiene una miscela di polimero eterogenea frazionabile con le classiche tecniche di frazionamento con solvente. Inoltre a seconda dell'ingombro sterico dei sostituenti sugli anelli fenilici, che influenzano la velocità di interconversione fra le due forme, si possono avere polimeri a diverso peso molecolare e con diverse proprietà .



**Figura 1** Sistema catalitico non pontato soggetto ad equilibrio di interconversione fra due forme isomeriche utilizzato per produrre miscele di polipropilene con microstruttura a stereoblocchi.

Inoltre particolari catalizzatori zircocenici a simmetria  $C_{2v}$  (figura 2A) e  $C_2$  (figura 2B) sono in grado di produrre, rispettivamente, polipropilene atattico ad elevato peso molecolare o propilene isotattico di bassa stereoregolarità che presenta buone proprietà elastiche.<sup>9,10</sup> Nel primo caso l'elasticità è attribuibile all'elevata massa molecolare che produce un alto grado di entanglement delle catene,<sup>9</sup> mentre nel secondo caso alla formazione di piccoli domini cristallini grazie alla cristallizzazione dei tratti regolari isotattici molto corti.<sup>9,10</sup>



**Figura 2** Catalizzatori metallocenici a simmetria rispettivamente  $C_{2v}$  (A) e  $C_2$  (B), utilizzati per ottenere, rispettivamente, polipropilene atattico di elevata massa molecolare e polipropilene isotattico di basso peso molecolare.

Anche il polipropilene sindiotattico (sPP) presenta un buon comportamento elastico<sup>11</sup> anche se le sue caratteristiche strutturali poco si addicono ad un elastomero. Infatti questo polimero, ottenuto con catalizzatori metallocenici a simmetria  $C_s$ , è altamente cristallino, con una temperatura di transizione vetrosa relativamente alta (0,-10°C). È stato recentemente ipotizzato che l'elasticità del sPP ha origine, oltre che dall'effetto entropico delle transizioni conformazionali reversibili che avvengono nella fase amorfa, anche da transizioni polimorfe che avvengono nella fase cristallina durante la deformazione plastica ed il successivo rilassamento.<sup>11</sup>

Queste transizioni prevedono la trasformazione reversibile di forme cristalline con catene in conformazione elicoidale in forme polimorfe con catene in conformazione *trans*-planare.

Campioni isotropi di sPP cristallizzati nella forma I elicoidale, stabile, per stiro uniassiale subiscono una deformazione plastica permanente, dovuta all'orientazione lungo la direzione di stiro dei domini cristallini, accompagnata dalla transizione polimorfa della forma I elicoidale nella forma III *trans*-planare. La forma III è stabile solo quando il campione è deformato e tenuto in tensione, e si trasforma nella forma II con catene in conformazione elicoidale quando la



tensione viene rimossa. Corrispondentemente si verifica un recupero parziale delle dimensioni iniziali del campione. Il ritorno elastico è praticamente completo in campioni in morfologia fibrosa, che hanno già subito il processo di deformazione plastica irreversibile, quando sottoposti a cicli successivi di stiro e rilassamento. Anche in questo caso si verifica sempre una transizione reversibile cristallo-cristallo dalla forma II elicoidale alla forma III *trans*-planare durante lo stiro e il successivo rilassamento.<sup>11</sup> Questa transizione avviene allo stato solido nel senso che la forma II e la forma III si interconvertono tra di loro velocemente durante lo stiro ed il rilascio della tensione senza passare attraverso una fase intermedia amorfa e/o disordinata.<sup>12,13</sup> Il processo è cooperativo ed è imposto dai vincoli sterici che causano riarrangiamenti strutturali e conformazionali di porzioni di catena vicine, in tempi brevi.<sup>12-14</sup> Questa cooperatività induce la formazione di catene elicoidali aventi la stessa chiralità nel passare dalla forma III alla forma II. Transizioni di fase di questo tipo sono comuni negli acciai e nel ferro e sono chiamate transizioni martensitiche.<sup>12,13</sup> La driving force che induce il recupero elastico è legata al guadagno entalpico che si ha quando si passa dalla forma III metastabile alla forma II più stabile.

È stato ipotizzato che l'elasticità del sPP sia dovuta ai due contributi entalpico ed entropico legati al ruolo, rispettivamente, della fase cristallina e di quella amorfa. È probabile che le due componenti entalpica ed entropica agiscano contemporaneamente e che, a seconda della stereoregolarità, della microstruttura delle catene, e delle condizioni di stiro una delle due sia predominante rispetto all'altra.<sup>15,16,17</sup>

In particolare, in campioni di elevata stereoregolarità e cristallinità, il contributo entalpico della transizione elica-*trans*-planare è probabilmente predominante, mentre in campioni di basse stereoregolarità e cristallinità il contributo entropico è più importante perché il materiale è essenzialmente amorfo e i piccoli domini cristallini fungono da nodi fisici del reticolo assicurando il recupero elastico. Campioni di bassa stereoregolarità con elevato peso molecolare, presentano infatti buone proprietà elastiche già nello stato indeformato e i provini recuperano le dimensioni iniziali dopo il primo stiro.<sup>16</sup> E' evidente che in questi casi l'elasticità

è legata al contributo delle catene della fase amorfa che tendono, per rimozione della tensione, a tornare nello stato di gomitolo statistico disordinato. L'elasticità è comunque assistita anche da un certo contributo entalpico dovuto alla transizione di fase reversibile tra la forma mesomorfa *trans*-planare e la forma I elicoidale, che avviene durante le procedure di stiro e rilascio della tensione. Infatti, in campioni di bassa stereoregolarità la forma III *trans*-planare non si ottiene mai per stiro, nemmeno per elevate deformazioni. La forma I si trasforma ad elevati rapporti di stiro nella forma mesomorfa *trans*-planare, che a sua volta per rilascio della tensione si ritrasforma nella forma I elicoidale.<sup>17</sup>

Nella sezione successiva viene discusso il polimorfismo del polipropilene sindiotattico.

## Il polimorfismo del polipropilene sindiotattico

Il polipropilene sindiotattico (sPP) fu sintetizzato per la prima volta nel 1960 da Natta e Zambelli usando una serie di catalizzatori omogenei a base di vanadio a bassa temperatura<sup>18</sup>(-70, -80 °C). L'inserzione del monomero è del tipo secondario (2,1) e il controllo della regolarità sterica è dovuta alla chiralità dell'ultima unità inserita, ma il catalizzatore è scarsamente sindiospecifico e regiospecifico e il polimero risultante è poco cristallino con scarse proprietà chimico-fisiche.<sup>20-22</sup>

Solo verso la seconda metà degli anni '80 Ewen è riuscito a sintetizzare il sPP<sup>19</sup> con una nuova classe di catalizzatori omogenei metallocenici; la polimerizzazione avviene mediante inserzione primaria (1,2) del monomero e il controllo della stereoregolarità ad opera del sito catalitico. Questi polimeri sono altamente stereo e regio regolari con temperature di fusione elevate (~ 150 °C).

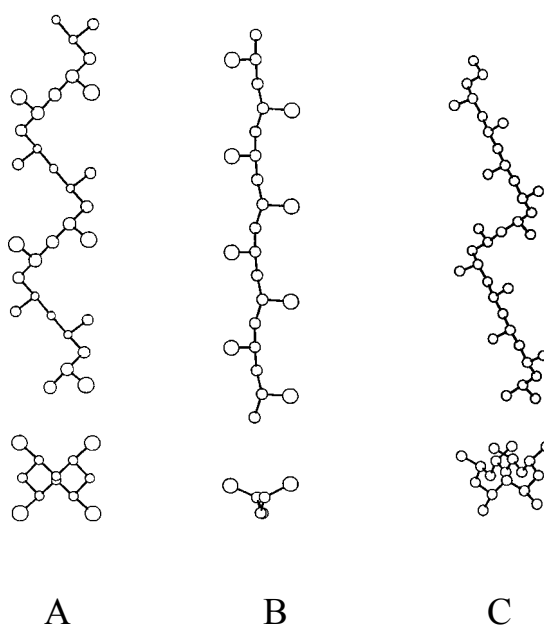
In seguito alla scoperta di Ewen molti studi sono stati fatti che hanno portato ad identificare per il sPP un complesso polimorfismo,<sup>23</sup> che influenza molto le proprietà fisiche ed il comportamento meccanico del polimero.

Sono infatti note per questo polimero quattro forme cristalline denominate forma I, forma II, forma III, forma IV e una fase mesomorfa.

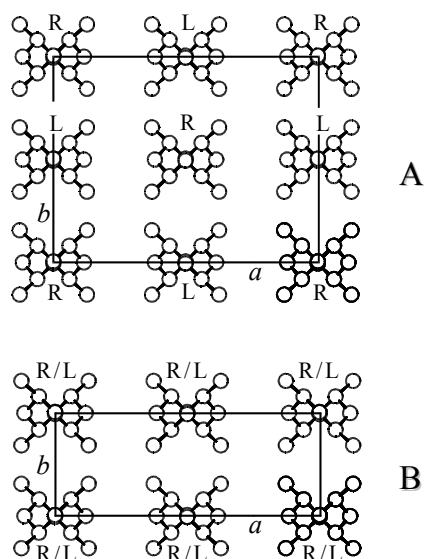
Le forme I e II presentano catene in conformazione elicoidale (TTGG)<sup>23</sup> a simmetria  $s(2/1)2$ , la forma III catene in conformazione transplanare<sup>22</sup>, la forma IV catene in conformazione  $(T_6G_2T_2G_2)_n$ <sup>24</sup> e infine la forma mesomorfa catene in conformazione transplanare<sup>25,26</sup> (figura 3). Il polimorfismo del sPP è ancora più complesso perchè le già numerose forme cristalline presentano anche fenomeni di disordine strutturale.

La forma I è la forma cristallina più stabile e si ottiene nelle comuni condizioni di cristallizzazione dal fuso o da soluzione. Questa modificazione<sup>27-30</sup> è caratterizzata da catene in conformazione elicoidale  $s(2/1)2$  impacchettate in una cella ortorombica con assi:  $a = 14.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.2 \text{ \AA}$  e  $c = 7.4 \text{ \AA}$ . Gli assi dell'elica si trovano nelle posizioni  $(0, 0, z)$  e  $(1/2, 0, z)$  della cella elementare. Le catene con opposto senso di spiralizzazione (destra e sinistra) si alternano lungo gli assi

$a$  e  $b$  della cella elementare (figura 4 A) secondo il gruppo  $Ibca$ .<sup>27</sup> Un raffinamento della struttura ha portato ad un modello di impacchettamento delle catene con simmetria più bassa in accordo con il gruppo spaziale monoclinico  $P2_1/a$ <sup>31</sup>. In figura 2.4 B si riporta il modello ideale della struttura limite disordinata caratterizzato da una distribuzione statistica di eliche destre e sinistre (gruppo spaziale  $Bmcm$ <sup>31,32</sup> con assi di catena:  $a = 14.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6 \text{ \AA}$  e  $c = 7.4 \text{ \AA}$ ).



**Figura 3.** Modelli delle catene di sPP in conformazione elicoidale a simmetria  $s(2/1)2$  (A), trans-planare (B) e in conformazione  $(TG_2T_2G_2)_n$  (C).

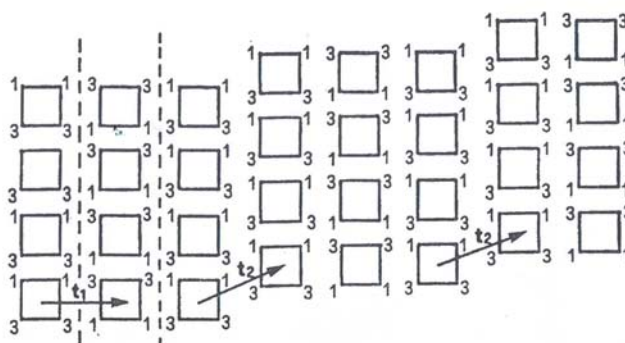


**Figura 4** Modello di impacchettamento delle catene nella forma I limite ordinata del s-PP, gruppo spaziale *Ibca* (A) e modello di impacchettamento della forma I limite disordinata, gruppo spaziale *Bmcm* (B). R = eliche destre, L = eliche sinistre.

La presenza di disordine nell'impilamento delle eliche destre e sinistre è rilevabile dalle intensità dei riflessi nei profili di diffrazione dei raggi X. Campioni di sPP cristallizzati in forma I ordinata presentano pattern di diffrazione dei raggi X caratterizzati dalla presenza dei riflessi 200 a  $2\theta = 12^\circ$ , 020 a  $2\theta = 15.8^\circ$  e 211 a  $2\theta = 18.8^\circ$ : quest'ultimo riflesso è caratteristico di una struttura con perfetta alternanza delle eliche destre e sinistre lungo i due assi *a* e *b* della cella elementare. Campioni cristallizzati a basse temperature e in campioni così come ottenuti da sintesi il riflesso 211 risulta assente o di bassa intensità.<sup>32</sup>

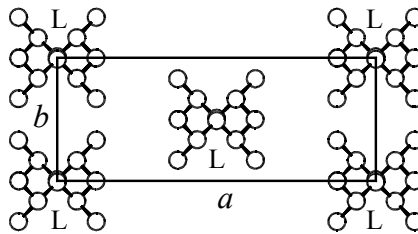
In campioni cristallizzati in forma I a bassa temperatura di cristallizzazione, può essere presente un altro tipo di disordine, caratterizzato dalla presenza di situazioni di impacchettamento locale delle catene simili a quello della forma II. In figura 5 si riporta un modello schematico che evidenzia difetti nell'impilamento di strati *bc* di macromolecole<sup>33</sup>. Questi difetti comportano uno spostamento di  $b/4$

lungo l'asse  $b$  di strati  $bc$  e producono impacchettamenti locali simili alla forma II. Questo tipo di disordine è stato definito “ $b/4$  shift” .



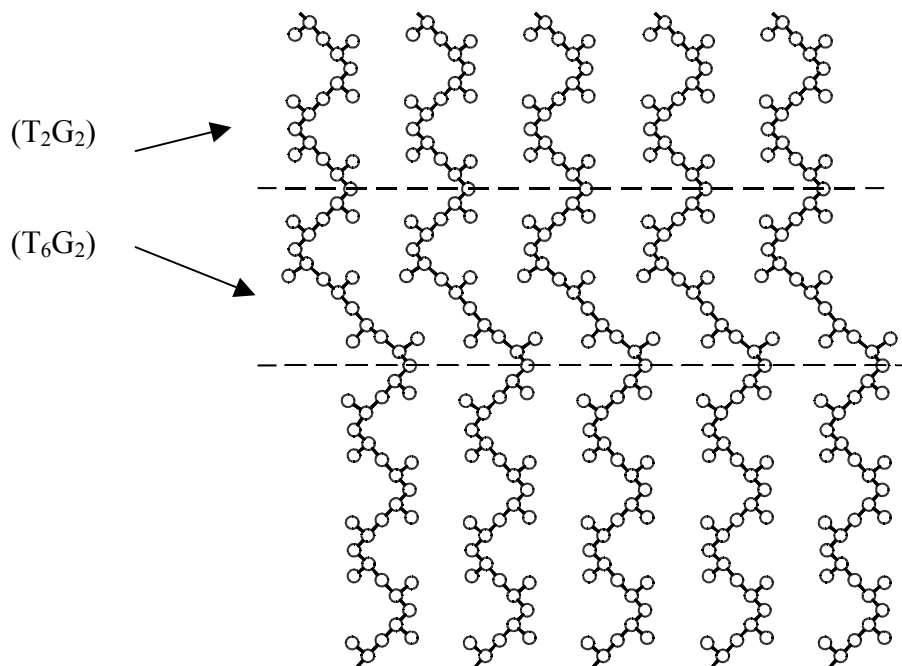
**Figura 5** Modello di impacchettamento delle catene nella forma I con difetti di impilamento di strati  $bc$  di catene lungo l'asse  $b$  (disordine “ $b/4$  shift”). I quadrati indicano catene di sPP in conformazione elicoidale, mentre i numeri ai vertici dei quadrati indicano le quote (in unità  $c/4$ ) dei gruppi metili.

La forma II del sPP si ottiene in campioni di bassa stereoregolarità ottenuti con catalizzatori a base di vanadio<sup>19,20</sup> stirati a temperatura ambiente, o anche, per ricottura di fibre a temperature maggiori di 100°C. nella forma II le catene in conformazione elicoidale sono impaccate in una cella ortorombica con assi di catena  $a = 14.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6 \text{ \AA}$  e  $c = 7.4 \text{ \AA}$ , il gruppo spaziale proposto è  $C222_1$  e le catene hanno tutte la stessa chiralità (figura 6).<sup>21</sup>



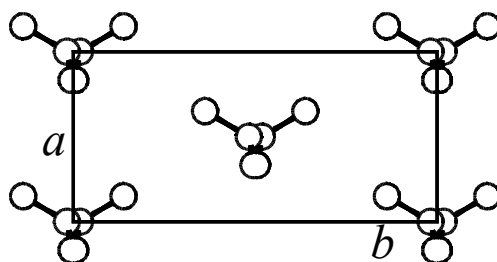
**Figura 6** Modello di impacchettamento delle catene nella forma II del s-PP. Gruppo spaziale  $C222_1$ . L = eliche sinistre.

Solo recentemente la forma II è stata riscontrata anche in campioni in polvere<sup>34</sup> di elevata stereoregolarità. Un'analisi più approfondita ha mostrato che in questi campioni è presente del disordine di tipo conformazionale denominato “kink bands” caratterizzato dalla presenza, lungo le catene a conformazione essenzialmente elicoidale, di tratti a conformazione transplanare (figura 7).



**Figura 7** Modello di conformazione disordinata del sPP con difetti “kink bands” caratterizzati da tratti di catena transplanare ( $T_6$ ) in tratti a conformazione elicoidale ( $T_2G_2$ ).

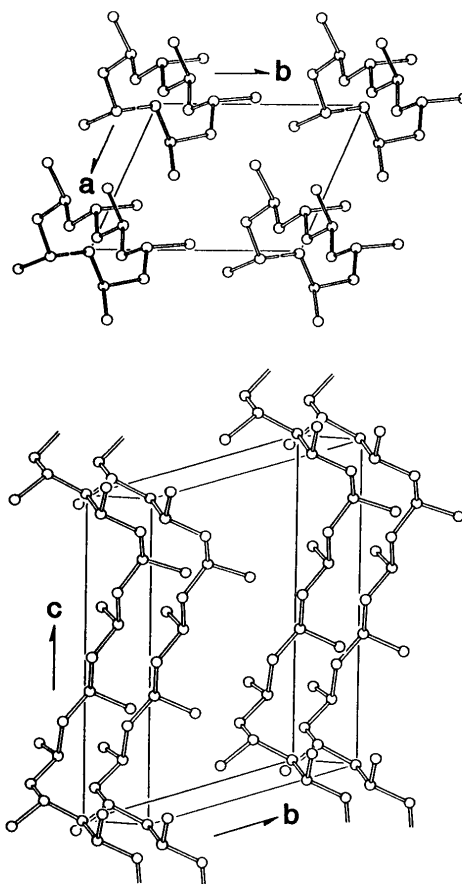
La forma III si ottiene per stiro a temperatura ambiente di campioni di elevata stereoregolarità.<sup>35 23</sup> Le catene in conformazione transplanare sono impacchettate in una cella elementare ortorombica (figura 8) con assi  $a = 5.22 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.17 \text{ \AA}$  e  $c = 5.06 \text{ \AA}$  (gruppo spaziale  $P2_1cn$ ).<sup>35</sup> La forma III è metastabile e per ricottura o rilascio della tensione transisce nelle più stabili forme elicoidali.



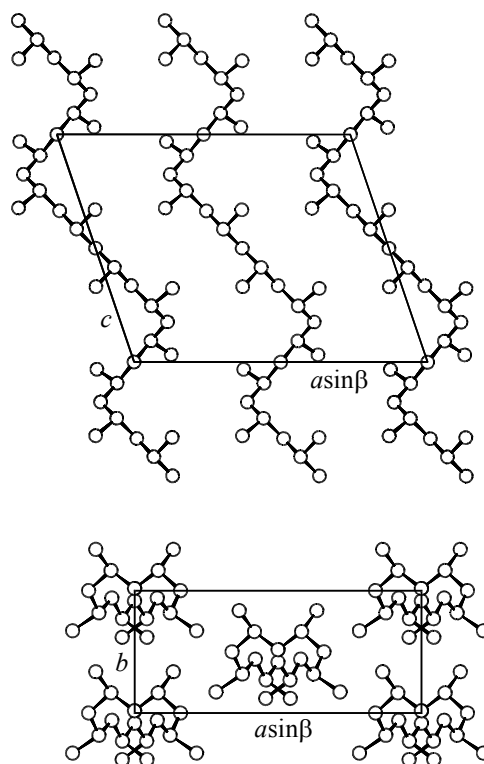
**Figura 8** Modello di impacchettamento delle catene nella forma III del s-PP. Gruppo spaziale  $P2_1cn$ .

La forma IV è stata ottenuta da Chatani per esposizione di fibre in forma III a vapori di solvente (benzene, toluene)<sup>24</sup> a temperatura inferiore a  $50^\circ\text{C}$ . Le catene in conformazione  $(T_6G_2T_2G_2)_n$  (mostrata in figura 1 C), sono impacchettate in una cella triclina con assi  $a = 5.72 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.64 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.6 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.1^\circ$ ,  $\beta = 88.8^\circ$  e  $\gamma = 112.0^\circ$  secondo il gruppo spaziale  $P1$  (figura 9).<sup>24</sup> La conformazione delle catene nella forma IV è caratterizzata da tratti elicoidali  $T_2G_2$  e da tratti *trans*-planari  $T_6$ . Recentemente è stato dimostrato che la struttura della forma IV può essere descritta anche con un modello alternativo a simmetria più alta, utilizzando una cella elementare monoclinica con assi  $a=14.17 \text{ \AA}$ ,  $b=5.72 \text{ \AA}$ ,  $c=11.6 \text{ \AA}$  e  $\beta=108^\circ$  e un gruppo spaziale  $C_2$  (figura 10).<sup>36</sup> Il modello a simmetria più bassa (figura 9) descrive l'ordine a corto raggio, mentre il modello a simmetria più alta (figura 10) rappresenta una struttura media che descrive l'ordine a lungo raggio. La forma IV si trasforma completamente nelle modificazioni elicoidali per ricottura a temperature maggiori di  $50^\circ\text{C}$ .





**Figura 9.** Modello triclinico di impacchettamento delle catene di s-PP nella forma IV. Gruppo spaziale P1.



**Figura 10** Modello monoclinico d'impacchettamento delle catene di *s*-PP nella forma IV. Gruppo spaziale C2.

È stata recentemente ottenuta una fase mesomorfa del sPP caratterizzata da catene in conformazione *trans*-planare.<sup>25,26</sup> Le fasi mesomorfe, peraltro molto comuni in polimeri che presentano polimorfismo, sono caratterizzate da elevato disordine strutturale e nel caso del sPP può essere spontaneamente indotta raffreddando bruscamente a 0°C campioni pressofusi senza sottoporli ad alcuna deformazione meccanica.<sup>25,26</sup> La quantità di mesofase che si può ottenere dipende dal tempo di permanenza del campione a 0°C. Questi risultati sono stati interpretati in letteratura considerando che alla temperatura di 0°C nello stato amorfo ci sono porzioni di catena in conformazione *trans*-planare ed elicoidale in equilibrio tra di loro.<sup>25,26,37,38</sup> La mobilità delle catene ancora presente a tale temperatura rende possibile l'organizzazione dei tratti *trans*-planari in piccoli aggregati cristallini disordinati, dando origine alla forma mesomorfa.

La persistenza a 0°C stabilizza tali domini e previene la cristallizzazione della forma I elicoidale quando si riporta il campione a temperatura ambiente.

Più alta è la stereoregolarità del campione ( $[rrrr]=93-96\%$ ), più veloce è anche la formazione a 0°C della forma mesomorfa e più alto è anche il suo ammontare a temperatura ambiente.<sup>38</sup> Per campioni di sPP stereoirregolari la forma transplanare mesomorfa non può essere ottenuta neppure per lunghi tempi di permanenza a 0°C e la cristallizzazione a temperatura ambiente della forma elicoidale stabile non è più inibita. Questo comportamento è stato spiegato considerando che i difetti di stereoregolarità (come le triadi *mm* o le diadi isolate *m*) sono probabilmente più facilmente tollerati nella conformazione elicoidale delle catene piuttosto che in quella transplanare. In presenza di una grande quantità di difetti configurazionali, lunghi tratti di catene polimeriche cristallizzano solo se assumono la conformazione elicoidale.<sup>37</sup>

## Obiettivi

Come già accennato in precedenza, le transizioni strutturali che avvengono nelle procedure di stiro di campioni di sPP influenzano fortemente le proprietà elastiche di tali materiali. Infatti, come già discusso l'elasticità nel sPP può avere una doppia componente, entalpica ed entropica e, a seconda della stereoregolarità, una delle due può prevalere rispetto all'altra.

In questo lavoro di tesi si analizzano le transizioni di fase che avvengono durante le procedure di stiro uniassiale, responsabili del contributo entalpico all'elasticità, in funzione della stereoregolarità, della temperatura di stiro e del grado di deformazione.

A tale scopo una serie di campioni di sPP, ottenuti da diversi catalizzatori metallocenici, a diversa stereoregolarità verranno sottoposti a procedure di stiro uniassiale sia a temperatura ambiente che a temperature diverse da quella ambiente. Per ogni deformazione vengono registrate le figure di diffrazione dei raggi X da cui si ricava la frazione delle fasi elicoidali e *transplanari*. Questi dati verranno in seguito utilizzati per costruire i diagrammi di fase a varie temperature al fine di identificare le zone di stabilità delle varie forme polimorfe.

Inoltre, al fine di chiarire le relazioni che intercorrono fra microstruttura, polimorfismo e proprietà meccaniche del sPP sono state studiate la struttura e le proprietà fisiche di campioni di sPP preparati con un catalizzatore ottaedrico non metallocenico,<sup>39</sup> caratterizzati da una microstruttura diversa da quella di campioni ottenuti da catalisi metallocenica.

Studio delle proprietà  
strutturali e meccaniche di  
campioni di sPP ottenuti da  
catalisi metallocenica

# Capitolo I

## Sezione sperimentale

### 1.1 Materiali

Al fine di chiarire l'influenza che i difetti sterici hanno sul polimorfismo del sPP ed in particolare sulle transizioni strutturali che hanno luogo durante le deformazioni tensili, sono stati analizzati sette campioni di sPP, di diversa stereoregolarità ottenuti con diversi catalizzatori metallocenici.

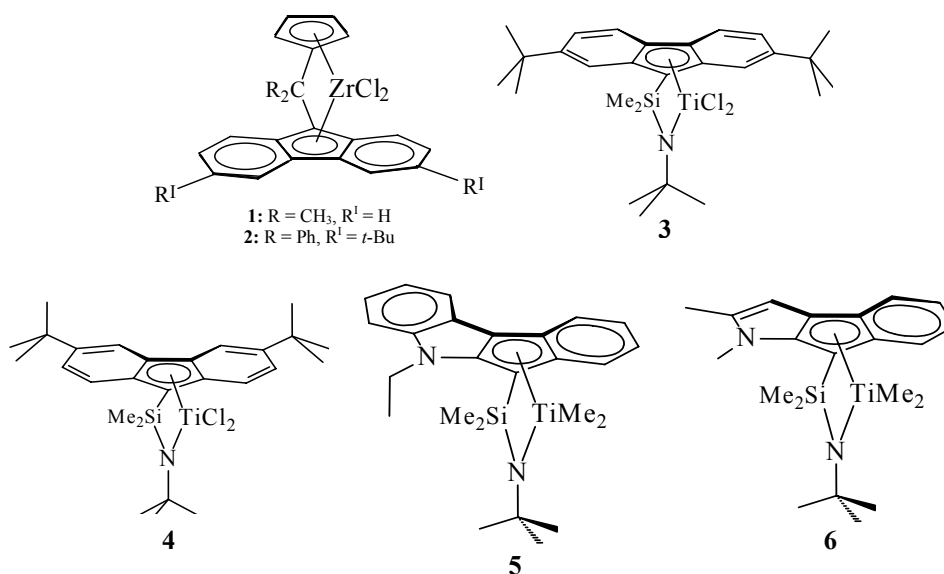
È noto che i catalizzatori metallocenici, a seconda della natura dei ligandi e delle condizioni di polimerizzazione, possono produrre polimeri con diverso ammontare di difetti di stereoregolarità.

Nella figura 1 si riportano le strutture dei catalizzatori utilizzati. Nella tabella 1.1 si riporta il catalizzatore e la temperatura di polimerizzazione utilizzati per la sintesi, la temperatura di fusione, il peso molecolare e la stereoregolarità, espressa come concentrazione della pentade sindiotattica *rrrr*, per tutti i campioni analizzati.

*Tabella 1.1* Temperatura di polimerizzazione ( $T_p$ ), peso molecolare ( $M_w$ ), temperatura di fusione e stereoregolarità ( $[rrrr]$ ) per i campioni di sPP ottenuti con i catalizzatori di figura 1.

Campione	$T_p$ (°C)	Catalizzatore	$M_w$ ( $\times 10^{-5}$ )	$M_w/M_n$	$T_m$ (°C) <sup>a</sup>	$[rrrr]$ (%)
sPPF1	40	2	7.66		150	91.5
sPPF2	60	2	5.09		121-142 <sup>b</sup>	87.0
sPPF3		1	1.93		124	78.0
sPPF4		3	2.97		100	70.6
sPPF5	80	4	2.41		77	60.1
samPP1	70	5	13.1		59	54.6
samPP3	80	6 <sup>c</sup>	11.5		48	45.8

I campioni da sPPF1 ad sPPF5 sono stati forniti dal dr. Abbas Razavi della ATOFINA Petrochemical Research (Texas, USA), mentre i campioni samPP1 e samPP3 sono stati forniti dal dr. Luigi Resconi della Basell Polyolefins (Ferrara).



**Figura 1.1** Struttura dei catalizzatori utilizzati per la sintesi dei campioni di sPP analizzati in questa tesi.

Il campione sPPF3 è stato ottenuto con un classico catalizzatore metallocenico a simmetria C<sub>s</sub> composto da isopropilidene(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio dicloruro (complesso 1 di figura 1)<sup>19</sup> attivato con metil alluminio ossano (MAO), mentre i campioni sPPF1 e sPPF2 sono stati ottenuti, a diverse temperature di polimerizzazione, con il catalizzatore 2 di figura 1, in cui sul ligando fluorenilico sono presenti due gruppi *ter*butile. I campioni sPPF4 e sPPF5 sono ottenuti con sistemi catalitici a geometria costretta composti da complessi di titanio con fluorenilsililammide<sup>40,41</sup> (complessi 3 e 4 di figura 1), mentre i campioni samPP1 e samPP3 sono stati preparati con simili complessi in cui il ligando indenilico è condensato con eterocicli (complessi 5 e 6 di figura 1)<sup>42,43</sup>. Questi complessi del titanio hanno elevata attività e producono sPP con elevato peso molecolare con una concentrazione della pentade sindiotattica ([*rrrr*]) tra il 70 e il 45 %.

I campioni, sottoforma di pellets o di polveri, sono stati sottoposti ad una preliminare indagine mediante diffrazione dei raggi X, al fine di individuare la forma cristallina di partenza, e mediante analisi termica DSC (differential scanning calorimeter) per la determinazione delle temperature di fusione. Le analisi strutturali, effettuate attraverso diffrazione dei raggi X di fibre sono state effettuate su films ottenuti per pressofusione stirati a diversi gradi di deformazione.

## 1.2 Tecniche di caratterizzazione strutturale

I profili di diffrazione dei raggi X dei campioni in polvere sono stati ottenuti mediante un diffrattometro automatico per polveri Philips, utilizzando la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  filtrata con nichel. Tali profili sono stati registrati con una scansione continua dell'angolo di diffrazione  $2\theta$  ad una velocità di  $0.01^\circ/\text{s}$  nell'intervallo  $5^\circ$ - $40^\circ$ .

Campioni pressofusi sono stati ottenuti fondendo il materiale in polvere sotto una pressa riscaldante a temperature superiori di  $20^\circ\text{C}$  alla temperatura di fusione dei campioni, lasciando a tale temperatura per 5 minuti e raffreddando rapidamente a temperatura ambiente.

Fibre orientate dei vari campioni sono state ottenute stirando i film presso fusi a vari rapporti di stiro e a diverse temperature. Il grado di deformazione,  $\varepsilon$ , è definito nel seguente modo:

$$\varepsilon = 100 \times \frac{L_f - L_i}{L_i}$$

in cui  $L_f$  ed  $L_i$  sono, rispettivamente, le lunghezze finali ed iniziali del campione.

Le figure di diffrazione dei raggi X di fibre orientate sono state ottenute ancora con la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  e registrate su "imaging plate" BAS-MS utilizzando films Fuji in camera cilindrica avente un raggio di 57.29 mm e in camera piatta posta ad una distanza di 60,21 mm.

Le immagini registrate su film sono state poi lette ed elaborate con il lettore digitale FUJIBAS 1800.



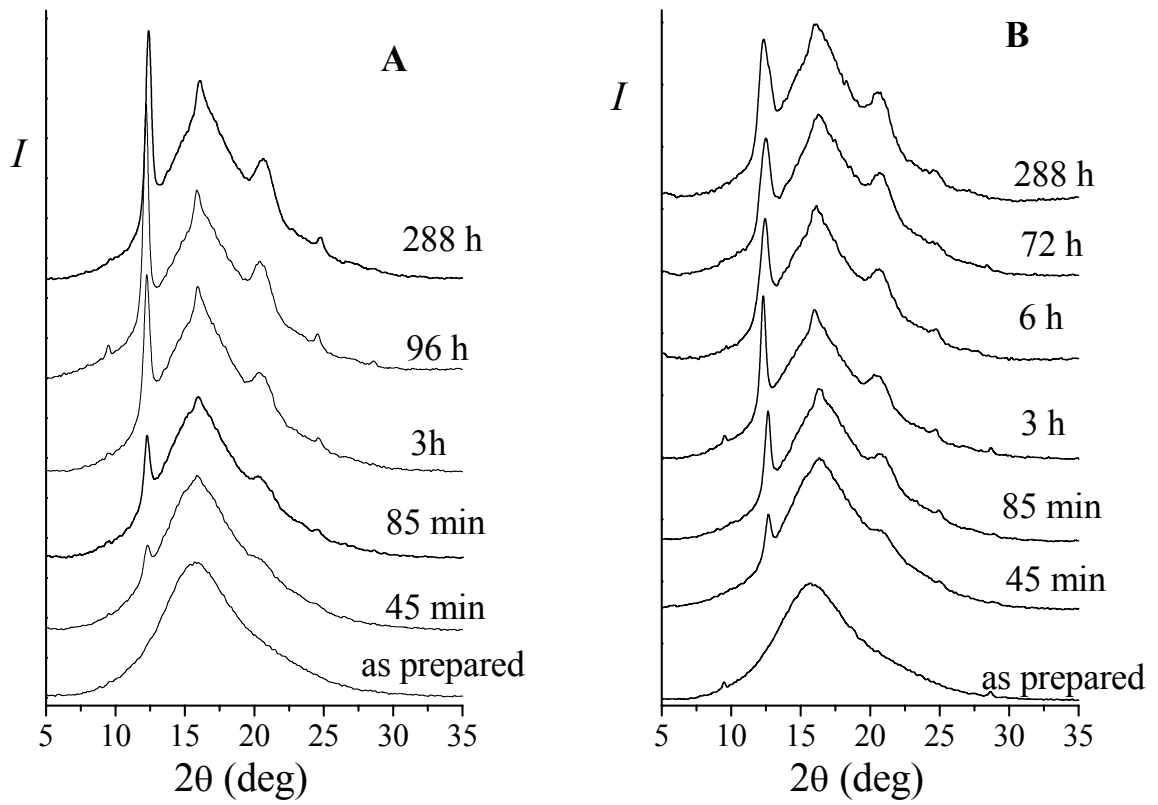
## Capitolo 2

### Studio delle transizioni polimorfe del sPP durante le procedure di stiro uniassiale a temperatura ambiente.

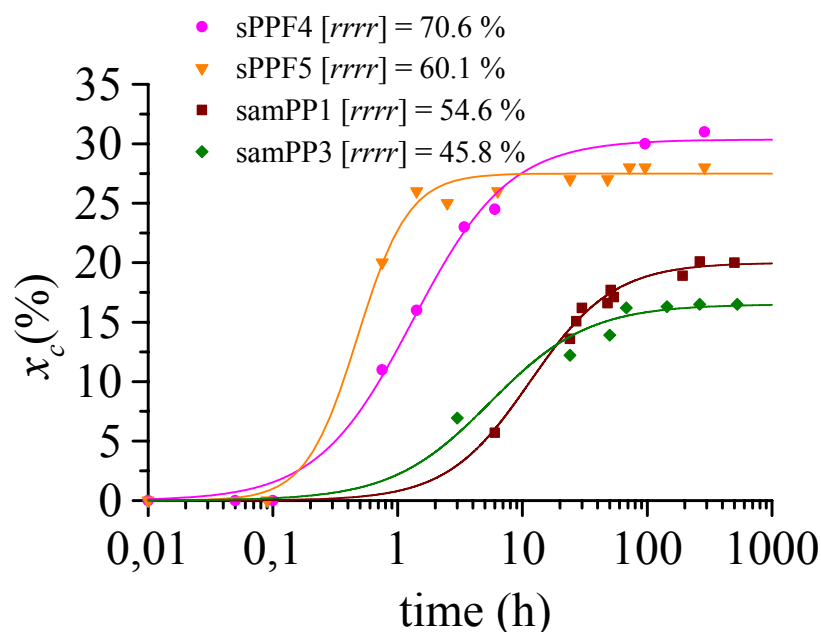
#### 2.1 Campioni non orientati

I film non orientati dei campioni della tabella 1.1 sono stati preparati, come già detto nel capitolo 1, per pressofusione, i campioni sPPF1, sPPF2 e sPPF3, più stereoregolari, cristallizzano per pressofusione. I campioni più irregolari sPPF4, sPPF5, samPP1 e samPP3, invece, non cristallizzano per raffreddamento del fuso a temperatura ambiente, quindi per pressofusione si ottengono campioni amorfi che però cristallizzano nel tempo, a temperatura ambiente, anch'essi nella forma I.

Nella figura 2.1 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di film pressofusi dei campioni sPPF4 e sPPF5 per differenti tempi d'invecchiamento a temperatura ambiente. Nella figura 2.2 si riporta il grado di cristallinità ( $x_c$ ) in funzione del tempo per i campioni sPPF4, sPPF5, samPP1, samPP3. La cristallizzazione si considera terminata, quando il grado di cristallinità rimane pressoché costante nel tempo. Si può notare come dopo una settimana tutti i campioni sono completamente cristallizzati ed in particolare i campioni sPPF4 e sPPF5 con una stereoregolarità di  $[rrrr] = 60-70\%$  raggiungono una cristallinità di circa 28-30%, mentre i campioni samPP1 e samPP3 di più bassa stereoregolarità ( $[rrrr] = 45-55\%$ ) raggiungono una cristallinità massima intorno al 16-20%.



**Figura 2.1** Profili di diffrazione dei raggi X dei film pressofusi dei campioni sPPF4 (A) e sPPF5(B) per differenti tempi d'invecchiamento a temperatura ambiente.

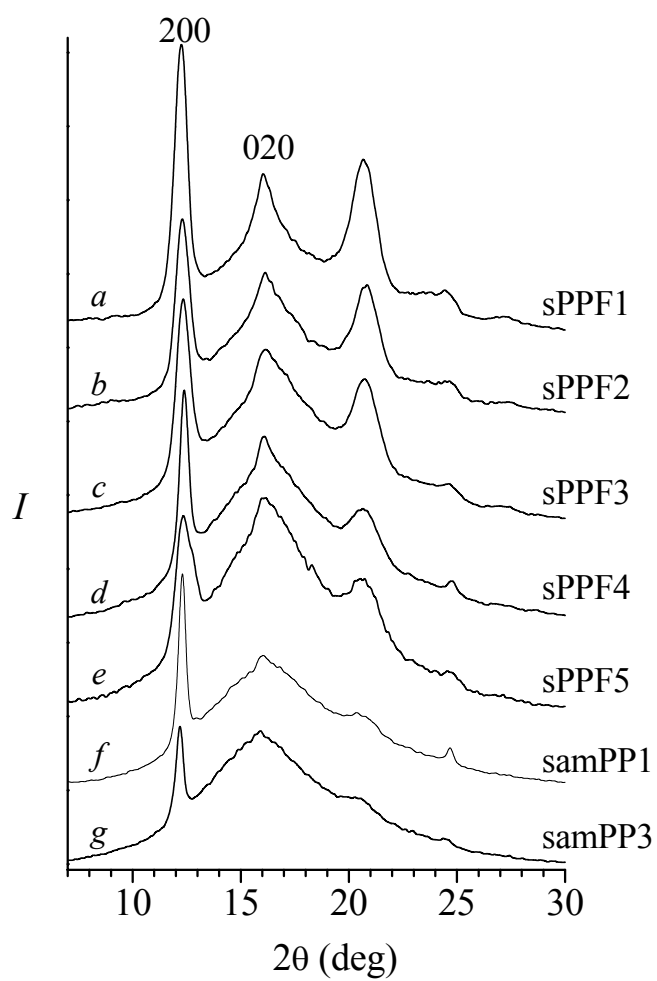


**Figura 2.2** Grado di cristallinità in funzione del tempo per i campioni sPPF4, sPPF5, samPP1 e samPP3 che cristallizzano nel tempo, a temperatura ambiente.

In figura 2.3 si riportano i profili di diffrazione dei raggi X di polveri dei sette campioni pressofusi. Si può notare, come indicato dalla presenza dei riflessi 200 e 020, rispettivamente a  $2\theta = 12.2^\circ$  e  $2\theta = 16^\circ$ , che tutti i campioni (profili a-f) cristallizzano nella forma I elicoidale. L'assenza del riflesso 211 a  $2\theta = 18.8$ , caratteristico dell'alternanza regolare di eliche destre e sinistre lungo gli assi della cella elementare, indica che si ottiene la modificazione disordinata della forma I. Inoltre gli ampi picchi centrati a  $2\theta = 16^\circ$  nei profili e-g indicano la presenza di un certo ammontare di disordine  $b/4$  shift.<sup>33</sup> Per i campioni di più elevata stereoregolarità (sPPF1, sPPF2, sPPF3), che cristallizzano direttamente per raffreddamento dal fuso nella forma I, la cristallinità varia da circa il 60% per il campione sPPF1 ([rrrr] = 91.5) a circa il 40% per il campione sPPF3 ([rrrr] = 78%).

I films non orientati dei campioni cristallizzati sono stati sottoposti a procedure di stiro uniassiale a partire dal 50% di deformazione fino a rottura. Per

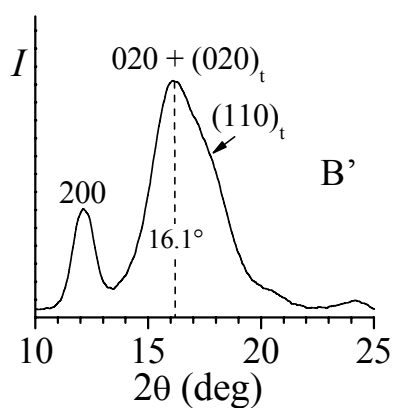
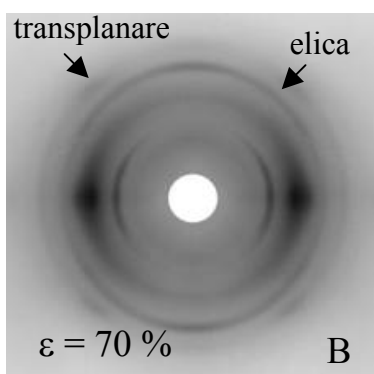
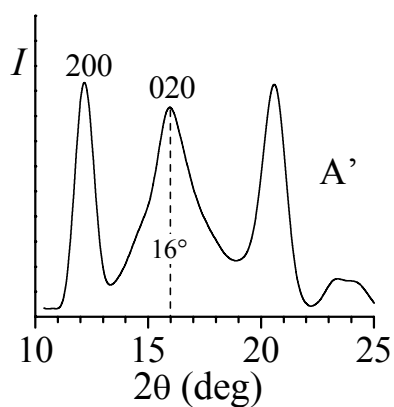
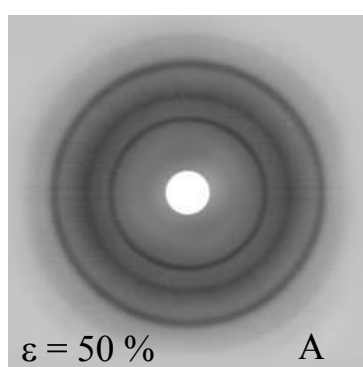
ogni deformazione sono state registrate le immagini di diffrazione dei raggi X di fibre, tenendo il campione in tensione.

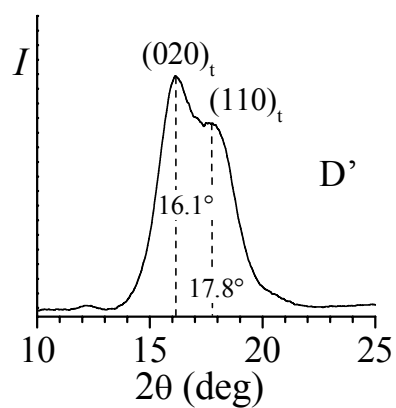
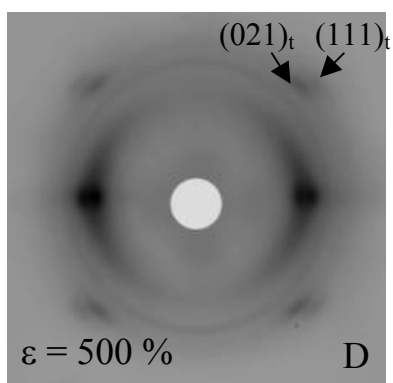
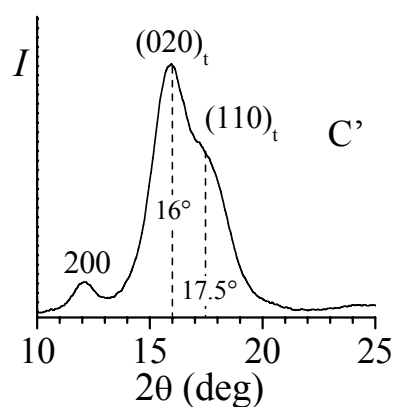
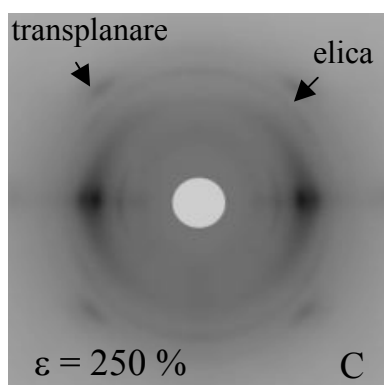


**Figura 2.3** Profili di diffrazione dei raggi X di campioni di sPP ottenuti per pressofusione. I campioni cristallizzano tutti nella forma I elicoidale.

## 2.2 Analisi strutturale di fibre di sPP di elevata stereoregolarità stirate a temperatura ambiente

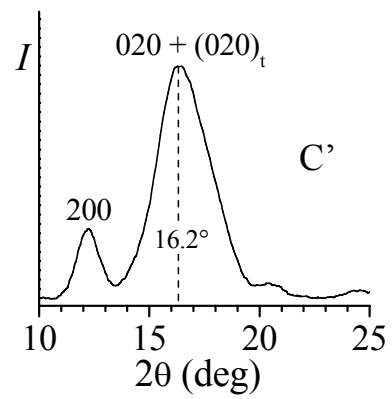
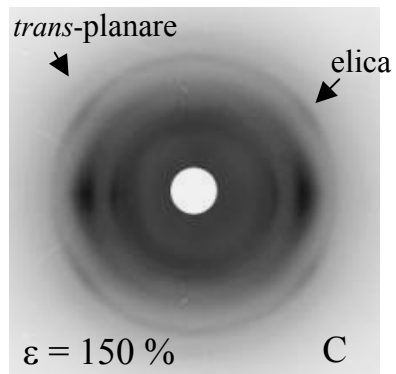
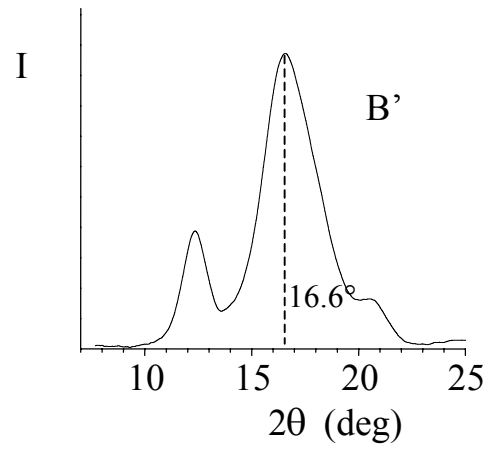
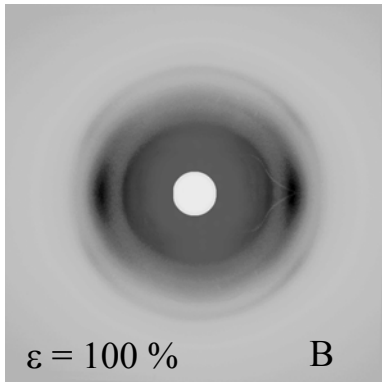
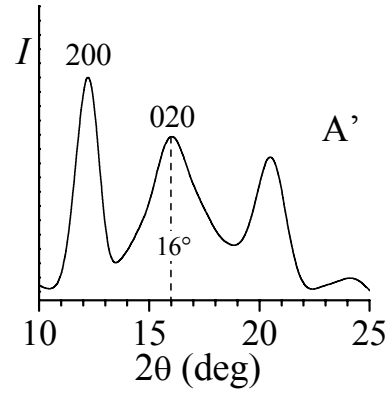
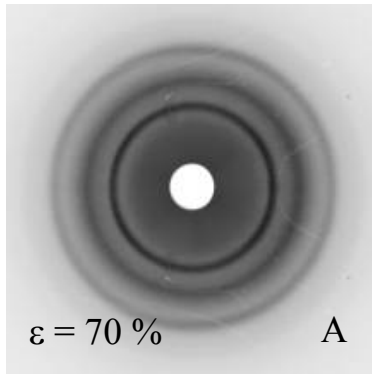
In questo paragrafo si riportano le immagini di diffrazione dei raggi X ed i relativi profili equatoriali dei films dei campioni sPPF1, sPPF2 e sPPF3, stirati a deformazioni crescenti fino alla rottura. In figura 2.4 A-D si riportano le immagini di diffrazione dei raggi X di fibre del campione sPPF1 stirate a diversi valori della deformazione,  $\epsilon$ , ed in figura 2.3 A'-D' i corrispondenti profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale, ai quali è stata sottratta una linea di base.



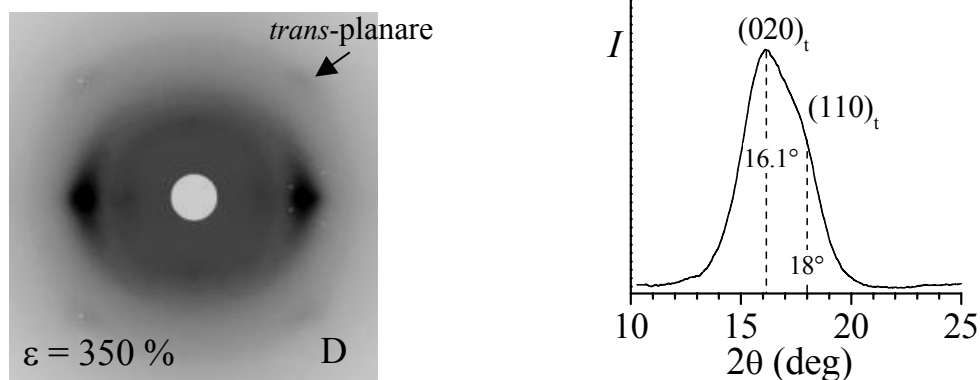


**Figura 2.4** Immagini di diffrazione dei raggi X (A-D) e relativi profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale (A'-D'), di fibre dei campioni sPP1 ( $[r_{rrr}] = 91.5\%$ ), progressivamente stirate a temperatura ambiente alle deformazioni indicate in figura ( $\varepsilon$ ). Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I mentre gli indici  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III trans-planare.

Dalle immagini di diffrazione si può osservare che per basse deformazioni ( $\epsilon=50\%$  figura 2.4 A) non si osservano particolari orientazioni, come indicato dal fatto che l'intensità di diffrazione è circa uniforme lungo l'arco di circonferenza. La presenza di picchi di diffrazione a valori di  $2\theta = 12^\circ$  e  $16^\circ$ , corrispondenti ai riflessi 200 e 020 della forma I, nei profili di diffrazione di figura 2.4 A', indica che il campione è in forma I. Già al 70% di deformazione (figura 2.4 B e B') le intensità di diffrazione risultano fortemente polarizzate in conseguenza dell'allineamento dell'asse  $c$  dei cristalli, lungo la direzione di stiro. Sono ancora presenti i riflessi, sia equatoriali che di primo strato, della forma I, ma compaiono i riflessi equatoriali  $(020)_t$  e  $(110)_t$  e il riflesso di primo strato corrispondente ad una periodicità di catena di  $5.1 \text{ \AA}$ , caratteristici della forma *trans*-planare. Questi dati indicano che una parte della forma I elicoidale si è trasformata nella forma III *trans*-planare. All'aumentare della deformazione l'intensità dei riflessi caratteristici della forma I diminuisce, mentre aumenta l'intensità dei riflessi relativi alla forma III. Alla deformazione del 400% si osserva la scomparsa del riflesso di primo strato corrispondente ad una periodicità di catena di  $7.4 \text{ \AA}$  (figura 2.4 D,D') e del riflesso 200 a  $2\theta = 12.2^\circ$  della forma I.





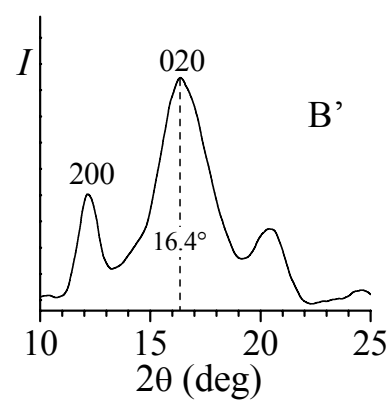
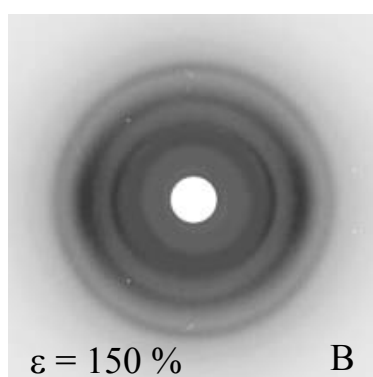
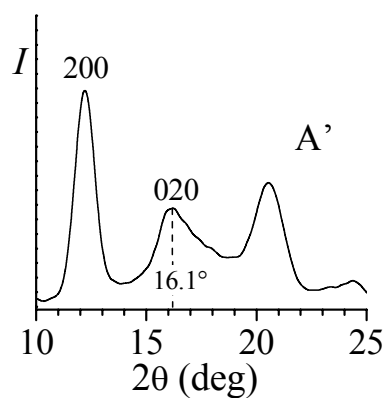
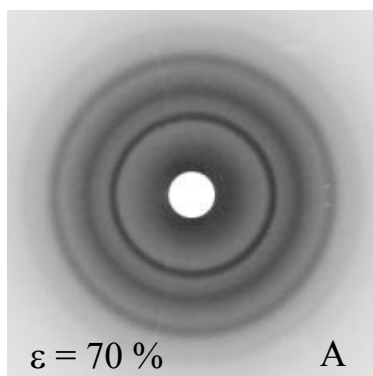


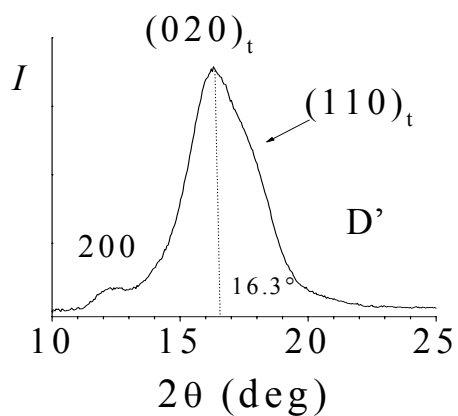
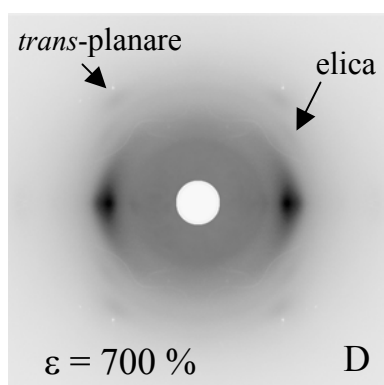
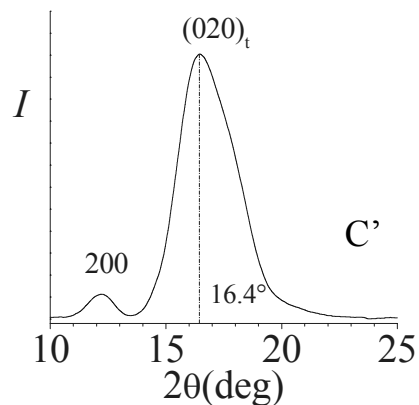
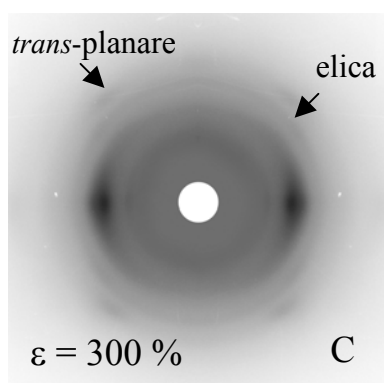
**Figura 2.5** Immagini di diffrazione dei raggi X (A-C) e relativi profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale (A'-C') di fibre del campione sPPF2 ( $[r_{rrrr}] = 87\%$ ), progressivamente stirate a temperatura ambiente alle deformazioni indicate in figura ( $\epsilon$ ). Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I mentre gli indici  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III *transplanare*.

Nella figura 2.5 si riportano le immagini di diffrazione e i relativi profili equatoriali relativi al campione sPPF2 ( $[r_{rrrr}] = 87\%$ ). Anche in questo caso la forma I si trasforma progressivamente nella forma III durante lo stiro. Si può notare come a deformazione del 70% il campione (figura 2.5 A-A') risulta ancora non orientato e la transizione nella forma *transplanare* comincia a deformazioni più elevate rispetto al campione sPP1. A deformazione del 100% (figura 2.5 B') la presenza di un ampio picco di diffrazione centrato a valori di  $2\theta = 16.6^\circ$  e la diminuzione di intensità del riflesso della forma I a  $2\theta = 12.2^\circ$  indica la presenza della forma mesomorfa con catene in conformazione *trans-planare*. All'aumentare della deformazione diventa più evidente il riflesso di primo strato della forma *trans-planare* (figura 2.5 C-D) e, dai profili equatoriali si osserva che il riflesso a  $2\theta = 16.6^\circ$  si sposta verso valori di  $2\theta = 16^\circ$ . Questo picco a  $2\theta = 16^\circ$  corrisponde al riflesso  $(020)_t$  della forma III (figura 2.5 C'-D'). Inoltre compare il riflesso  $(110)_t$  intorno a valori di  $2\theta = 18^\circ$  (figura 2.5 D'), anch'esso caratteristico della forma III. Al 350% di deformazione la transizione della forma I elicoidale nella forma III *trans-planare* è completa (figura 2.5 D'-D'). Risulta evidente che, in questo caso, per basse deformazioni si ottiene la forma mesomorfa. All'aumentare del rapporto di stiro sia la mesofase, con catene in conformazione

*trans*-planare (figura 2.5 B-B'), che la forma I elicoidale, transiscono nella forma III *trans*-planare.

Le immagini di diffrazione e i relativi profili equatoriali del campione sPPF3 ( $[rrrr] = 78\%$ ), di più bassa stereoregolarità rispetto ai campioni sPPF1 e sPPF2, sono riportati nella figura 2.6.



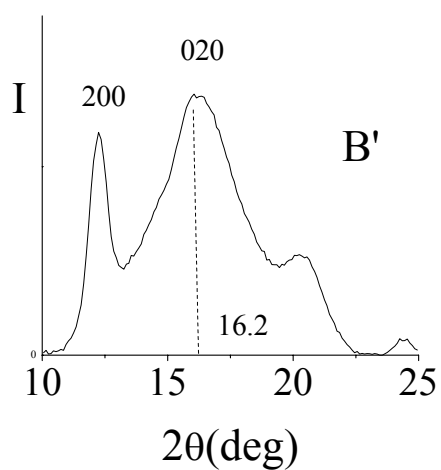
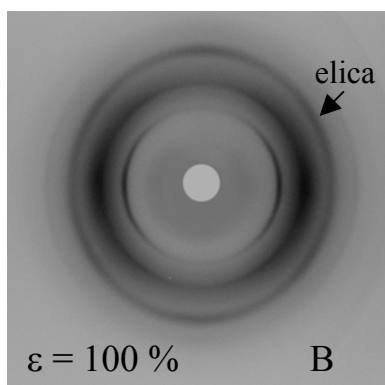
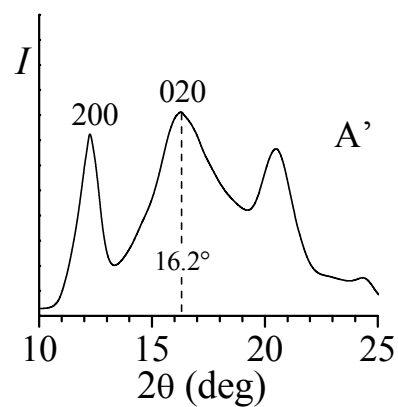
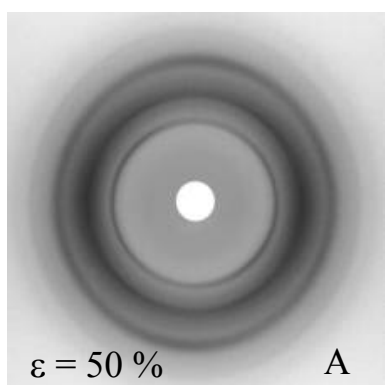


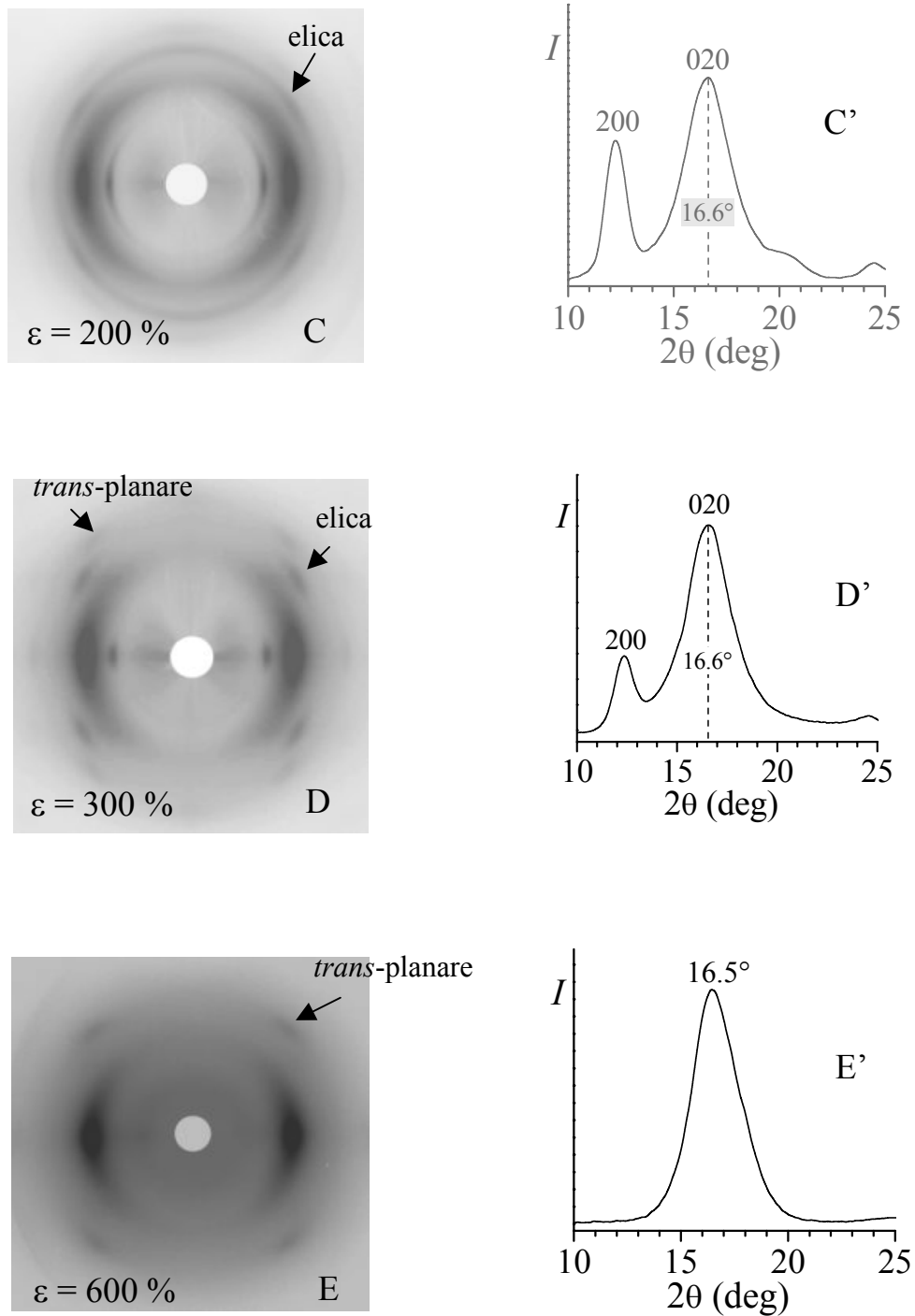
**Figura 2.6** Immagini di diffrazione dei raggi X (A-D) e relativi profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale (A'-D') di fibre dei campioni sPPF3 ( $[r_{rrrr}] = 78\%$ ), progressivamente stirate a temperatura ambiente alle deformazioni indicate in figura ( $\epsilon$ ). Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I mentre gli indici  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III transplanare.

Si può notare come al 150% di deformazione i cristalli cominciano ad orientarsi nella direzione di stiro e contemporaneamente si verifica una transizione della forma I nella forma *trans-planare*. La forma III compare solo a deformazioni superiori al 300% (figura 2.5 C-C'), sempre in miscela con la forma I, la quale scompare solo per alte deformazioni (>600

### 2.3 Analisi strutturale di fibre di sPP di bassa stereoregolarità stirate a temperatura ambiente

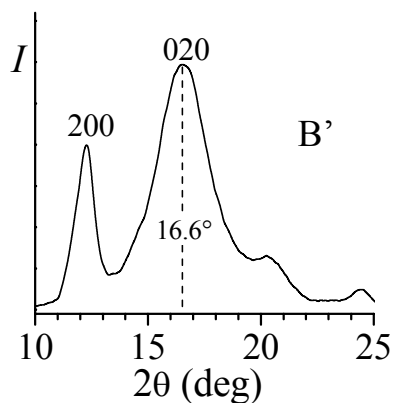
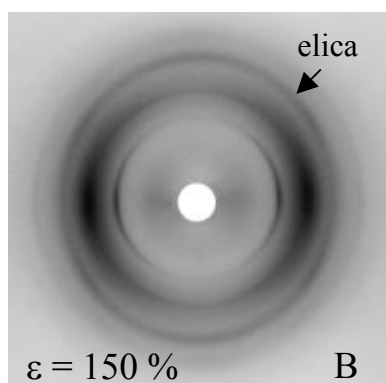
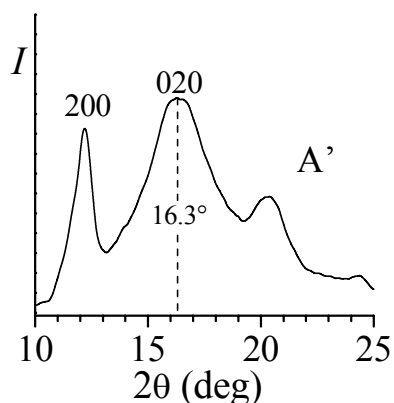
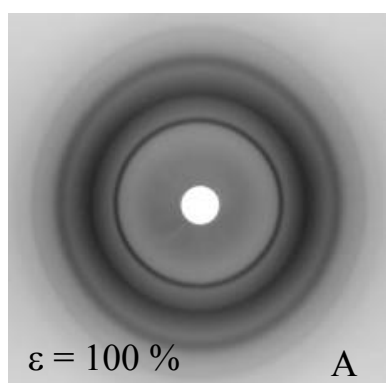
Nel seguente paragrafo si riportano le immagini di diffrazione ed i relativi profili d'intensità letti lungo l'equatore, sottratti dal contributo dell'alone amorfo, dei campioni sPPF4, sPPF5, samPP1 e samPP3.

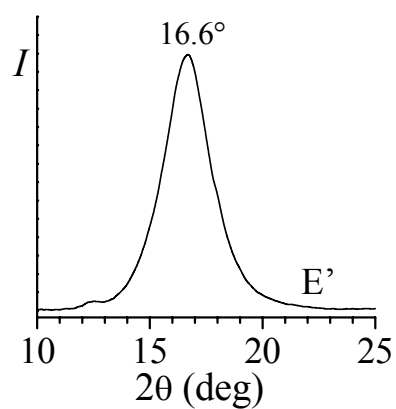
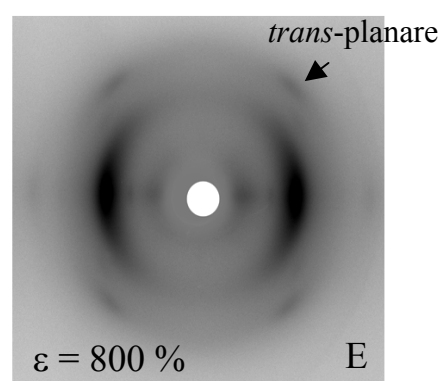
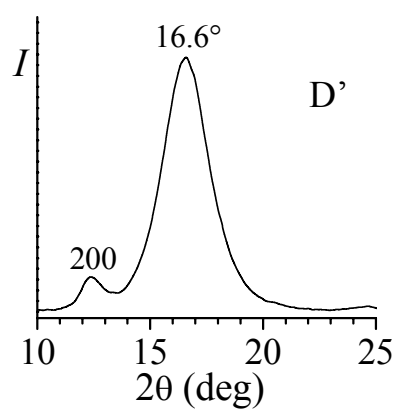
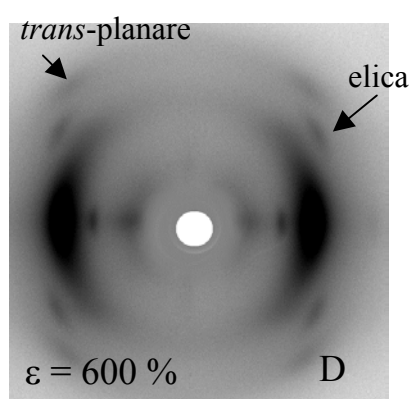
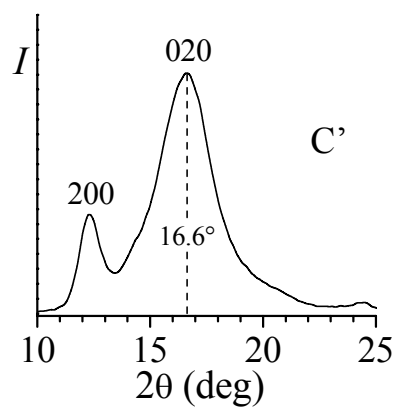
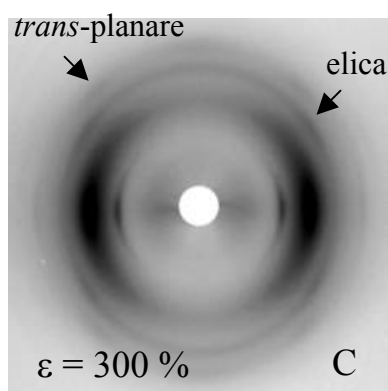




**Figura 2.7** Immagini di diffrazione dei raggi X (A-E) e relativi profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale (A'-E') di fibre dei campioni sPPF4 ( $[r_{rrrr}] = 70.6\%$ ), progressivamente stirate a temperatura ambiente alle deformazioni indicate in figura ( $\epsilon$ ). Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I.

Nella figura 2.6 si riportano le immagini di diffrazione (2.7 A-E) e i relativi profili equatoriali (2.7 A'-E') di fibre del campione sPP4 stirato a temperatura ambiente. A partire da deformazione del 50% si osserva la presenza della forma I non orientata, come mostra la presenza dei riflessi 200 e 020, a  $2\theta$  rispettivamente di  $12.2^\circ$  e  $16^\circ$  (figura 2.7 A-A') non polarizzati. All'aumentare della deformazione i due riflessi tendono a polarizzarsi sull'equatore, il che indica una orientazione dei cristalli con l'asse di catena lungo la direzione di stiro (figura 2.7 B). Al 200% di deformazione (figura 2.7 B') la diminuzione dell'intensità del riflesso 200 a  $2\theta = 12.2^\circ$  e la comparsa di un ampio picco centrato a  $2\theta = 16.6^\circ$  indica la formazione della forma *trans*-planare mesomorfa. All'aumentare della deformazione la quantità di forma mesomorfa aumenta e al 600% di deformazione si ottiene la mesofase pura (figura 2.7 E-E'). Il campione sPPF5 mostra un comportamento analogo, come mostrato in figura 2.8.

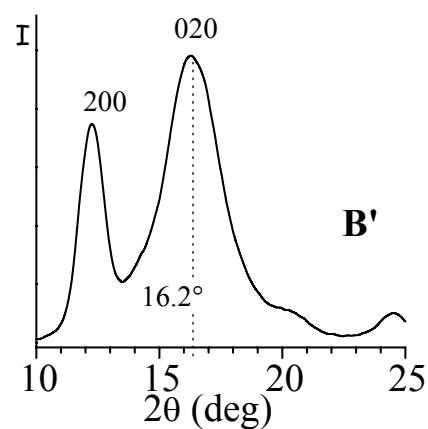
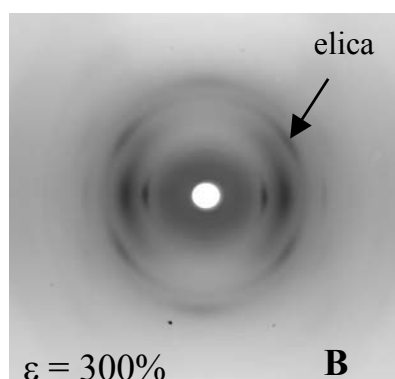
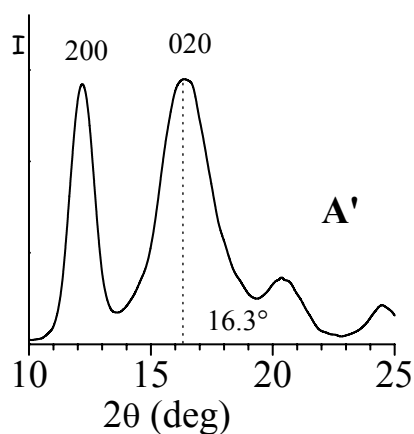
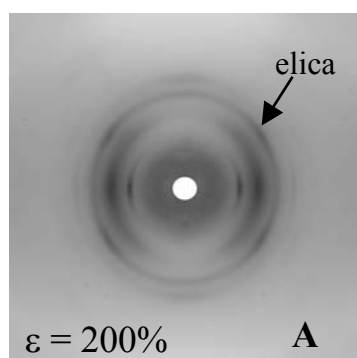




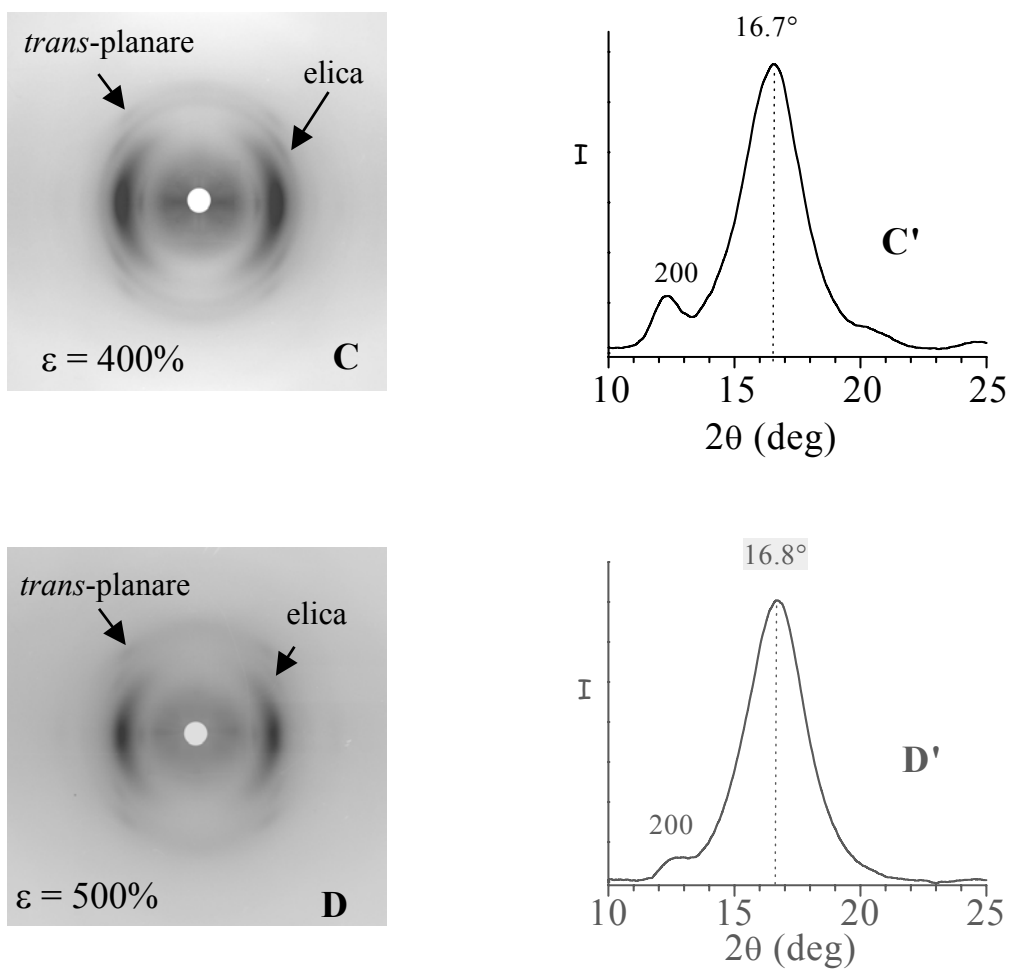
**Figura 2.8** Immagini di diffrazione dei raggi X (A-E) e relativi profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale (A'-E') di fibre del campione sPP5 ( $[r_{rrrr}] = 60.1\%$ ), progressivamente stirate a temperatura ambiente alle deformazioni indicate in figura ( $\varepsilon$ ). Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I.

Anche per il campione sPPF5 si può osservare presenza della forma I non orientata, per bassi rapporti di stiro, i cui cristalli man mano che aumenta la deformazione si orientano nella direzione di stiro. A partire da deformazione del 150% compare anche la forma mesomorfa, come si può vedere dalla presenza di un ampio riflesso equatoriale centrato a valori di  $2\theta = 16.6^\circ$  (figura 2.8 B'). La forma mesomorfa pura si ottiene solo a valori di deformazione dell'800% (figura 2.8 E-E')

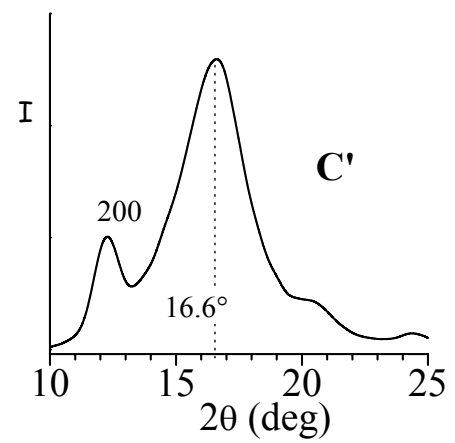
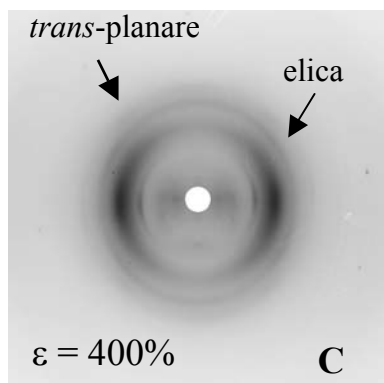
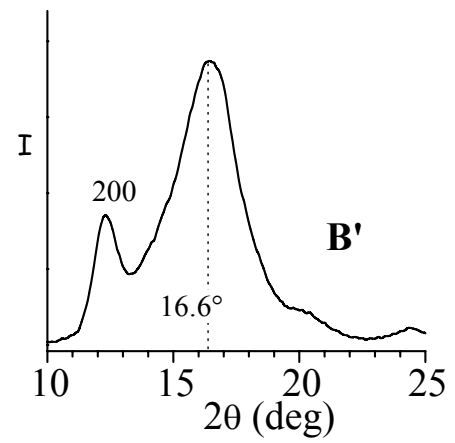
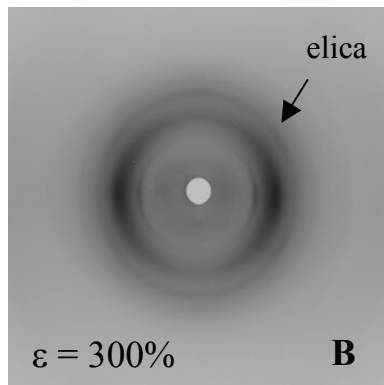
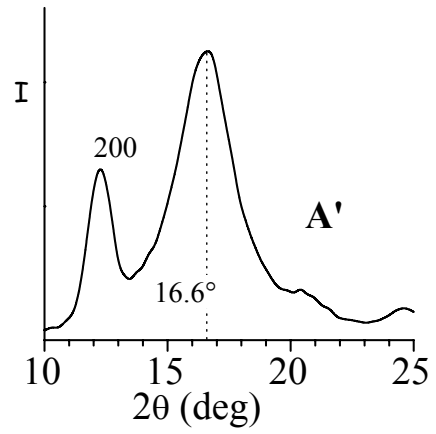
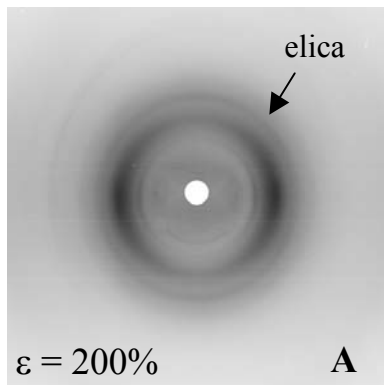
Nelle figure 2.9 e 2.10 si riportano le immagini di diffrazione ed i relativi profili d'intensità letti lungo l'equatore dei campioni samPP21 e samPP3, di più bassa stereoregolarità ( $[rrrr] = 54.6\%$  e  $45.8\%$ , rispettivamente).

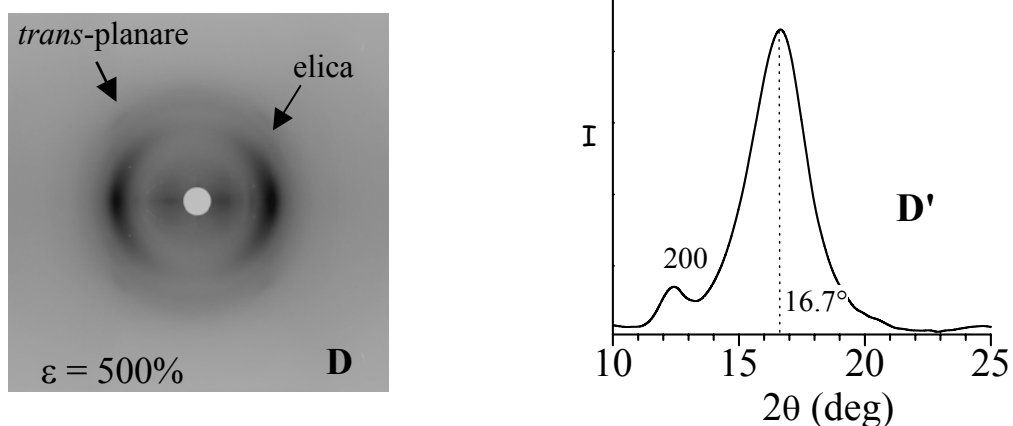






**Figura 2.9** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di fibre del campione sPP6 con  $[rrrr] = 54,6\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$ . Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I.





**Figura 2.10** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale, di fibre del campione sPP7 con  $[rrrr] = 45,8\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$ . Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I.

Dalla figura 2.9, dove si riportano le figure di diffrazione ed i profili equatoriali delle fibre di samPP1 stirate a varie deformazioni, si vede che, per piccole deformazioni fino ad  $\varepsilon = 200\%$ , le fibre sono in forma I come indicato dalla presenza dei riflessi 200 e 020 a  $2\theta = 12^\circ$  e a  $2\theta = 16^\circ$  lungo l'equatore (figura 2.9 A'-B') e dai riflessi di primo strato corrispondenti alla periodicità di catena  $c = 7,4 \text{ \AA}$  (figura 2.9 A-B).

All'aumentare della deformazione l'intensità del riflesso 200 a  $2\theta = 12^\circ$  della forma I diminuisce, mentre compaiono deboli riflessi di primo strato corrispondenti ad una periodicità della conformazione *trans-planare* di  $5.1 \text{ \AA}$  (figura 2.9 C-D). Ad alte deformazioni ( $\varepsilon = 500\%$ ) la forma I si trasforma nella forma mesomorfa *trans-planare*, come è indicato dalla presenza di un riflesso slargato tra  $2\theta = 15^\circ - 18^\circ$  centrato a  $2\theta = 16.8^\circ$  (figura 2.9 D).

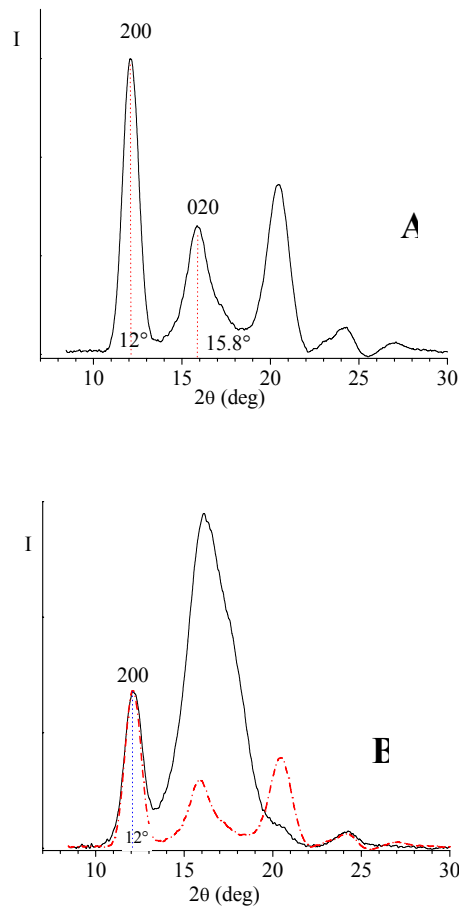
Risultati analoghi si sono registrati per le fibre del campione samPP3. Nelle figure 2.10 A,B la bassa intensità del riflesso 200 e la presenza di un debole riflesso di primo strato della conformazione *trans-planare* indica che una frazione non trascurabile di forma mesomorfa *trans-planare* è già presente nelle fibre stirate a basse deformazioni (figura 2.10 A-B). Ad alte deformazioni si ottiene la

forma mesomorfa *trans*-planare con una piccola percentuale di cristalli di forma I (figura 3.10D). Dall'analisi delle immagini di diffrazione delle figure 2.9 e 2.10 si osserva come per il campione a più bassa stereoregolarità (samPP3) la forma mesomorfa compare a valori di deformazione più bassi rispetto al campione samPP1. Dall'analisi di tutti i campioni con contenuto di pentadi *rrrr* inferiore al 70%, si osserva che anche in questi campioni avviene la transizione elica-*trans*-planare, ma non si ottiene mai la forma III, ma solo la forma mesomorfa.

#### **2.4 Determinazione delle regioni di stabilità delle forme polimorfe del sPP per procedure di stiro uniassiale a temperature ambiente.**

Al fine di determinare le regioni di stabilità delle forme polimorfe del sPP, quando films di tale polimero vengono sottoposti a procedure di stiro uniassiale, dai profili di intensità calcolati lungo la regione equatoriale delle immagini di diffrazione dei raggi X, riportate nei paragrafi precedenti, sono state valutate le frazioni di forma *trans*-planare che si ottengono alle varie deformazioni.

Considerando additivi i contributi delle varie forme polimorfe presenti nel campione è possibile calcolare la frazione di forma *trans*-planare presente nelle fibre stirate alle varie deformazioni sottraendo, dai profili di diffrazione equatoriali, a cui è stato già sottratto il contributo della fase amorfa, il profilo di diffrazione dei raggi X del campione non orientato di partenza, opportunamente scalato. Siccome i campioni di partenza sono in forma I (figura 2.3 *a-g*), quello che si sottrae è il profilo di una forma I. Nella figura 2.11 A viene riportato il profilo di diffrazione di un campione in forma I pura (dopo sottrazione dell'alone amorfo), ottenuto dalla lettura lungo la linea equatoriale dell'immagine di diffrazione di un film non orientato. In figura 2.11 B si riporta, a titolo di esempio, con la linea nera continua il profilo di diffrazione di un campione ottenuto per stiro uniassiale e con la linea in rosso si riporta il profilo di diffrazione della forma I pura, opportunamente scalato in maniera che, le intensità del riflesso 200 siano uguali.



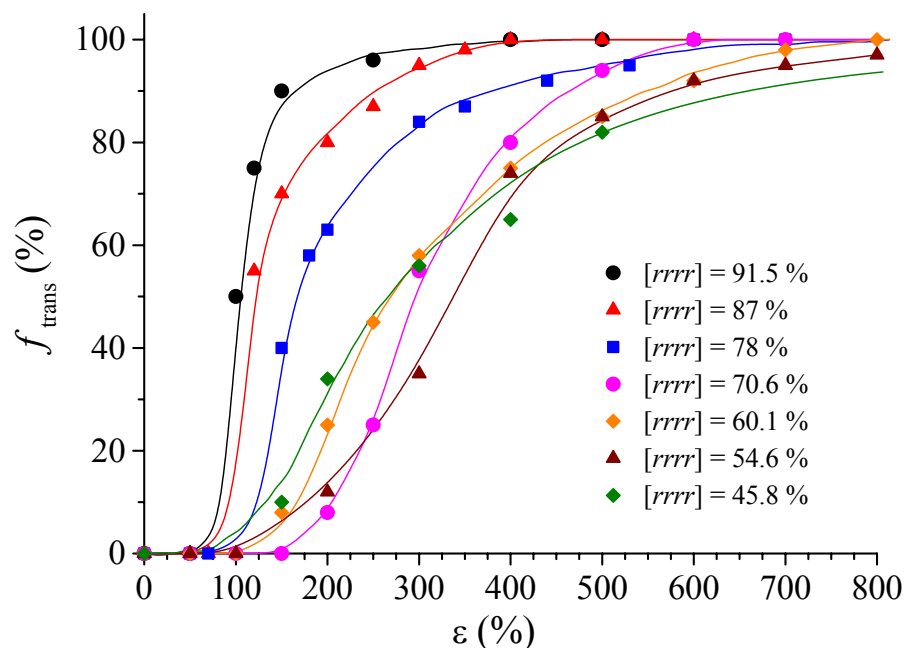
**Figura 2.11** **A)** Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione pressofuso non orientato del *s*-PP1 con  $[rrrr]=91,5\%$  dopo sottrazione dell'alone amorfo. Il profilo è stato ottenuto mediante la lettura dell'intensità lungo la linea equatoriale di una immagine di diffrazione bidimensionale; **B)** Il profilo di figura 2.10 A (linea tratteggiata) è stato opportunamente scalato rispetto al profilo di diffrazione di figura 2.10 B (linea continua).

La percentuale di forma transplanare viene quindi calcolata come segue:

$$F_{\text{trans}} = [(A_{\text{tot}} - A_{\text{H}}) / A_{\text{tot}}] \times 100$$

dove  $A_{\text{tot}}$  indica il valore dell'area totale sottesa dal profilo di diffrazione dei raggi X di fibre contenenti entrambe le forme polimorfe (curva continua di figura 2.10 B) e  $A_{\text{H}}$  è il valore dell'area sottesa dal profilo di diffrazione del campione in forma I opportunamente scalato (curva tratteggiata di figura 2.11 B).

Sono state in questo modo calcolate le frazioni di fase *trans*-planare per i campioni analizzati. In figura 2.12 si riporta la frazione di forma *trans*-planare in funzione della deformazione per tutti i campioni analizzati.



**Figura 2.12** Frazioni di fase *trans*-planare, in funzione della percentuale di deformazione per tutti i campioni analizzati.

Dal grafico di figura 2.12 si osserva che la formazione della forma *trans*planare dipende dalla stereoregolarità del campione ed in particolare si osserva che al diminuire della stereoregolarità, la stabilità della forma *trans*-planare diminuisce e come osservato dall'analisi strutturale dei paragrafi 2.2 e 2.3 per i campioni di bassa stereoregolarità, inferiore al 70% , non si ottiene la forma III ordinata, ma la forma mesomorfa, che presenta ancora catene in conformazione *trans*-planare, ma impacchettate con elevato grado di disordine. Infatti quando il contenuto di difetti di stereoregolarità è elevato, le catene in conformazione *trans*-planare non sono in grado di organizzarsi in una struttura ordinata e si ottiene la mesofase. Questi dati indicano che i difetti di stereoregolarità sono,

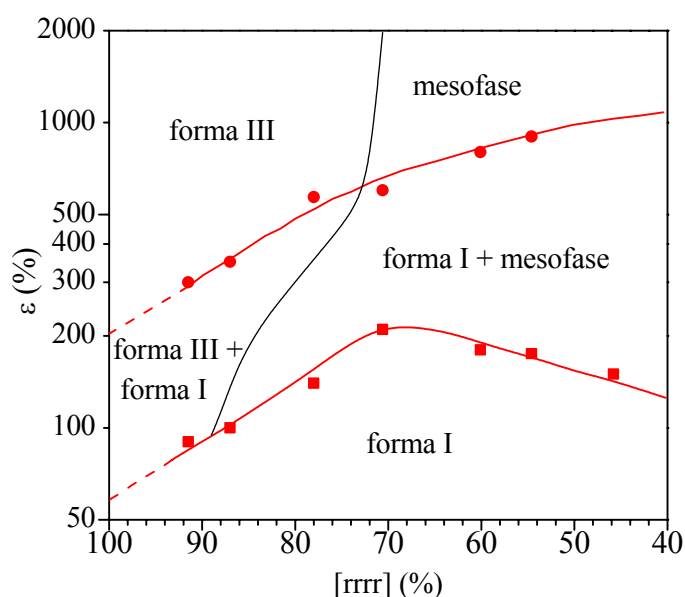
probabilmente, meglio tollerati nelle forme elicoidali come riportato in letteratura<sup>11,38,43</sup>.

Dal grafico di figura 2.12 è possibile identificare il valore di deformazione critica ( $\epsilon_c$ ), cioè il valore di deformazione a cui comincia la transizione elica-*trans*-planare e la deformazione minima ( $\epsilon_{min}$ ), vale a dire il minimo valore di deformazione a cui la transizione è completa. In tabella 2.1 si riportano, per ogni campione analizzato la stereoregolarità, la deformazione critica ( $\epsilon_c$ ), la deformazione minima ( $\epsilon_{min}$ ), il valore di deformazione in corrispondenza del quale compare la mesofase ( $\epsilon_{meso}$ ) e quello in corrispondenza del quale compare la forma III ( $\epsilon_{III}$ ). Nel campione sPPF1 non compare mai la mesofase, mentre per i campioni dal sPPF4 al samPP3 si ottiene solo la mesofase.

**Tabella 2.1** Stereoregolarità ( $[r_{rrrr}]$ ), deformazione critica ( $\epsilon_c$ ), deformazione minima ( $\epsilon_{min}$ ), deformazione a cui compare la mesofase ( $\epsilon_{meso}$ ) e deformazione a cui compare la forma III ( $\epsilon_{III}$ ), per tutti i campioni analizzati a temperatura ambiente.

<b>Campione</b>	<b><math>[r_{rrrr}]</math></b>	<b><math>\epsilon_c</math> (%)</b>	<b><math>\epsilon_{min}</math> (%)</b>	<b><math>\epsilon_{meso}</math> (%)</b>	<b><math>\epsilon_{III}</math> (%)</b>
<b>sPP1</b>	91.5	90	300	/	90
<b>sPP2</b>	87.0	100	350	100	150
<b>sPP3</b>	78.0	140	570	140	300
<b>sPP4</b>	70.6	210	600	210	/
<b>sPP5</b>	60.1	180	800	180	/
<b>sPP6</b>	54.6	175	900	176	/
<b>sPP7</b>	45.8	150	1000	150	/

Riportando in grafico (grafico 2.13) i valori di deformazione critica e deformazione minima in funzione della stereoregolarità si ottiene un diagramma di stato che ci permette di individuare, al variare della stereoregolarità, gli intervalli di deformazione in cui le varie forme polimorfe forma I, forma III e mesofase sono stabili.



**Figura 2.13** Diagramma di fase stereoregolarità-deformazione a temperatura ambiente.

Dal diagramma di stato si nota che il valore di deformazione minima, vale a dire il valore di deformazione per cui tutta la forma I si è trasformata in *trans*-planare, aumenta al diminuire della stereoregolarità, come già detto precedentemente a causa di una destabilizzazione delle forme *trans*-planari per effetto di difetti di regolarità sterica. Per il valore di deformazione critica si osserva che l'andamento in funzione della stereoregolarità presenta un massimo, ed in particolare, partendo da elevate stereoregolarità,  $\epsilon_c$  aumenta al diminuire della stereoregolarità fino a valori di quest'ultima del 70%, valore per cui per stiro non si ottiene più la forma III, ma solo la mesofase. Per stereoregolarità inferiori



al 70%, invece,  $\varepsilon_c$  diminuisce con la stereoregolarità.. Molto probabilmente il valore di deformazione critica è legato ad un valore di stress critico che deve essere raggiunto affinché cominci la transizione. È noto dalla letteratura che l'intervallo di stress critici  $\sigma_c$  è tra gli 8 e i 12 MPa.<sup>13</sup> Quindi più è rigido il sistema e prima parte la transizione.

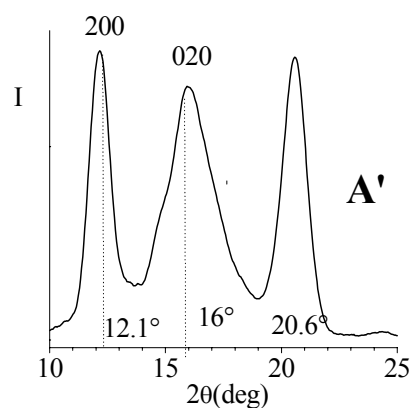
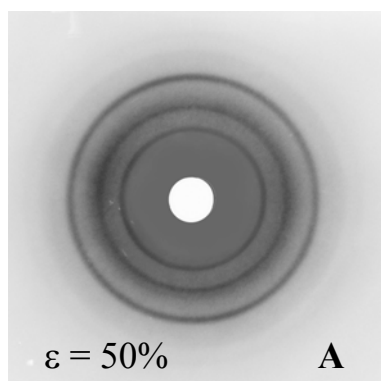
## Capitolo 3

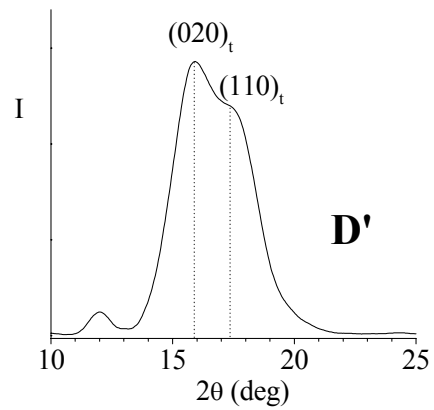
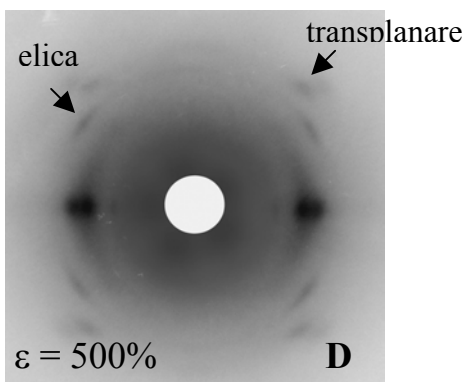
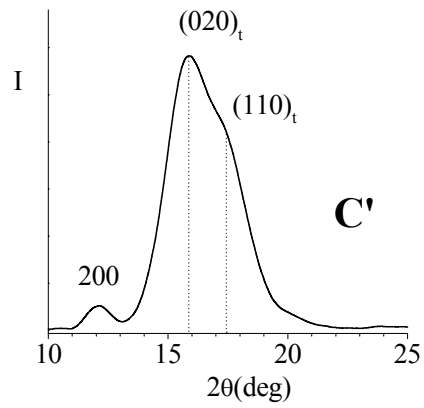
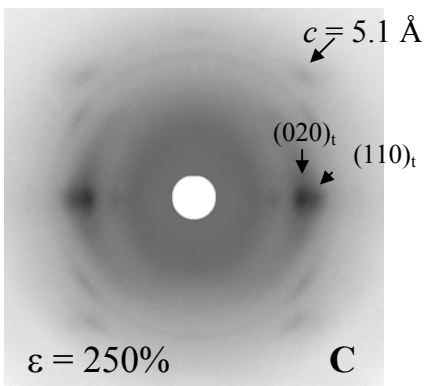
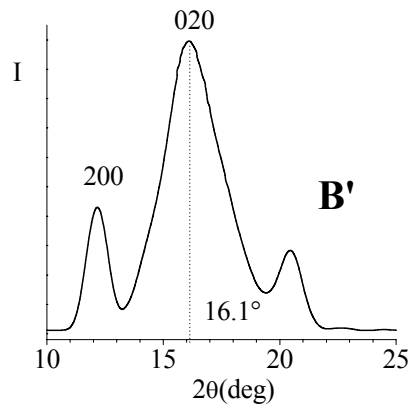
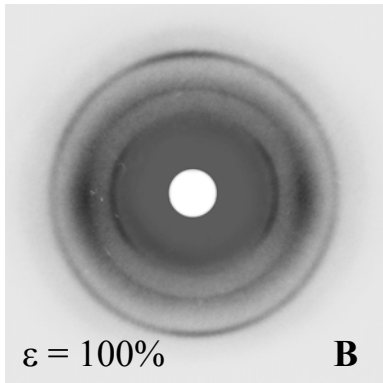
### Studio delle transizioni polimorfe del sPP durante le procedure di stiro uniaassiale a temperature diverse da quella ambiente.

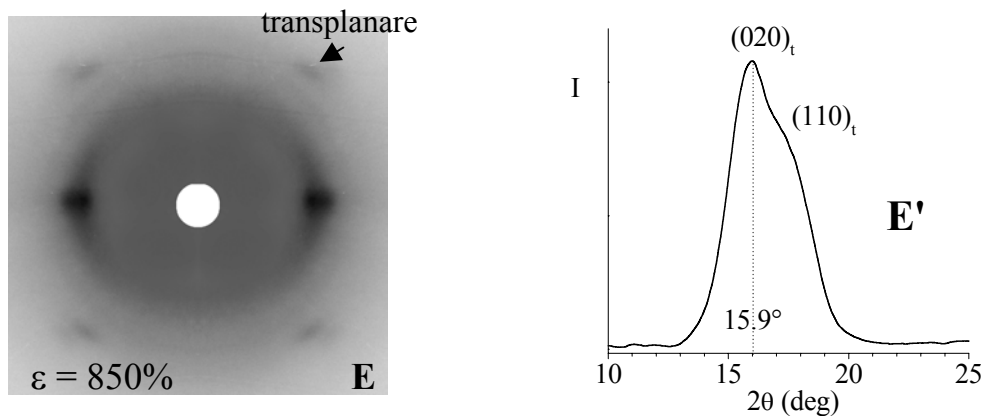
Al fine di valutare l'influenza che la temperatura ha sul comportamento polimorfo di campioni di sPP di diversa stereoregolarità quando sottoposti a procedura di stiro, è stata effettuata un'analisi strutturale su fibre a temperature diverse da quella ambiente e i risultati di tale analisi sono riportati nei paragrafi seguenti.

#### 3.1 Analisi strutturale di fibre di sPP stirate a temperatura di 6°C.

Fibre orientate del campione sPPF1 sono state ottenute per stiro alla temperatura di 6°C di un film pressofuso cristallizzato completamente in forma I. In figura 3.1 si riportano le immagini di diffrazione e i relativi profili equatoriali, dopo sottrazione del contenuto dell'amorfo, dei campioni di sPP stirati alle varie deformazioni.



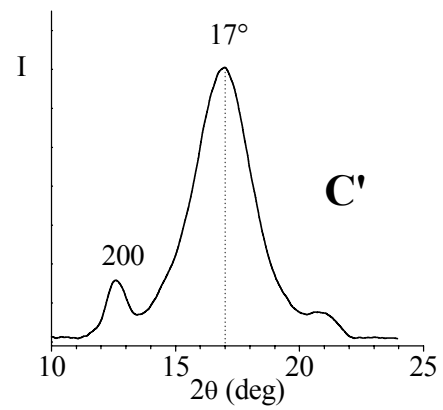
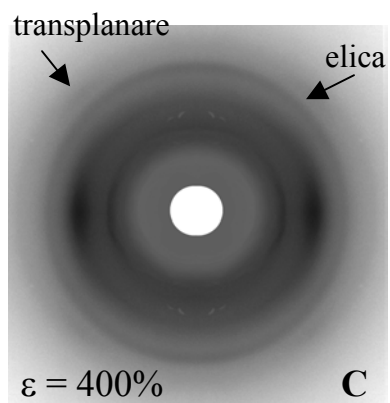
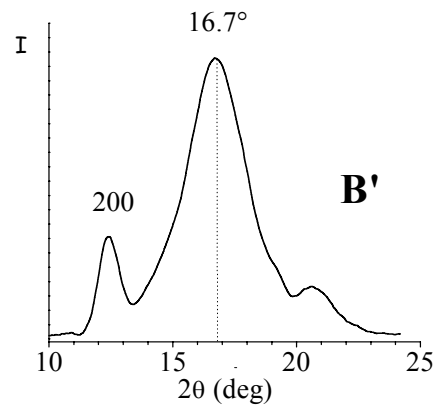
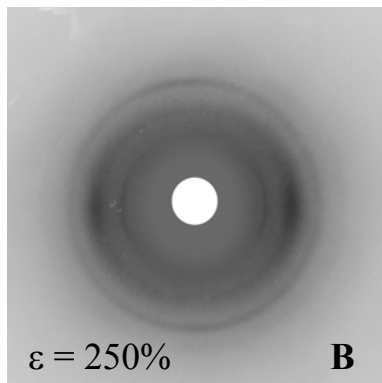
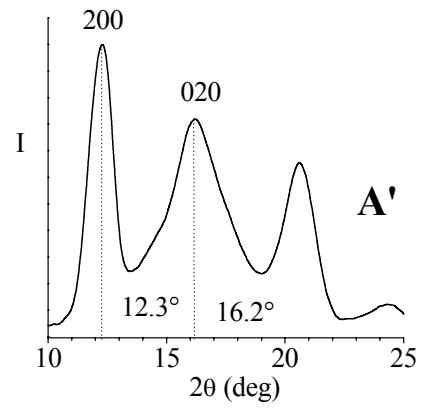
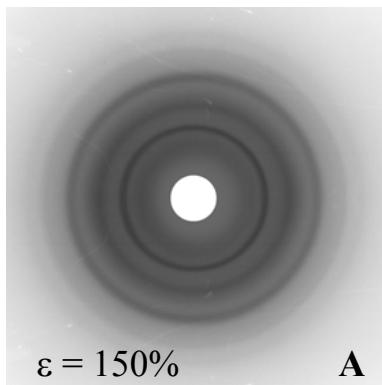


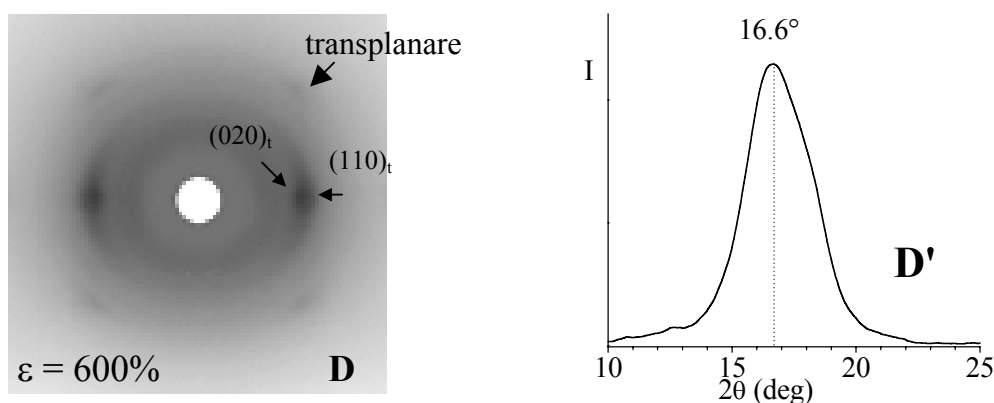


**Figura 3.1** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF1 con  $[rrrr] = 91,5\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $6^\circ\text{C}$ . Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I, quelli  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III.

Dall'analisi delle immagini di diffrazione di figura 3.1 si osserva che per basse deformazioni (50%) è presente solo la forma I non orientata (figura 3.1 A) e che solo a deformazioni del 100% comincia a comparire la forma III. Come si può notare dalla figura 3.1 B, B', l'intensità del picco 200 a  $2\theta = 12^\circ$  diminuisce d'intensità mentre il riflesso a valori di  $2\theta = 16^\circ$  rimane intorno a questi valori, ad indicare l'assenza di mesofase. All'aumentare della deformazione di stiro la quantità di forma III aumenta, ma la transizione completa si ha solo per valori di deformazione superiori al 500%. Infatti nella figura 3.1 E, E' il riflesso 200 a  $2\theta = 12^\circ$  è assente, mentre i due riflessi  $(020)_t$  e  $(110)_t$  della forma III risultano ben distinti già al 250% di deformazione (figura 3.1 C, C'). Confrontando questi dati con gli stiri effettuati a temperatura ambiente si osserva come nel caso di stiro a bassa temperatura la formazione della forma III tende ad essere ritardata, infatti si ottiene pura solo a deformazioni molto alte (800%).

Nella figura 3.2 si riportano le immagini di diffrazione e i profili equatoriali delle fibre dei campioni sPPF3 stirate a  $6^\circ\text{C}$ .





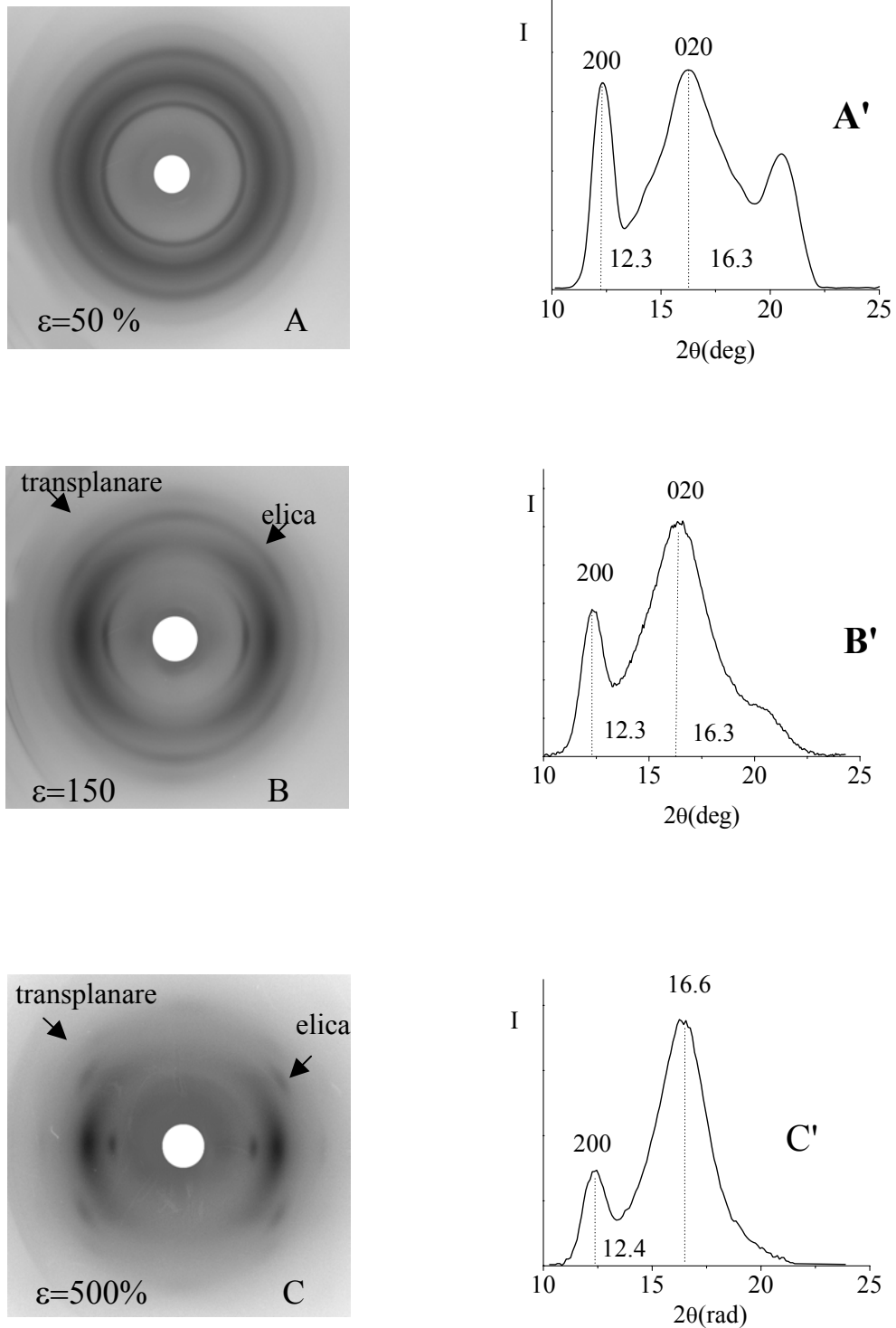
**Figura 3.2** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF3 con  $[rrrr] = 78\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $6^\circ\text{C}$ . Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I, quelli  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III.

Dalle immagini di diffrazione dei raggi X si osserva come anche per il campione sPPF3 la forma III si ottiene solo ad elevate deformazioni (figura 3.2 D, D'), come dimostra l'assenza del riflesso equatoriale 200 a  $2\theta=12^\circ$  nelle immagini di diffrazione dei raggi X solo alle elevate deformazioni di stiro.

La transizione dalla forma I elicoidale alla *trans*-planare avviene per il campione sPPF3 a valori di deformazione superiori al 150% (figura 3.2 A). Infatti dalla figura 3.1 B, B' si osserva una diminuzione dell'intensità del riflesso 200 a  $2\theta = 12^\circ$  e uno spostamento del riflesso a  $2\theta = 16^\circ$  verso valori più alti ed un allargamento dello stesso, ad indicare la presenza di mesofase. Fino a valori di deformazione vicini al 400% si osserva la presenza di mesofase che solo a deformazione del 600% transisce nella forma III.

A differenza degli stiri effettuati a temperatura ambiente, in cui la mesofase era presente solo per piccoli intervalli di deformazione, nel caso degli stiri a bassa temperatura, la mesofase compare in un intervallo più ampio di deformazioni e la forma III compare solo ad elevate deformazioni.

Si riportano di seguito (figura 3.3) le immagini di diffrazione dei raggi X e i relativi profili equatoriali di fibre del campione sPPF5 stirate alla temperatura di  $6^\circ\text{C}$ .

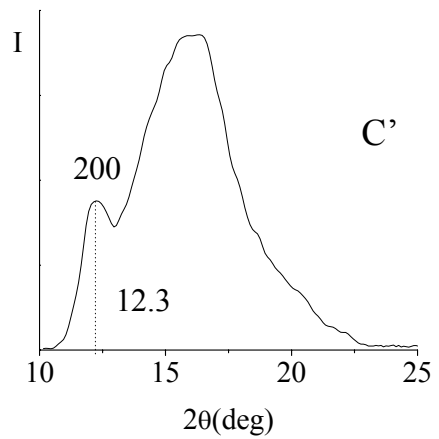
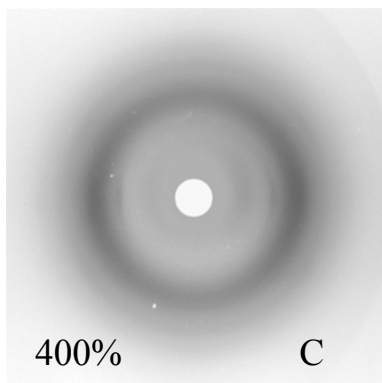
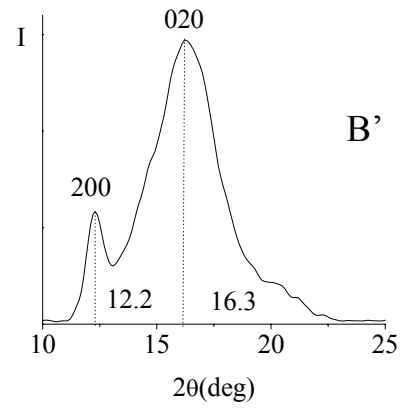
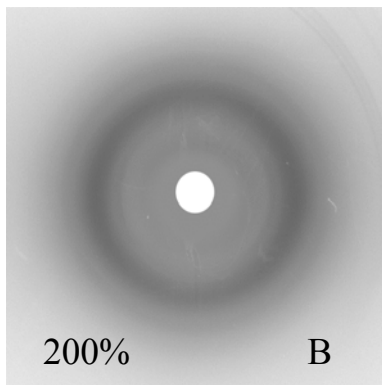
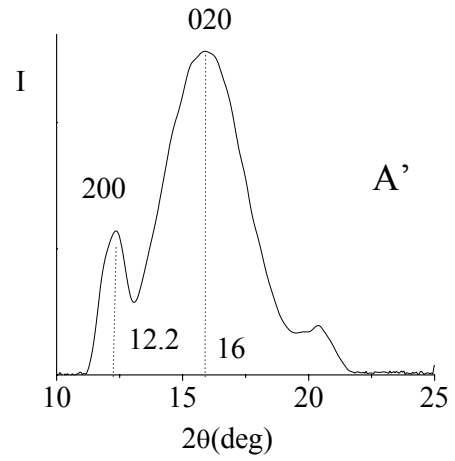
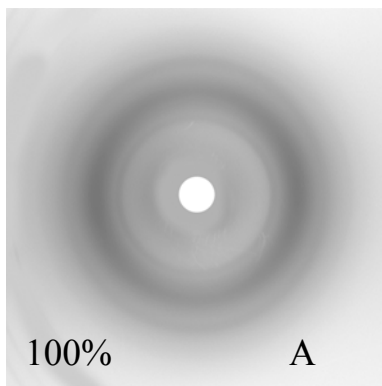


**Figura 3.3** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF5 con  $[rrrr] = 60.1\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $6^\circ\text{C}$ .

Le immagini di diffrazione dei raggi X mostrano come per il campione sPPF5 la transizione elica-*trans*-planare non è mai completa. Si può infatti notare dai profili equatoriali (figura 3.3 A'-C') che il riflesso 200 a  $2\theta = 12^\circ$  non scompare mai. Il campione infatti in forma I si orienta lentamente con l'asse di catena lungo la direzione di stiro e contemporaneamente subisce una transizione dalla forma I alla forma mesomorfa (figura 3.3 A-C), ma le due forme coesistono finché il provino non si rompe. Mentre a temperatura ambiente ad elevate deformazioni si otteneva, per questo campione, la forma mesomorfa pura, alle basse temperature il campione si rompe senza che si sia ottenuta una transizione completa nella forma transplanare.

Infine, gli stiri a temperatura di  $6^\circ\text{C}$  sono stati effettuati su fibre del campione samPP3 di bassa stereoregolarità ( $[rrrr] = 45.6\%$ ) e nella figura 3.4 A-C, A'-C' si riportano le immagini di diffrazione e i relativi profili equatoriali. Si osserva come il campione presenti sempre una bassa cristallinità e la quantità di forma I diminuisca all'aumentare della deformazione come mostrato dal diminuire del riflesso 200 a  $2\theta = 12$  (figura 3.4 A'-C'). Nelle immagini di diffrazione, a causa della scarsa cristallinità non si distinguono i riflessi di strato né della forma I né della mesofase.



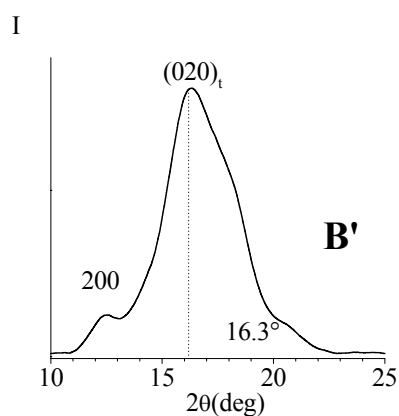
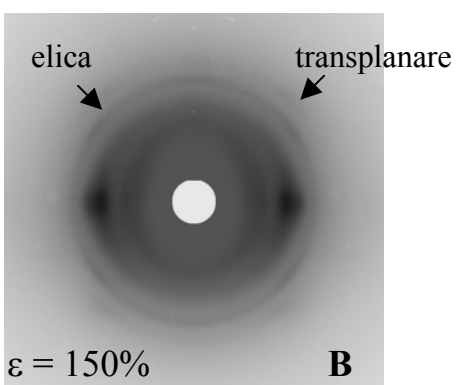
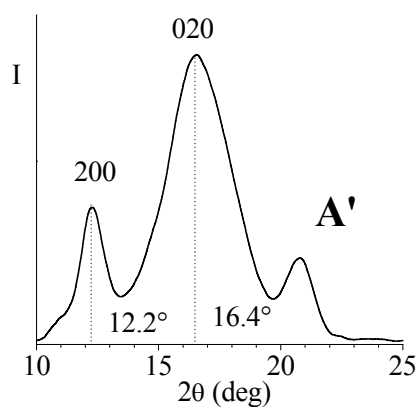
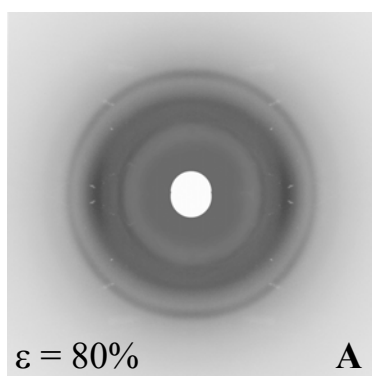


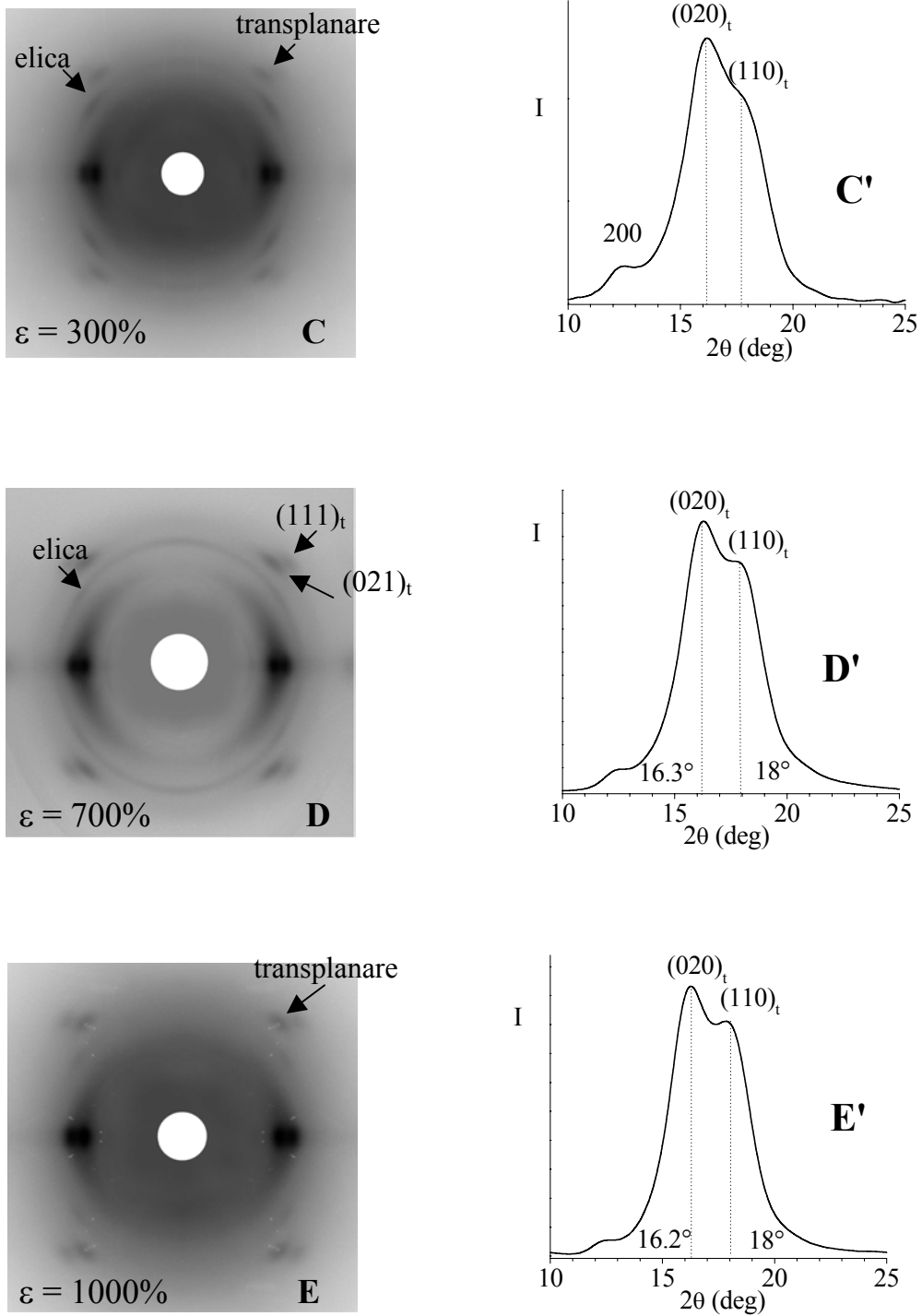
**Figura 3.4** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPP7 con  $[r_{rrr}] = 45.6\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $6^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Analisi strutturale di fibre di sPP stirate a temperatura di 60°C.

In questo paragrafo si riportano i risultati dell'analisi strutturale condotta su fibre stirate, a vari rapporti di stiro, a temperatura di 60°C dei campioni sPPF1, sPPF3, sPPF4 e sPPF5. Per i campioni di più bassa stereoregolarità non è stato possibile effettuare gli stiri a 60°C in quanto a queste temperature i campioni rammolliscono.

In figura 3.5 si riportano le immagini di diffrazione ed i relativi profili equatoriali di fibre del campione sPPF1 ( $[rrrr] = 91.5\%$ ).

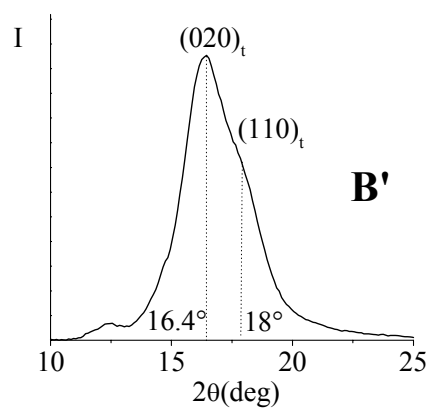
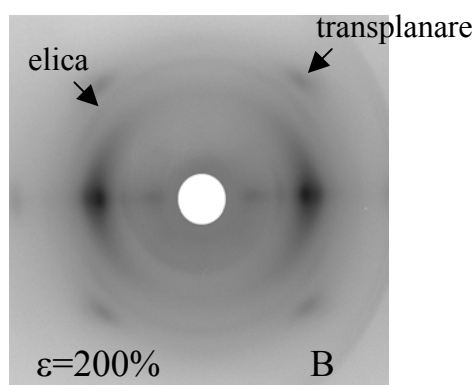
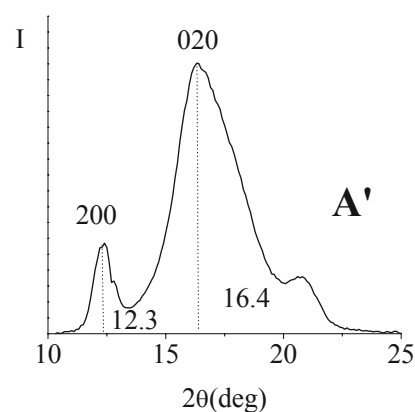
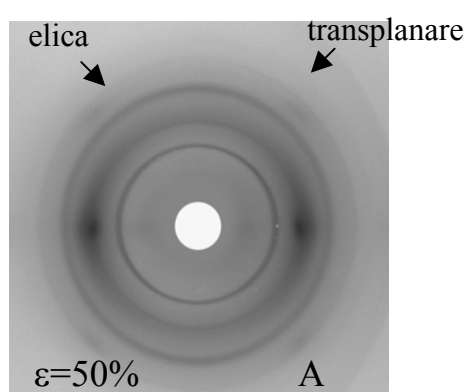


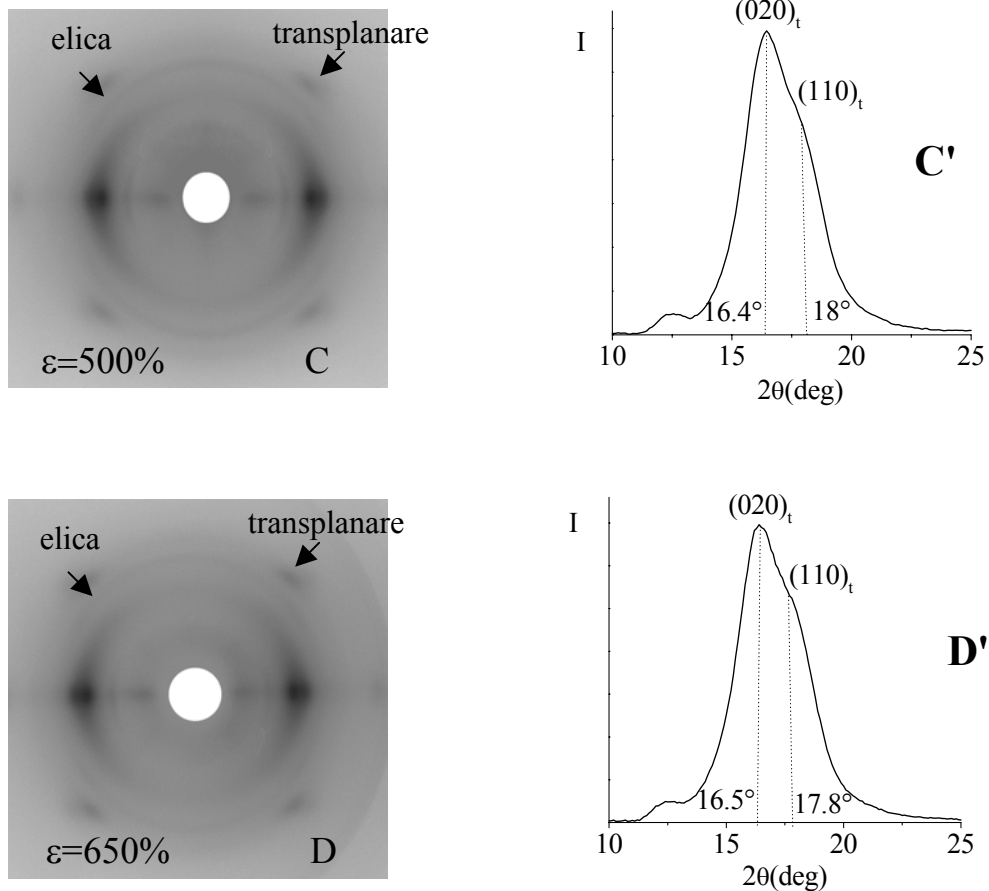


**Figura 3.5** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF1 con  $[rrrr] = 91,5\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $60^\circ\text{C}$ . Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I, quelli  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III.

Dalle immagini di diffrazione di figura 3.5 si osserva che la transizione dalla forma I alla forma III comincia a basse deformazioni (figura 3.5 A, A'), come indicato dalla bassa intensità del riflesso 200 equatoriale a  $2\theta = 12^\circ$  già a deformazioni del 80% (figura 3.5 A, A'). La transizione completa, così come accade con gli stiri a  $6^\circ\text{C}$ , avviene a valori di deformazione molto elevate (1000%). Nel caso degli stiri a  $60^\circ\text{C}$  si osserva che si ottiene una forma III con cristalli molto grandi, come indicato dalla presenza dei due riflessi equatoriali  $(020)_t$  e  $(110)_t$  sempre ben definiti e separati (figura 3.5 C-E, C'-E'), e dai due riflessi di primo strato  $(021)_t$  e  $(111)_t$  anch'essi ben distinti e separati.

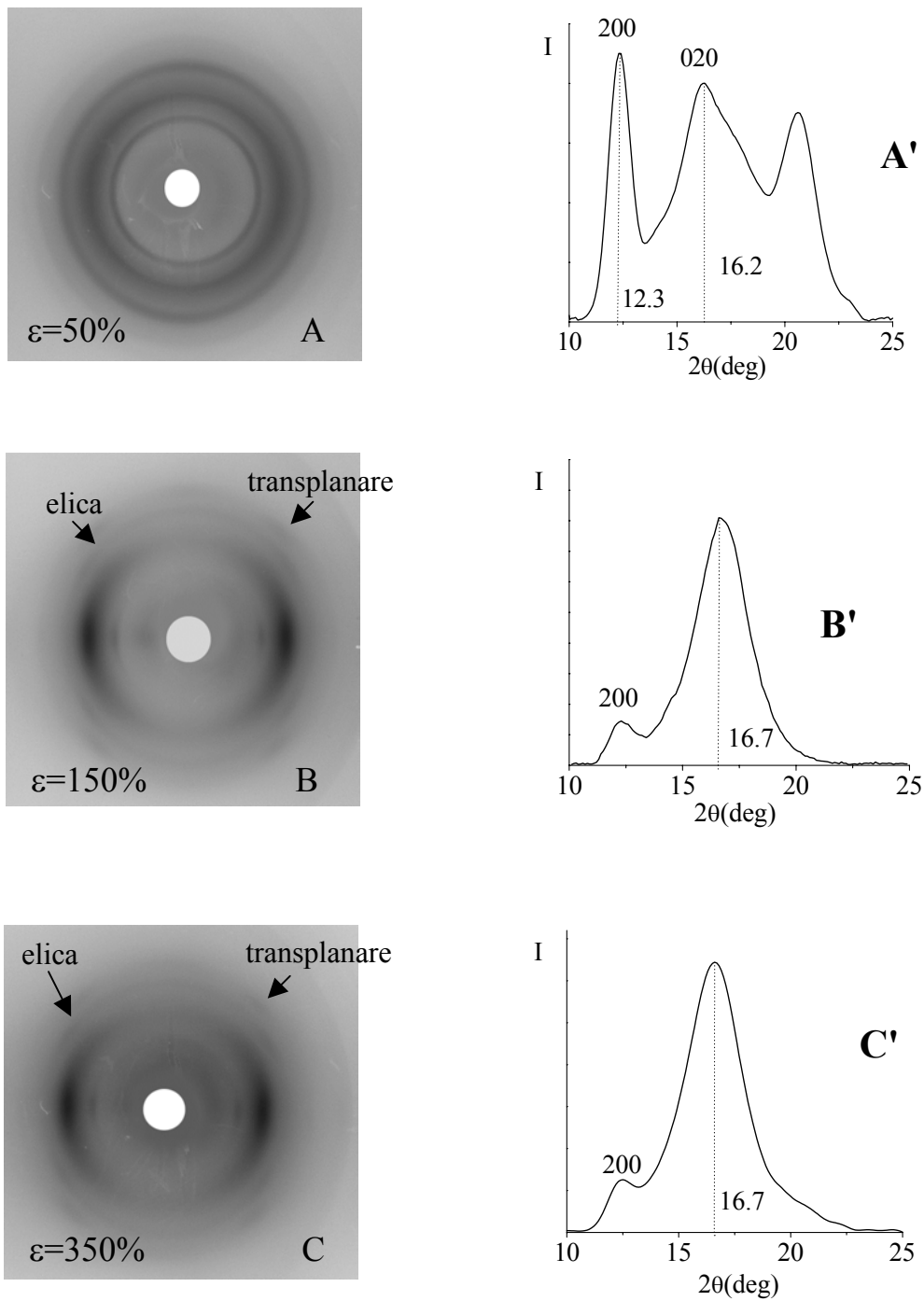
Nella figura 3.6 si riportano, invece, le immagini di diffrazione ed i relativi profili d'intensità letti lungo l'equatore di fibre del campione sPPF3 di stereoregolarità pari al 78%.





**Figura 36** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF3 con  $[rrrr] = 78\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $60^\circ\text{C}$ . Gli indici dei riflessi 200 e 020 si riferiscono alla cella elementare della forma I, quelli  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III.

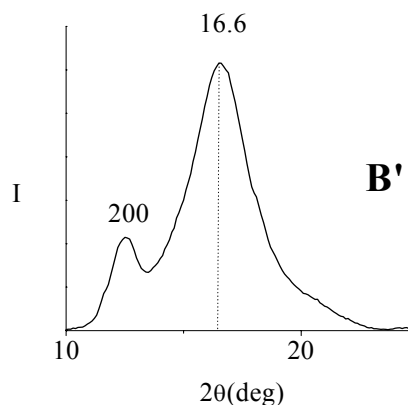
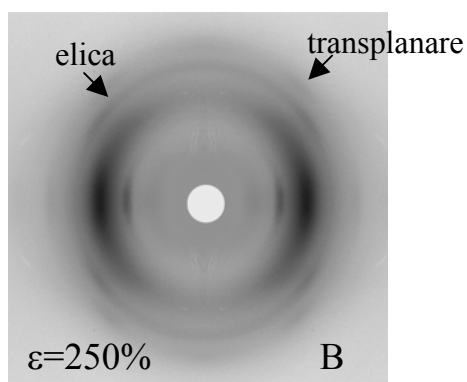
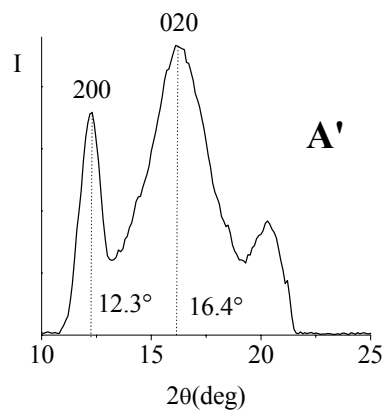
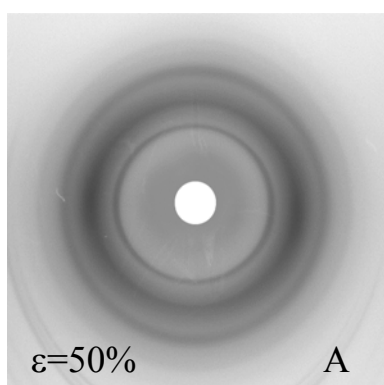
Dalle immagini di diffrazione di figura 3.6 si può vedere che la transizione dalla forma I alla forma III avviene a bassi valori di deformazione (figura 3.6 A, A'), come si può notare dalla bassa intensità del riflesso 200 a  $2\theta=12^\circ$ , si nota inoltre che resta sempre una piccola quantità di forma I residua, anche alle elevate deformazioni (figura 3.6 B-D, B'-D'). Infatti nei profili equatoriali di figura 3.6 A'-D' il riflesso equatoriale 200 a  $2\theta=12^\circ$  non scompare mai.

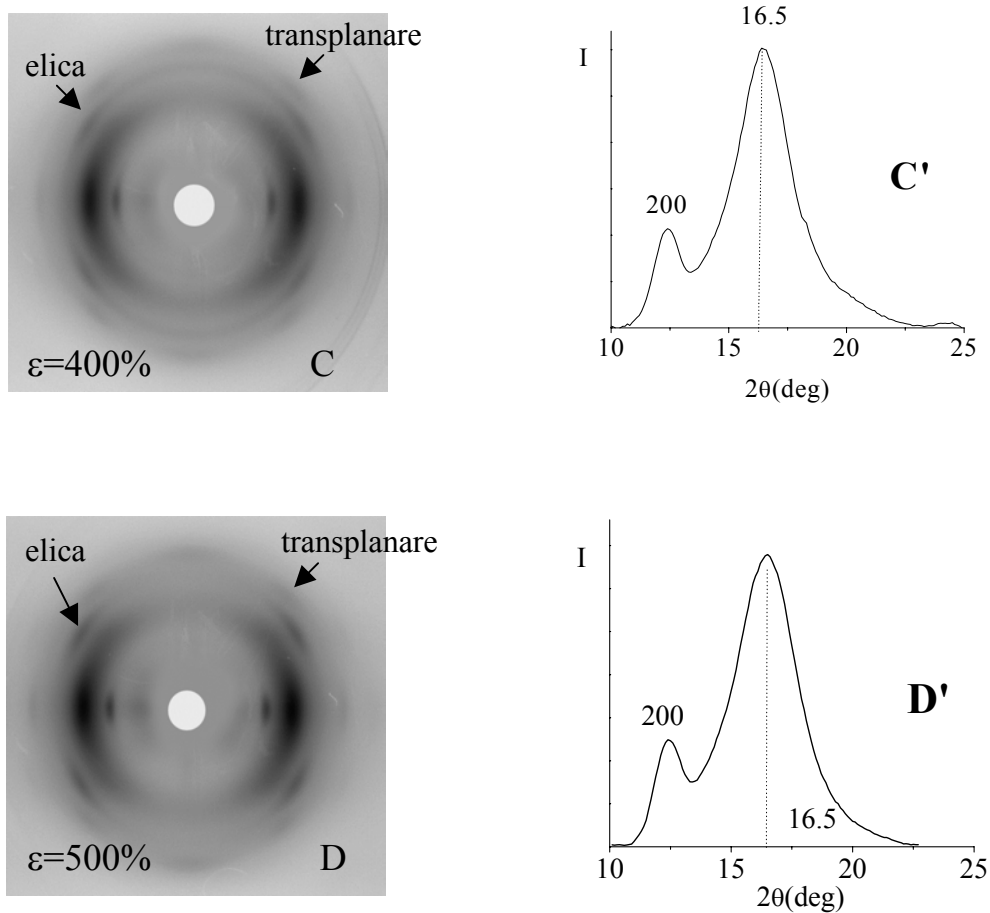


**Figura 3.7** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF4 con  $[rrrr] = 70.6\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\epsilon$  alla temperatura di 60°C.

Dalle immagini di diffrazione dei raggi X di figura 3.7 A-C si osserva che, per procedure di stiro a 60°C per il campione sPPF4 con contenuto di pentadi *rrrr* pari al 70.%, si ottiene la fase mesomorfa in miscela con la forma I. Infatti, come mostrano i profili A'-C,' è sempre presente il riflesso equatoriale 200 a  $2\theta=12^\circ$  caratteristico della forma I. A differenza degli stiri effettuati a temperatura ambiente, dove alle elevate deformazioni si otteneva la mesofase pura, in questo caso la transizione strutturale non è mai completa.

Infine nella figura 3.8 si riportano le immagini di diffrazione dei raggi X e i relativi profili d'intensità letti lungo l'equatore del campione sPPF5.





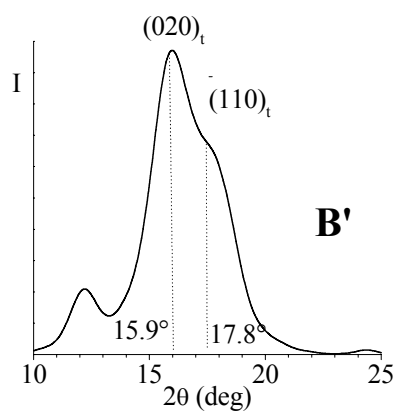
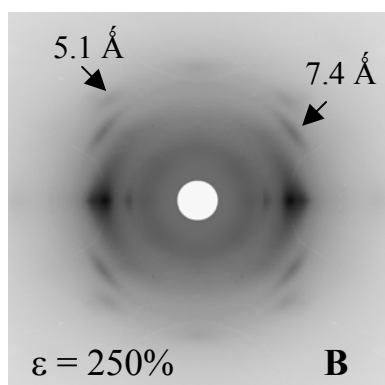
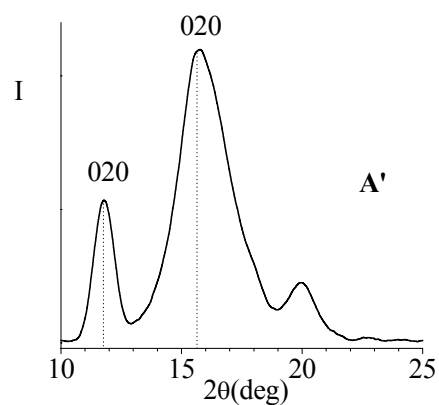
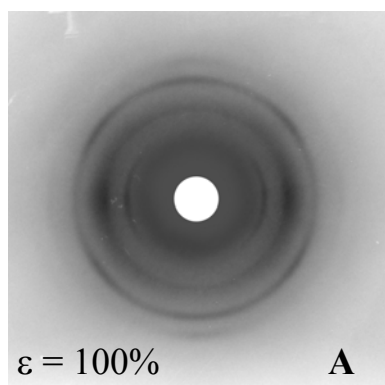
**Figura 3.8** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF5 con  $[rrrr] = 60.1\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $60^\circ\text{C}$ .

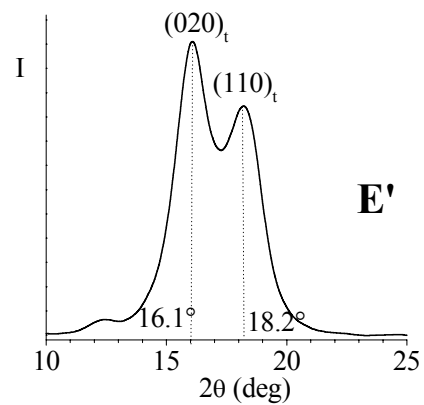
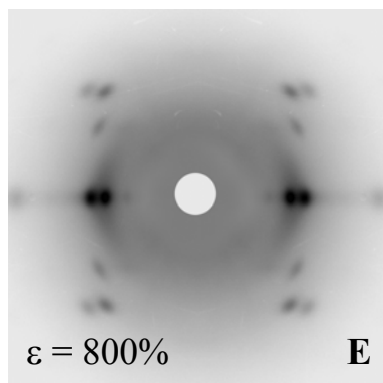
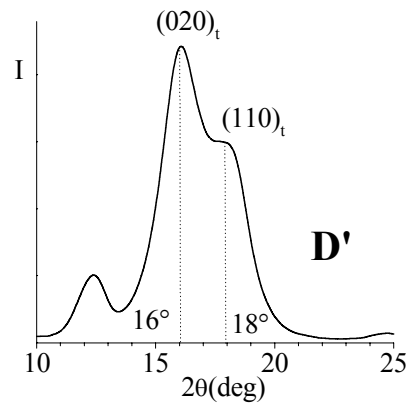
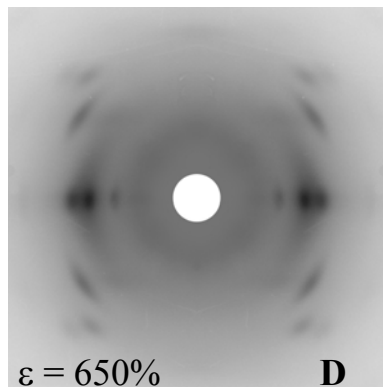
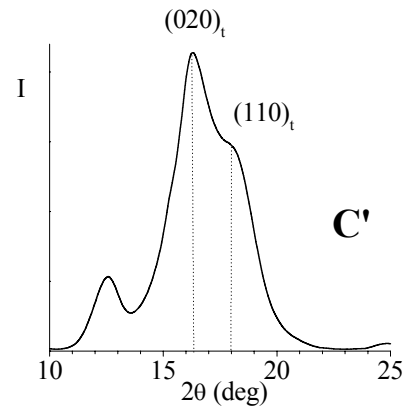
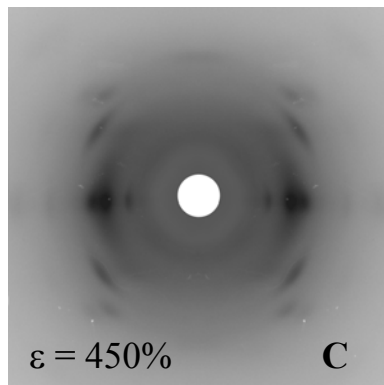
Dalle immagini di diffrazione dei raggi X di figura 3.8 A-D si osserva che la transizione dalla forma I elicoidale alla forma mesomorfa *trans*-planare, comincia a valori di deformazione molto bassi. Infatti si vede che già al 50% il profilo equatoriale non è più quello di una forma I pura, anche se dalle immagini di diffrazioni non si riesce a vedere il riflesso di strato della forma transplanare, che compare, invece, nell'immagine di diffrazione di figura 3.8 B. Al variare della deformazione si osserva che i cristalli tendono ad orientarsi con l'asse di catena nella direzione di stiro, ma la quantità di forma mesomorfa non varia fino alla rottura del campione (figura 3.8 B-D, B'-D'). La transizione nella forma mesomorfa non è mai completa così come avveniva per gli stiri a  $6^\circ\text{C}$ .



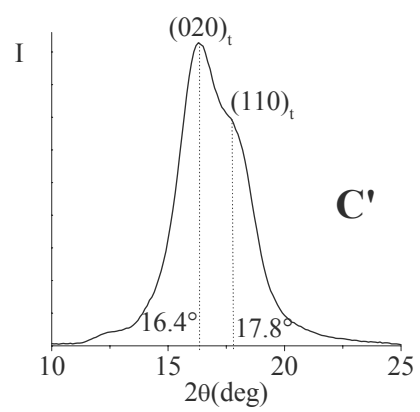
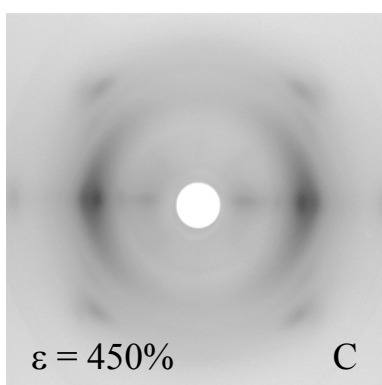
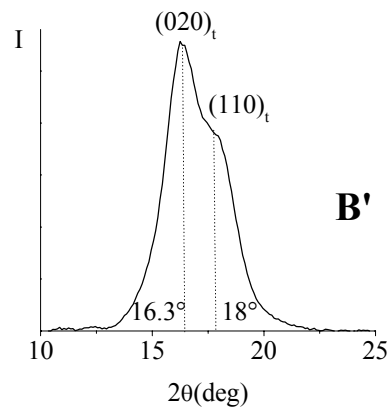
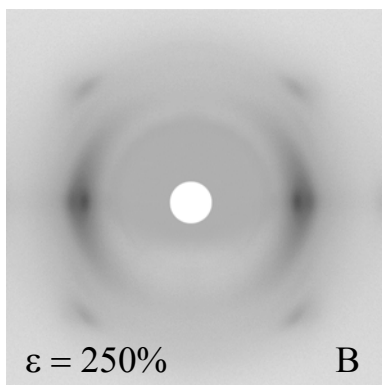
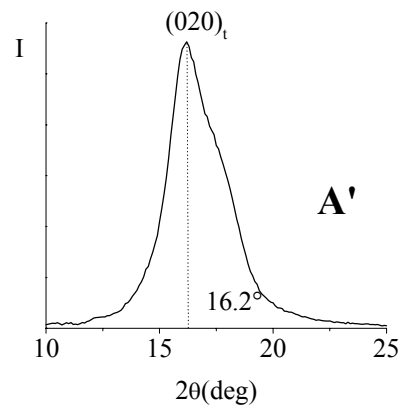
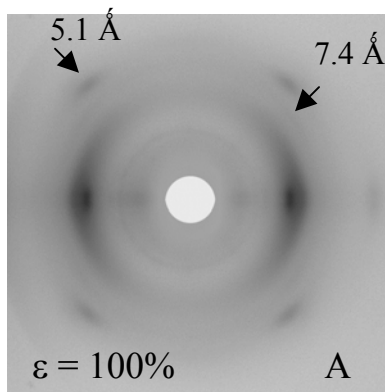
### 3.3 Analisi strutturale di fibre di sPP stirate a temperatura di 80°C.

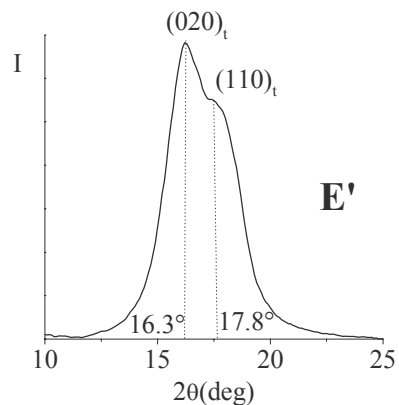
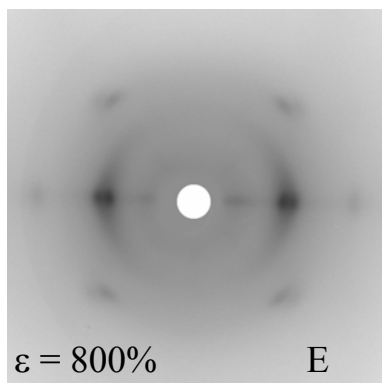
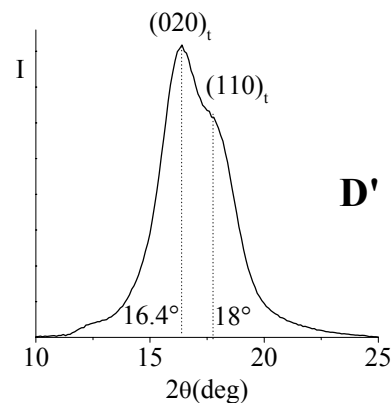
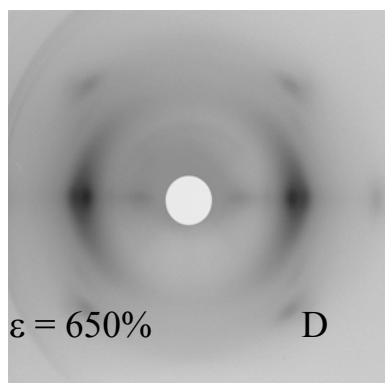
Per i campioni sPPF1 e sPPF3 a più elevata stereoregolarità sono stati effettuati stiri anche a 80°C e in figura 3.9 e 3.10 si riportano, rispettivamente, le immagini di diffrazione dei raggi X e i relativi profili d'intensità letti lungo l'equatore dei campioni sPPF1 e sPPF3.





**Figura 3.9** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF1 con  $[rrrr] = 91.5\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $80^\circ\text{C}$ .





**Figura 3.10** Figure di diffrazione dei raggi X di fibre e corrispondenti profili di diffrazione letti lungo la linea equatoriale di sPPF3 con  $[rrrr] = 78\%$  stirate progressivamente a diversi valori della deformazione  $\varepsilon$  alla temperatura di  $80^\circ\text{C}$ .

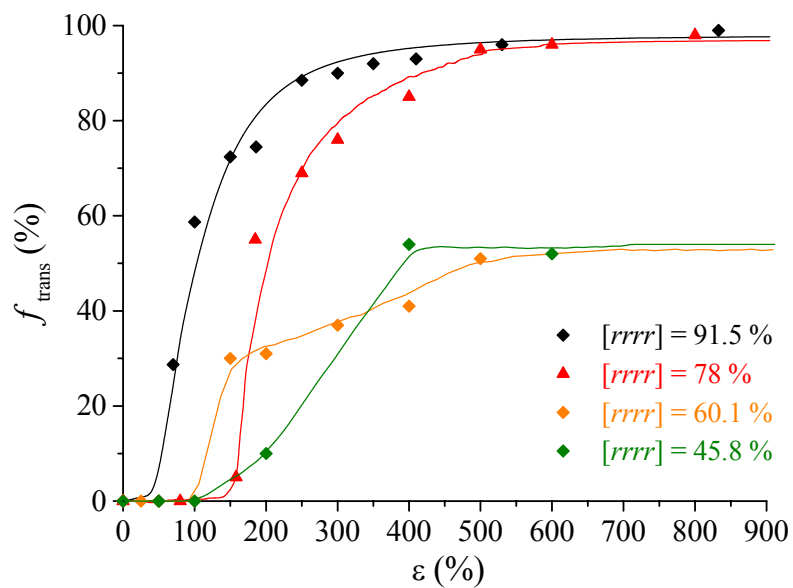
Dalle immagini di diffrazione dei raggi X relative al campione sPPF1 stirato a  $80^\circ\text{C}$  alle varie deformazioni si osserva che già al 100% di deformazione comincia a formarsi la forma III (figura 3.9 A, A'), ma la forma elicoidale non scompare mai del tutto come si osserva dalla presenza del riflesso 200 caratteristico della forma elicoidale nelle immagini di diffrazione di figura 3.9 A-E ed A'-E'. Si può inoltre osservare che per effetto dell' alta temperatura si ottengono cristalli abbastanza grandi di forma III, come dimostrato dalla netta separazione dei riflessi  $(020)_t$  e  $(110)_t$  a  $2\theta = 16^\circ$  e  $18^\circ$  nelle immagine di diffrazione di figura 3.9.

Anche per il campione sPPF3 si osserva che la transizione dalla forma I alla forma III comincia a bassi valori di deformazione (figura 3.10 A, A') e ad elevati valori della stessa si ottiene la forma III pura (figura 3.10 E, E').

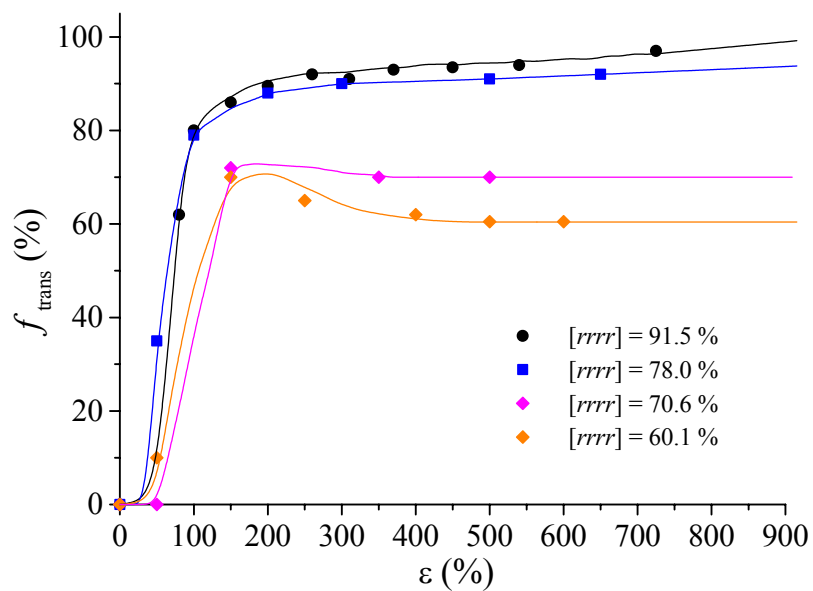
### **3.4 Determinazione delle regioni di stabilità delle forme polimorfe del sPP per procedure di stiro uniassiale a temperature diverse da quella ambiente**

Così come fatto per le fibre stirate a temperatura ambiente, come riportato nel paragrafo 4 del Capitolo 2, sono state valutate le regioni di stabilità delle forme polimorfe coinvolte nelle procedure di stiro uniassiale quando campioni di sPP vengono stirati a temperature al disopra ed al disotto della temperatura ambiente. In particolare, come fatto già per gli stiri a temperatura ambiente, nel Capitolo 2, sono state valutate le frazioni di forma *trans*-planare ottenute alle varie deformazioni e riportando in grafico i valori di deformazione critica e deformazione minima in funzione della stereoregolarità si è ottenuto un diagramma di stato che ci permette di individuare, al variare della stereoregolarità, gli intervalli di deformazione in cui le varie forme polimorfe forma I, forma III e mesofase sono stabili.

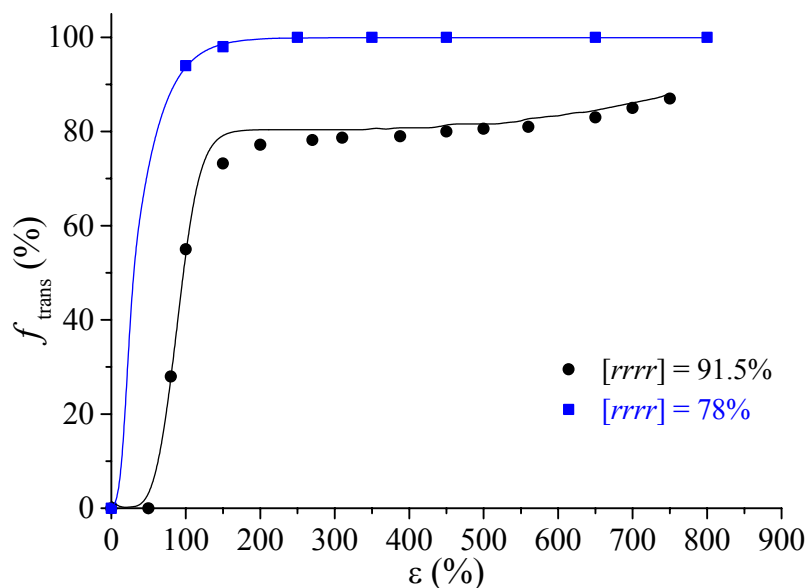
In figura 3.10 e 3.11 si riportano i grafici della frazione di forma *trans*planare in funzione della deformazione per i campioni di diversa stereoregolarità, rispettivamente a temperatura di 6, 60 e 80°C.



**Figura 3.11** Frazione di forma trans-planare in funzione della deformazione per campioni, di diversa stereoregolarità, stirati a 6°C.



**Figura 3.12** Frazione di forma trans-planare in funzione della deformazione per campioni, di diversa stereoregolarità, stirati a 60°C.



**Figura 3.13** Frazione di forma *trans-planare* in funzione della deformazione per campioni, di diversa stereoregolarità, stirati a 80°C.

Dai grafici di figura 3.11 e 3.12 si osserva che, mentre per i campioni ad elevata stereoregolarità (sPPF1 [rrrr]= 91.5% e sPP3 [rrrr]= 78%) sia a temperatura di 6°C che di 60°C si ottiene la forma *trans-planare* pura (figure 3.1, 3.2, 3.5, 3.6), per i campioni di più bassa stereoregolarità (sppF4 [rrrr]= 54.6% e sPPF5 [rrrr]= 45.8%), la transizione non è mai completa (figure 3.3, 3.7, 3.8) e si osservano sempre i riflessi della forma I.

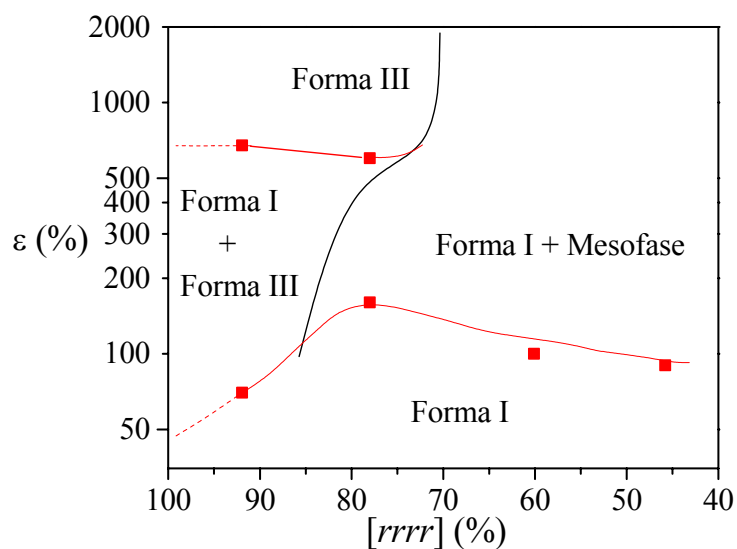
In tabella 3.1 si riportano, per ogni campione analizzato la stereoregolarità, la deformazione critica ( $\epsilon_c$ ), la deformazione minima ( $\epsilon_{min}$ ), il valore di deformazione in corrispondenza del quale compare la mesofase ( $\epsilon_{meso}$ ) e quello in corrispondenza del quale compare la forma III ( $\epsilon_{III}$ ) alle tre diverse temperature, 6°C, 60°C e 80°C.

**Tabella 3.1** Stereoregolarità ( $[rrrr]$ ), deformazione critica ( $\epsilon_c$ ), deformazione minima ( $\epsilon_{min}$ ), deformazione a cui compare la mesofase ( $\epsilon_{meso}$ ) e deformazione a cui compare la forma III ( $\epsilon_{III}$ ), per tutti i campioni analizzati a temperatura ambiente.

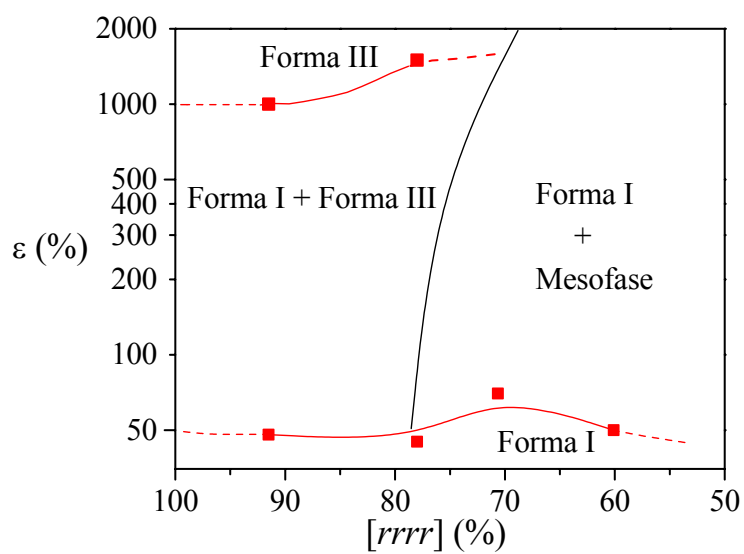
Campione	$[rrrr]$	$\epsilon_c$ (%)			$\epsilon_{min}$ (%)			$\epsilon_{meso}$ (%)			$\epsilon_{III}$ (%)		
		6°C	60°C	80°C	6°C	60°C	80°C	6°C	60°C	80°C	6°C	60°C	80°C
sPPF1	91.5	70	48	54	700	1000	1100		1000		70	48	54
sPP3F2	78	160	45	30	600	1400	500	160	1400		500	45	30
sPPF4	70.6		70			-			-				
sPPF5	60.1	100	50		-	-		-	-		-		
samPP3	45.8	90			-			90					



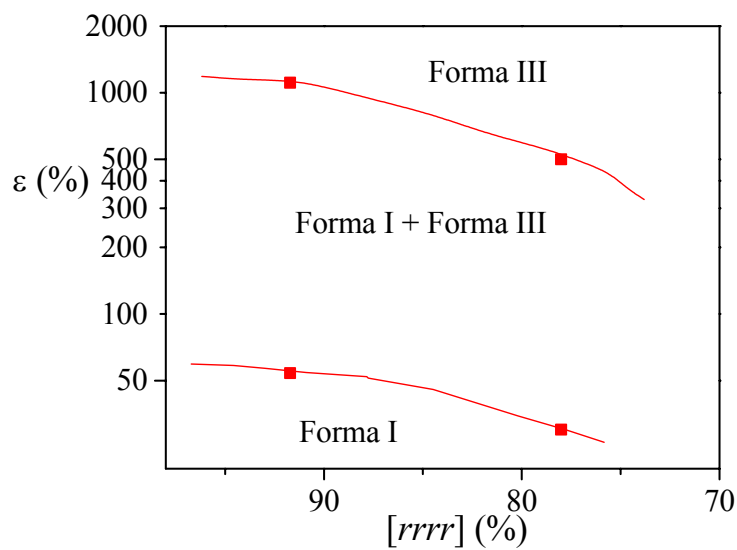
Riportando in grafico (Figure 3.14 e 3.15) i valori di deformazione critica e deformazione minima in funzione della stereoregolarità si ottiene il diagramma di stato che ci permette di individuare, al variare della stereoregolarità, gli intervalli di deformazione in cui le varie forme polimorfe forma I, forma III e mesofase sono stabili.



**Figura 3.14** Diagramma di fase di sPP in funzione di stereoregolarità-deformazione a temperatura di 6°C.



**Figura 3.15** Diagramma di fase di sPP in funzione di stereoregolarità-deformazione a temperatura di 60°C.



**Figura 3.16** Diagramma di fase di sPP in funzione di stereoregolarità-deformazione a temperatura di 80°C.

Dai diagrammi di stato di può osservare come, anche a 6°C ed a 60°C, l'andamento dei valori di deformazione critica in funzione della stereoregolarità presenta un massimo intorno alla zona di stereoregolarità del 70%, ma ad entrambe le temperature di stiro i valori di  $\epsilon_c$  sono più bassi rispetto ai valori ottenuti per stiro a temperatura ambiente. Si osserva, inoltre, che per i campioni con contenuto di pentadi *rrrr* superiore al 70%, per entrambe le temperature di stiro, la transizione completa nella forma III avviene ad elevate deformazioni e le variazioni della deformazione critica rispetto agli stiri effettuati a temperatura ambiente sono minime. Per campioni con contenuto di pentadi *rrrr* inferiore al 70% si osserva una brusca diminuzione del valore di  $\epsilon_c$  rispetto ai valori registrati a temperatura ambiente, mentre la transizione completa nella forma *trans*-planare non avviene mai, nemmeno alle elevate deformazioni.

A temperatura di 6°C il fatto che non si ottenga la mesofase pura è legato alla bassa mobilità della fase amorfa.<sup>44</sup> Infatti per questi campioni avviene, contemporaneamente alla transizione allo stato solido della forma I nella forma *trans*-planare mesomorfa, anche una cristallizzazione sotto stiro delle catene nella fase amorfa. Le catene macromolecolari della fase amorfa, per effetto dello stiro subiscono una transizione dalla conformazione di gomito statistico alla conformazione *trans*-planare estesa con possibilità di cristallizzare; essendo a temperature vicine a quella della transizione vetrosa le catene della fase amorfa hanno una bassa mobilità e ne viene impedita la cristallizzazione. Alle alte temperature il fenomeno è lo stesso, ma prende origine dal fatto che a quelle temperature la forma mesomorfa non è più stabile.<sup>45</sup>

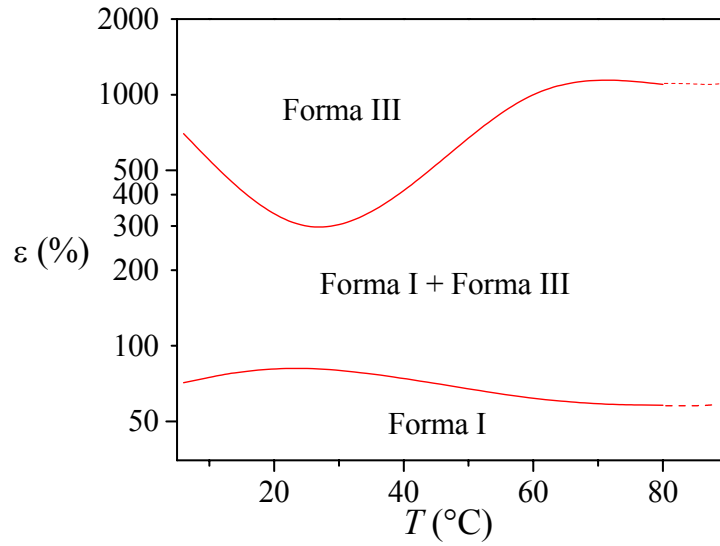
Con i dati ottenuti dall'analisi strutturale è stato anche possibile costruire dei diagrammi di stato, a stereoregolarità costante, in funzione della temperatura. In figura 3.17 si riporta il diagramma di stato per il campione sPPF1 ( $[rrrr] = 91.5\%$ ). Si nota che la deformazione critica ( $\epsilon_c$ ) non varia con la temperatura, mentre il valore a cui la transizione ha termine è influenzato dalla temperatura. In particolare sia ad elevate che a basse temperature i valori di deformazione a cui si ottiene la forma III pura sono più elevati rispetto ai valori a temperatura ambiente. Si nota inoltre che, per questo campione, si osserva sempre la transizione della

forma I elicoidale nella forma III *trans*-planare, senza passare attraverso la forma mesomorfa disordinata. Questi dati indicano ancora una volta che, per campioni di elevata stereoregolarità, la transizione dalla forma I elicoidale alla forma III *trans*-planare è una transizione cristallo-cristallo che avviene allo stato solido e la transizione parte quando viene raggiunto un valore di stress critico a valori di deformazione che dipendono solo dalla stereoregolarità del campione.<sup>13</sup>

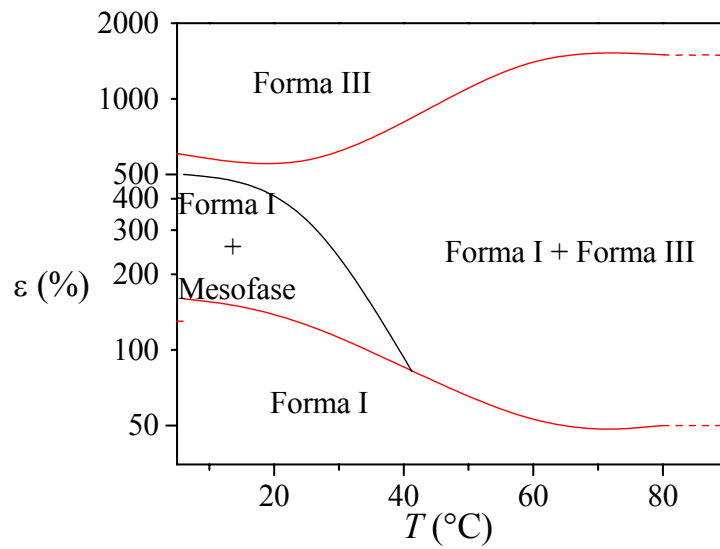
In figura 3.18 si riporta il diagramma di stato per il campione sPPF3 di più bassa stereoregolarità. Si osserva come in questo campione per stiro al disotto dei 30°C si ottiene prima la forma mesomorfa e solo alle elevate deformazioni si ottiene la forma III e la stabilità della mesofase diminuisce con la temperatura. Si nota inoltre una brusca diminuzione del valore di deformazione critica con la temperatura, mentre nell'intervallo di temperature considerato si ottiene sempre la forma III *trans*-planare, ma la deformazione a cui la transizione è completa aumenta all'aumentare della temperatura di stiro. Questi dati indicano che quando il contenuto di difetti sterici è più elevato, alle basse temperature non si riesce ad ottenere, per basse deformazioni la forma III ordinata, ma la transizione conformazionale avviene ancora e le catene si impacchettano in una struttura ad elevato grado di disordine, la quale per elevate deformazioni riesce a riorganizzarsi nella più ordinata forma III. Per temperature superiori a quella ambiente invece la transizione porta direttamente alla forma III ed essa parte a valori di deformazione più molto più bassi rispetto ai valori ottenuti per gli stiri a bassa temperatura.

In questo campione la minore cristallinità fa sì che anche la fase amorfa abbia un contributo nel meccanismo di deformazione, inoltre è noto dalla letteratura che negli stiri a bassa temperatura vi è un forte effetto memoria e la presenza di disordine nella struttura cristallina (essenzialmente del tipo “*b*/4 shift) potrebbe in qualche modo favorire l'insorgere della forma mesomorfa.

Per campioni con contenuto di pentadi *rrrr* inferiore al 78%, invece, la forma III non si ottiene mai, a nessuna temperatura di stiro e per stiro a temperatura ambiente la forma I elicoidale transisce completamente nella forma mesomorfa, mentre per stiro a temperature diverse da quella ambiente non si riesce mai ad ottenere la forma mesomorfa pura.



**Figura 3.17** Diagramma di fase temperatura-deformazione per il campione sPPF1 ([rrrr]=91.5%).



**Figura 3.18** Diagramma di fase temperatura-deformazione per il campione sPPF3 ([rrrr]=78%).

## Conclusioni

È noto dalla letteratura che quando fibre di sPP vengono sottoposte a procedure di stiro avvengono delle transizioni strutturali delle forme elicoidali nelle forme *trans*-planari e il tipo di struttura cristallina che si sviluppa dipende dalla stereoregolarità del campione.<sup>13,16</sup> Lo scopo di questo lavoro è stato quello di valutare le regioni di stabilità delle forme polimorfe del sPP quando fibre di questo polimero vengono sottoposte a procedure di stiro uniassiale a varie temperature, al fine di stabilire in che modo la stereoregolarità e la temperatura di stiro influiscono sul polimorfismo

L'analisi dei dati ha mostrato che a temperatura ambiente la stabilità della forme *trans*-planari diminuisce al diminuire della stereoregolarità ed in particolare per campioni di elevata stereoregolarità per stiro si ottiene la forma III *trans*-planare mentre per basse stereoregolarità si ottiene la forma mesomorfa, che presenta ancora catene in conformazione *trans*-planare, ma impacchettate in una struttura cristallina con elevato grado di disordine. Questi dati confermano come già riportato in letteratura, che i difetti di stereoregolarità destabilizzano le forme *trans*-planari perché meglio tollerati nella forma I elicoidale.

Per stiro a temperature sia superiore che inferiore a quella ambiente per il campione di più elevata stereoregolarità si ottiene ancora la forma III, ma a valori di deformazione più elevate, mentre il valore di deformazione a cui parte la transizione non dipende dalla temperatura, ma solo dalla stereoregolarità del campione; per campioni di media stereoregolarità ( $[rrrr]=78\%$ ) lo stiro a temperatura ambiente porta alla formazione della forma mesomorfa che all'aumentare del rapporto di stiro transisce nella forma III più ordinata. Per stiro a basse temperature la regione di stabilità della forma mesomorfa aumenta, mentre la per stiro a temperature superiori a quella ambiente non compare più, la forma III pura si ottiene a tutte le temperature a cui sono stati effettuati gli stiri.

Per campioni con contenuto di pentadi *rrrr* inferiore al 70%, come già detto, per stiro a temperatura ambiente si ottiene la mesofase, ma per stiro a temperature

diverse da quella ambiente essa non si ottiene più pura, ma sempre in miscela con la forma I.

Questi dati mostrano che per elevate stereoregolarità la temperatura non influenza il polimorfismo e per stiro si ottiene sempre la forma III, mentre per campioni di bassa stereoregolarità sia le basse che le alte temperature influenzano il polimorfismo destabilizzando la forma mesomorfa. Questo differente comportamento è molto probabilmente legato al diverso meccanismo molecolare di deformazione, in quanto per campioni di elevata stereoregolarità e quindi molto cristallini il processo di stiro coinvolge prevalentemente la fase cristallina che per effetto di uno sforzo applicato, ad un determinato valore dello sforzo, subisce una transizione polimorfa e il valore dello sforzo critico dipende solo dalla stereoregolarità del campione.

Per campioni di bassa stereoregolarità diventa predominante il meccanismo di transizione conformazionale che coinvolge le macromolecole della fase amorfa, dalla conformazione di gomitolo statistico a quella transplanare estesa con la possibilità da parte delle catene di cristallizzare sottostiro, in questo caso la dipendenza della deformazione a cui parte la transizione da un valore di stress critico potrebbe non essere più valida. Per questi campioni alle basse temperature la transizione alle elevate deformazioni è inibita a causa della scarsa mobilità delle catene nella fase amorfa, mentre alle alte temperature a causa della scarsa stabilità della mesofase.

## Capitolo 4

### **L'elasticità del sPP: le transizioni strutturali e le proprietà meccaniche**

Come già detto in precedenza l'elasticità di fibre di campioni di sPP di elevata stereoregolarità è legata ad una transizione strutturale reversibile tra due forme cristalline, la forma II elicoidale e la forma III transplanare, che si ottengono l'una dall'altra quando tali campioni vengono sottoposti a procedure di stiro e successivo rilascio della tensione. È stata avanzata l'ipotesi che l'elasticità nel sPP è imputabile, almeno in parte, al contributo entalpico dovuto a tale transizione di fase, oltre che al contributo entalpico da parte delle porzioni di catena appartenenti alla fase amorfa che connettono, a guisa di molle antropiche, cristalliti contigui.

Infatti, la forma III *trans*-planare è metastabile, e si ottiene solo stirando campioni di sPP di elevata stereoregolarità. Rimuovendo la tensione, la forma III si trasforma nella forma II elicoidale, che è più stabile. In un recente lavoro,<sup>46</sup> Palmo e Krimm hanno valutato che la forma II elicoidale è più stabile della forma III *trans*-planare di circa 0.52 kcal/mol di unità monomeriche. Tale differenza di energia tiene conto sia del contributo conformazionale sia dell'energia d'impacchettamento.

Inoltre, studi pregressi condotti presso il laboratorio dove ho compiuto la tesi di dottorato hanno mostrato che la transizione strutturale tra la forma II e la forma III durante cicli consecutivi di stiro e rilascio della tensione è istantanea,<sup>12</sup> avviene cioè sulla stessa scala dei tempi con cui il provino viene deformato, diretta, non coinvolge cioè alcuna trasformazione attraverso una fase intermedia, ed è legata a valori critici dello sforzo e della deformazione, che dipendono dalla temperatura.

Pertanto la transizione strutturale fra la forma II e la forma III può considerarsi di tipo martensitico e come tali transizioni essa dovrebbe fornire un contributo entalpico non trascurabile all'elasticità del sPP.



In questo capitolo abbiamo analizzato la dipendenza dalla temperatura del modulo elastico di Young e delle proprietà meccaniche in genere di provini di un campione di sPP di elevata stereoregolarità.

È noto dalla letteratura che nei comuni elastomeri in cui l'elasticità è di natura entropica, un aumento della temperatura di stiro comporta un aumento dello sforzo necessario a deformare il provino poiché con la temperatura aumenta la tendenza delle macromolecole ad assumere la conformazione a gomito statistico. Di conseguenza aumenta anche il modulo elastico.<sup>47</sup>

Pertanto ci si aspetta che nel caso del sPP, in cui l'elasticità sarebbe in parte di natura entalpica, un diverso andamento dei moduli elastici di Young e delle proprietà meccaniche in genere con la temperatura.

Nel presente capitolo, inoltre, i risultati dei tests meccanici, in particolare l'isteresi che questi campioni mostrano durante i cicli di stiro e rilassamento, sono stati utilizzati nell'ambito della teoria di Datsy e Taylor allo scopo di determinare la temperatura di transizione tra la forma II e la forma III in assenza di sforzo tensile.<sup>48</sup>

#### 4.1 Materiali e tecniche di analisi sperimentale

Il campione utilizzato per questo studio è un campione di sPP denominato sPPCs ottenuto utilizzando un classico catalizzatore metallocenico a simmetria  $C_s$ .<sup>49</sup> Alcune delle caratteristiche chimico-fisiche del campione sPP(Cs) sono riportate in tabella 4.1.

**Tabella 4.1** Massa molecolare media ponderale ( $M_w$ ), temperatura di fusione e stereoregolarità ( $[rrrr]$ ) dell campione sPPCs.

Campione	$M_w$ ( $\times 10^5$ )	$[rrrr]$ (%)	$T_m$ (°C)
sPP(Cs)	1.64	91.0	146

Al fine di effettuare le prove su fibre completamente elastiche (con deformazione residua nulla) a temperatura ambiente, dal campione ottenuto per pressofusione sono state ritagliate delle strisce di lunghezza circa 10 mm e larghezza 2 mm e spessore 0.2 mm. I provini, di lunghezza iniziale  $L_0$  di 3 mm sono stati portati ad una lunghezza finale  $L_{max}$  di 7 volte la lunghezza iniziale e quindi rilassati.

I provini rilassati, aventi una nuova lunghezza iniziale  $L_r$  sono stati, quindi, nuovamente stirati fino a  $L_{max}$  ( $7 L_0$ ) ripetute volte, allo scopo di ottenere fibre perfettamente elastiche, aventi cioè tension set nullo. Si è scelto di arrivare ad una deformazione massima nel primo stiro del 600% perché dalle prove di trazione fino a rottura del campione non orientato si è visto che al disopra di questo valore di deformazione il campione si rompe. Su queste fibre sono state effettuate misure di trazione fino a rottura, di modulo elastico e cicli d'isteresi a temperature di 4, 10, 25, 40, 60 e 80°C.

L'analisi delle proprietà meccaniche è stata effettuata eseguendo le prove di trazione mediante un apparato dinamometrico "Miniature Material Tester" Minimat della Rheometric Scientific dotato di cella a temperatura per effettuare le misure a temperature diverse da quella ambiente, seguendo le normative A.S.T.M. D 882-83 ("Standard Test Methods for tensile Properties of Thin Plastic Sheeting") relative alla misura delle proprietà tensili di materiali plastici forgiati in films sottili, aventi uno spessore massimo di 1 mm.

Le proprietà tensili a rottura (deformazione, sforzo) sono state determinate conducendo le prove a velocità costante di 10 mm/min in modo da mantenere il rapporto  $v/L_i$  ( $v$  = velocità di stiro,  $L_i$  = lunghezza iniziale del provino misurata tra i morsetti) pari a 1 mm/(mm x min). Il modulo di Young è stato invece determinato conducendo le prove a velocità costante di 1 mm/min in modo da avere un rapporto  $v/L_i$  pari a 0.1 mm/(mm x min).

I cicli d'isteresi sono stati effettuati su fibre perfettamente elastiche a temperatura ambiente, raggiungendo una deformazione massima pari a:

$$\varepsilon_{max} = [(L_{max} - L_r) / L_r] * 100$$

Dove  $L_{\max}$  è la lunghezza massima del provino raggiunta durante il primo stiro ed  $L_r$  la lunghezza del provino rilassato.

I valori del *tension set* ( $t_s$ ), ossia la deformazione residua dopo il rilassamento della fibra, che rappresenta quindi una misura dell'elasticità di un materiale, sono stati determinati in accordo con la normativa A.S.T.M. D412-87 (“Standard Test Methods for rubber properties in tension”). Sui provini sono state disegnate due tacche trasversali utilizzando un pennarello a punta arrotondata, poste a distanza  $l_0 = 3$  mm; tali provini vengono stirati fino a che la distanza tra le tacche è pari a  $l_f$  e tenuti in tensione per 10 minuti. Rimossa la tensione ai capi del provino, dopo altri 10 minuti, viene misurata la lunghezza finale  $l_r$ .

Il *tension set* è stato quindi calcolato mediante la formula:  $t_s = [(l_f - l_0)/l_0] \times 100$ , il ritorno elastico, invece, mediante la formula:  $r = [(l_f - l_r)/l_r] \times 100$ .

Per i provini portati a rottura si valuta il *tension a rottura*  $t_b$ , che, in accordo con il metodo standard ASTM D412-87, si ottiene avvicinando i due frammenti del provino generati dalla rottura in modo da non sovrapporre gli estremi e misurando la distanza tra le tacche  $l_b$ ,  $t_b = [(l_b - l_0) / l_0] \times 100$ .

Tutti i valori delle proprietà meccaniche sono stati mediati su almeno 5 esperimenti indipendenti.

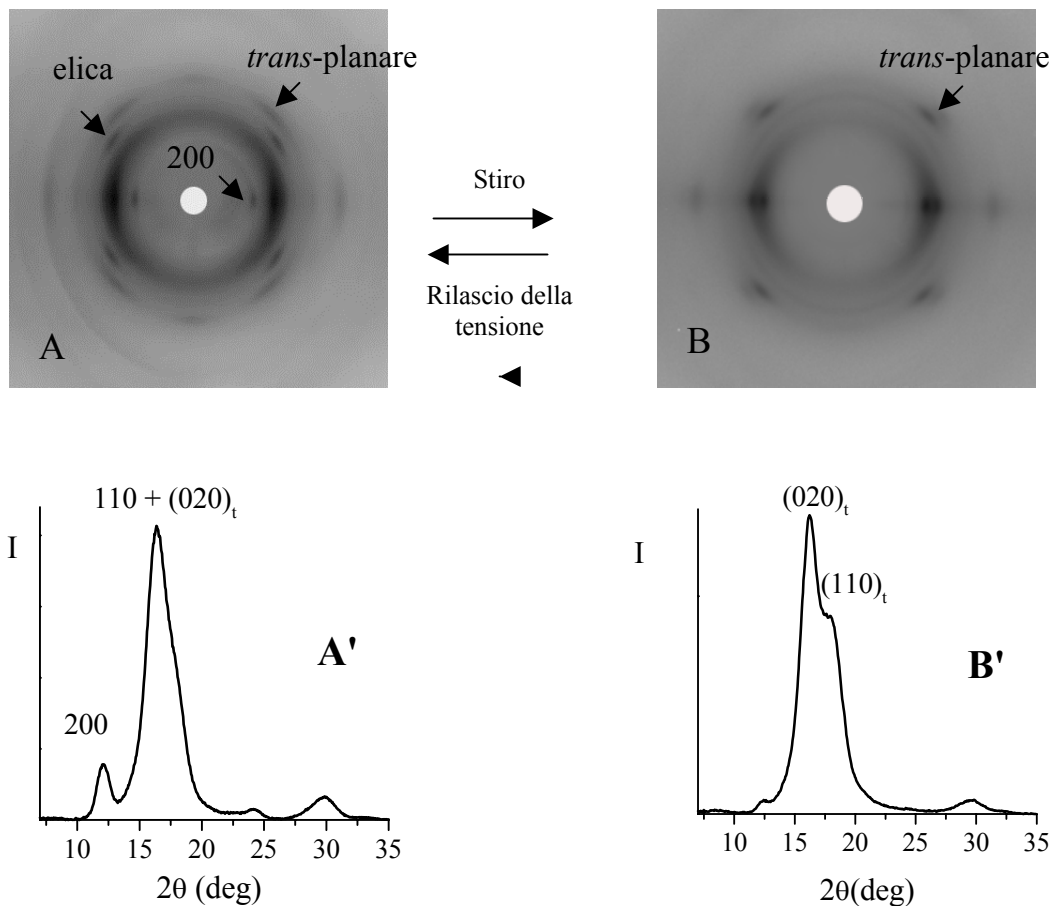
Preliminarmente, al fine di valutare se e quali fossero le transizioni strutturali che avvengono sul nostro campione durante le procedure di stiro e rilascio della tensione e come la temperatura potesse influenzare il polimorfismo della fibra in tensione sono state registrate le immagini di diffrazione dei raggi X di fibra sia mantenendo il campione in tensione sia quando viene rimossa la tensione. Sono state inoltre registrate le immagini di diffrazione dei raggi X sui campioni ricotti per venti minuti a temperature di 40, 60, 80 e 110 °C, mantenendo il campione in tensione.

## 4.2 Analisi strutturale su fibre

In figura 4.1 si riportano le immagini di diffrazione dei raggi X di fibra e i relativi profili equatoriali della fibra in tensione e rilassata.

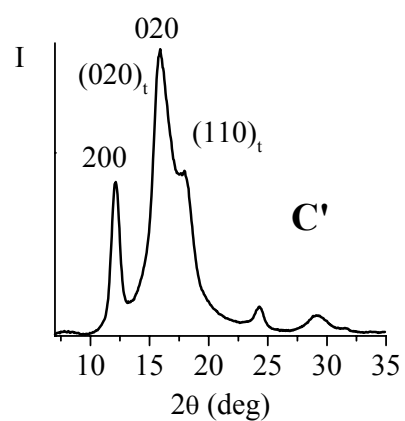
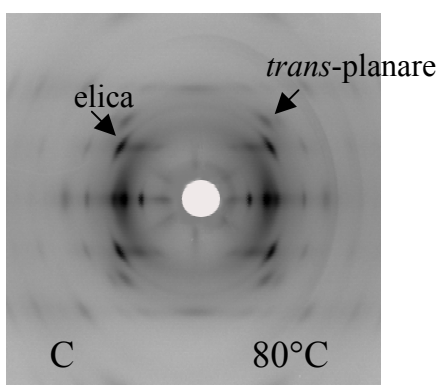
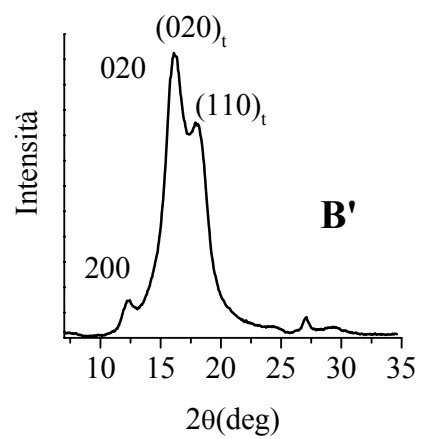
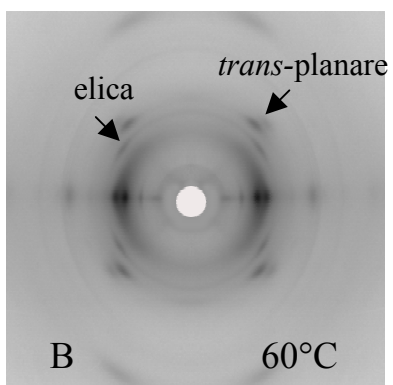
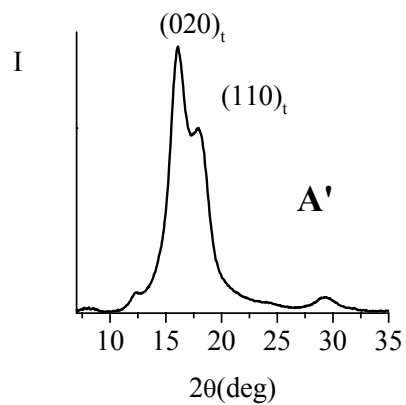
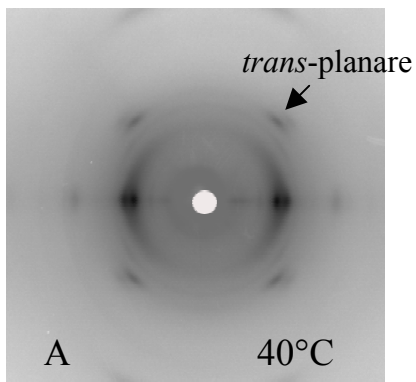
Nell'immagine di diffrazione dei raggi X si osserva che la forma cristallina che si ottiene nel campione in tensione è la forma III, come dimostra la presenza dei riflessi di primo strato corrispondenti ad una periodicità di catena di 5.1 Å caratteristici della forma III *trans*-planare  $(021)_t$  e  $(111)_t$  e la presenza dei riflessi equatoriali  $(020)_t$  e  $(110)_t$  a  $2\theta=16.2^\circ$  e  $17.7^\circ$ , rispettivamente (figura 4.1 B). Per rimozione della tensione si verifica una parziale transizione dalla forma III *trans*-planare alla forma II elicoidale.

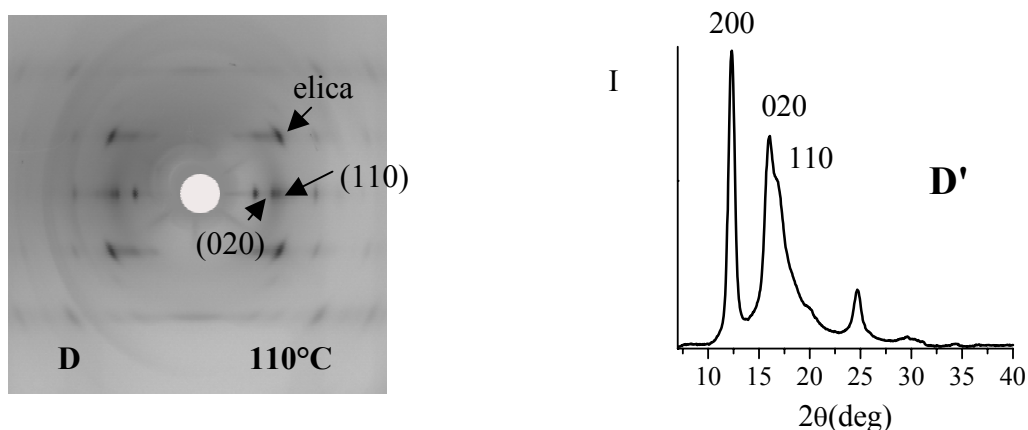
Infatti, dalle immagini di diffrazione dei raggi X di figura 4.1 A, A' si può vedere che sono presenti sia i riflessi di primo strato della forma *trans*-planare che quelli della forma elicoidale. Si nota inoltre la presenza del riflesso equatoriale 200 a  $2\theta=12^\circ$  caratteristico della forma elicoidale. Nel profilo di diffrazione equatoriale della fibra rilassata (figura 1.4 A') si nota anche la presenza di una spalla a  $2\theta=18^\circ$  in corrispondenza del riflesso centrato a  $2\theta=16.6^\circ$ , dovuto alla presenza della forma III. Il riflesso a  $2\theta=16.6^\circ$  risulta dalla sovrapposizione dei riflessi  $(020)_t$  a  $2\theta=16^\circ$  della forma III e 110 a  $2\theta=17^\circ$  della forma II (figura 4.1 A').



**Figura 4.1** Immagini di diffrazione dei raggi X ed i relativi profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale di fibre dei campioni sPPCs ( $[rrrr]=91\%$ ), ottenute mantenendo la fibre in tensione (B) e dopo rimozione della tensione. Gli indici dei riflessi 200 e 110 si riferiscono alla cella elementare della forma II mentre gli indici  $(020)_t$  e  $(110)_t$  si riferiscono alla cella elementare della forma III transplanare.

Nella figura 4.2 si riportano le immagini di diffrazione ed i relativi profili equatoriali delle fibre di sPP(Cs) ricotte per venti minuti a temperature crescenti fino a  $110^\circ\text{C}$ , mantenendo le fibre in tensione.





**Figura 4.2** Immagini di diffrazione dei raggi X ed i relativi profili d'intensità letti lungo la linea equatoriale del campione sPPCs ( $[r_{rrrr}] = 91\%$ ), ottenuti mantenendo la fibra in tensione ricotte per 20 minuti alle seguenti temperature: 40°C (A, A'), 60°C (B, B'), 80°C (C, C'), 110°C (D, D'). Gli indici dei riflessi 020 e 110 si riferiscono alla cella elementare della forma I e della forma II, rispettivamente, mentre gli indici (020)<sub>t</sub> e (110)<sub>t</sub> si riferiscono alla cella elementare della forma III transplanare.

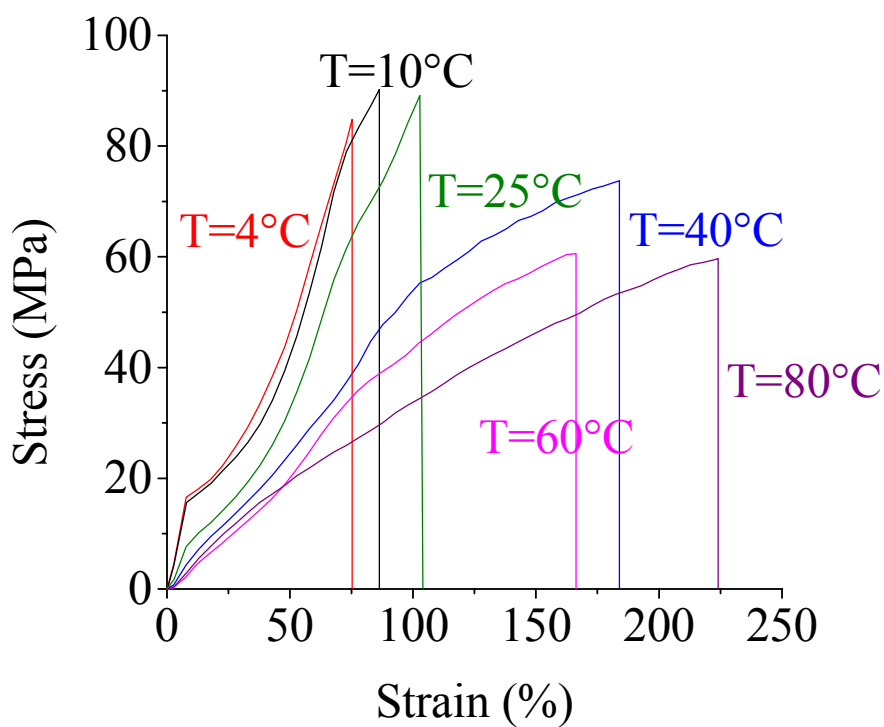
Dalle immagini di diffrazione dei raggi X si osserva che sia a 40°C (figura 4.2 A) che a 60°C (figura 4.2 B) gli effetti della ricottura si manifestano essenzialmente nel miglioramento della struttura cristallina esistente, vale a dire la forma III, mentre a partire da 80°C (figura 4.2 C) si verifica un netto incremento della cristallinità, determinato almeno in parte dalla cristallizzazione della fase amorfa nella forma I elicoidale.<sup>45</sup>

Si verifica, infatti, un netto aumento dell'intensità dei riflessi di primo strato relativi alla forma I elicoidale e la comparsa del riflesso 020.

Per ricottura a 110°C si ottiene una miscela di cristalli in forma I e in forma II (figura 4.2 D). Nel profilo equatoriale della fibra ricotta a 110°C (figura 4.2 D') sono infatti presenti entrambi i riflessi equatoriali 020 della forma I e 110 della forma II. Questi dati confermano quanto già noto dalla letteratura<sup>45</sup>, ma a noi sono utili per capire che fino a 60°C l'effetto della ricottura porta essenzialmente ad un ispessimento dei cristalli di forma III, mentre al disopra di questa temperatura si ha una transizione verso le forme elicoidali.

### 4.3 Analisi delle proprietà meccaniche di fibre

Nella figura 4.3 si riportano le curve sforzo deformazione fino a rottura di fibre effettuate alle temperature di 4 °C (277 K), 10 °C (283), 25 °C (298 K), 40 °C (313 K), 60°C (333 K) e 80 °C (353 K), mentre in tabella 4.2 e figura 4.4 si riportano il modulo di Young (E), lo sforzo e la deformazione a rottura ( $\sigma_b$  e  $\epsilon_b$ ) in funzione della temperatura.



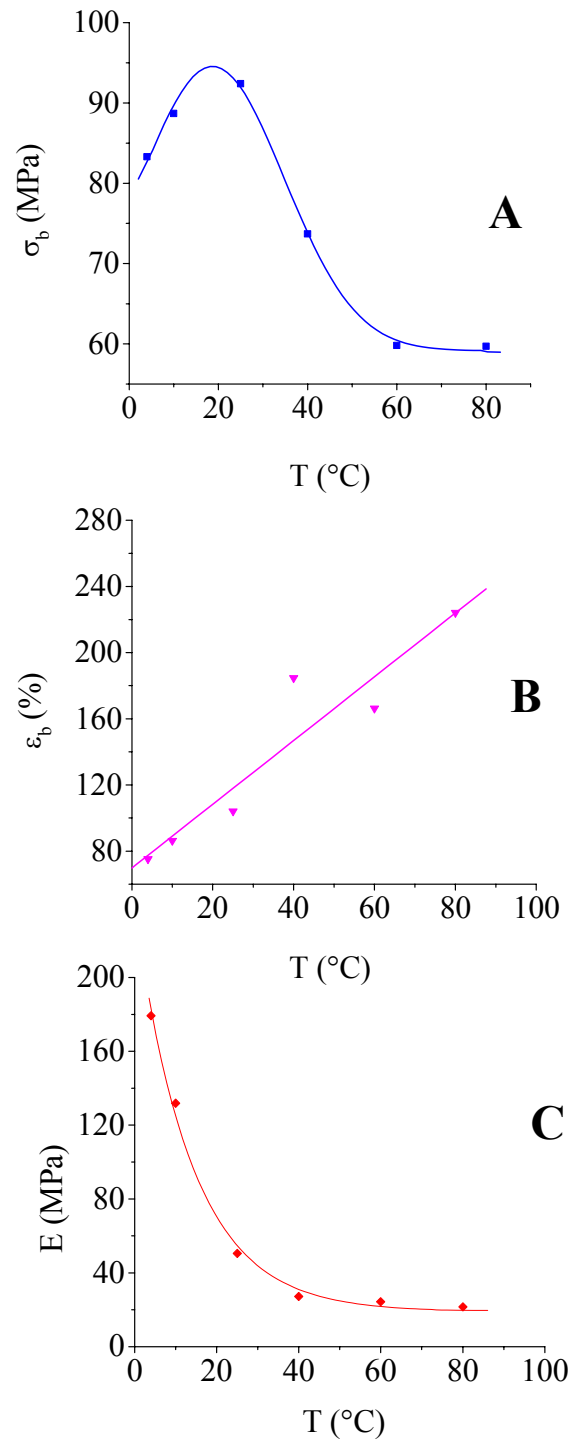
*Figura 4.3* Curve sforzo-deformazione di campioni stirati fino a rottura a diverse temperature.



Le curve sforzo-deformazione registrate a temperatura superiore a quella ambiente mostrano il tipico andamento di quelle di un elastomero. Mentre quelle a temperatura più bassa di quella ambiente sono più simili a quelle di un elastomero termoplastico più rigido. Si può osservare che l'allungamento a rottura ( $\epsilon_b$ ) (figura 4.4 B) tende ad aumentare all'aumentare della temperatura di stiro e che anche per stiro a basse temperature le fibre presentano una buona duttilità. Infatti per stiro a 4°C, temperatura molto vicina a quella di transizione vetrosa, il provino può essere deformato fino al 75%. Si noti che alle alte temperature raggiungono anche deformazioni vicine al 250%. Lo sforzo a rottura (figura 4.4 A), invece, è all'incirca costante per bassi valori della temperatura, fino a temperatura ambiente, per poi diminuire per temperature più alte. Il tension set a rottura (tabella 4.2), vale a dire la deformazione residua dopo rottura del campione è sempre molto bassa a tutte le temperature. Si noti che a 80°C il ritorno elastico del provino è pressoché totale anche se per effetto della ricottura si ha un aumento della cristallinità dovuto alla cristallizzazione della fase amorfa nella forma I elicoidale (figura 4.3 C).

**Tabella 4.2** Modulo elastico ( $E$ ), deformazione a rottura ( $\epsilon_b$ ), sforzo a rottura ( $\sigma_b$ ) e tension set a rottura per le misure effettuate a varie temperature.

<b>T (°C)</b>	<b>E(MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>	<b><math>\sigma_b</math>(MPa)</b>	<b><math>t_b</math> (%)</b>
4	179±72	75.2±6.3	83.3±14	≅16
10	132±52	86.3±8.7	88.7±11.4	≅5
25	50.5±19	104.1±14	92.4±15	≅0
40	27±8	184.6±14	73.7±8.5	≅17
60	24.4±12	166.3±42.6	59.8±8	≅25
80	21.5±8.4	224±20.8	60±5	



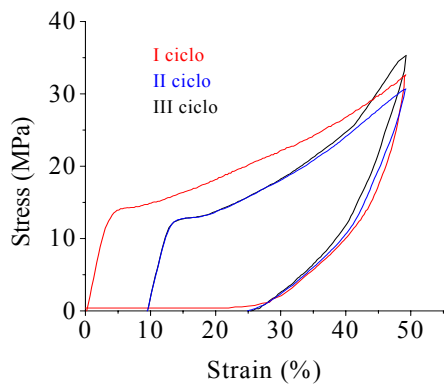
**Figura 4.4** Andamento dello sforzo a rottura (A), deformazione a rottura (B) e modulo di Young (C) in funzione della temperatura..

Per quanto riguarda i dati di modulo elastico, come si può ben osservare da figura 4.4 C esso diminuisce con la temperatura. È ben noto dalla letteratura<sup>49</sup> che per gli elastomeri convenzionali il modulo elastico di Young aumenta all'aumentare della temperatura. Il fatto che nel nostro caso il modulo di Young diminuisce con la temperatura è in accordo con l'ipotesi secondo cui l'elasticità è di natura entalpica e non entropica come per i classici elastomeri.

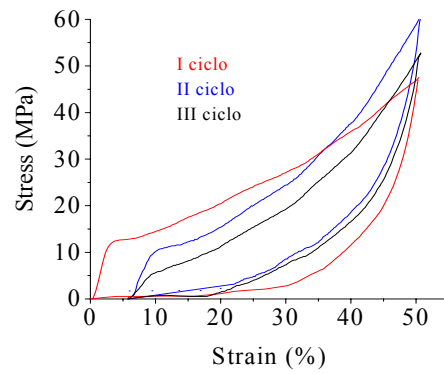
Nella figura 4.5 si riportano i cicli d'isteresi registrati per i campioni alle varie temperature al 50% di deformazione, valore di deformazione a cui il campione può essere stirato senza rompersi, ad ogni temperatura di misura. Dalla figura si osserva che i campioni analizzati a 4°C e 10°C presentano tension set nullo solo a partire dal secondo ciclo (figura 4.5 A e B).

In figura 4.5, per temperature maggiori di 10°C sono riportati solo i primi cicli d'isteresi in quanto quelli successivi si sovrappongono e si nota che presentano in tutti i casi una deformazione residua nulla.

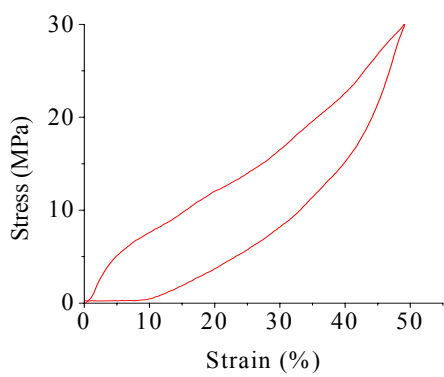
Si noti infine che l'energia dissipata nei vari cicli diminuisce all'aumentare della temperatura, presentando un minimo a 40°C.



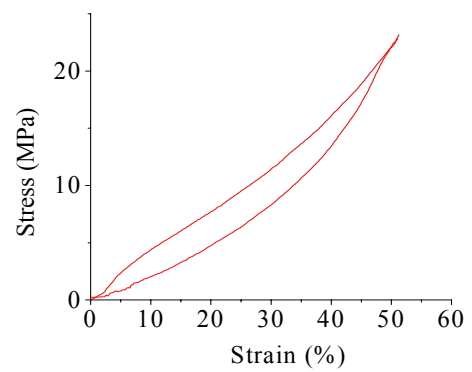
**A**



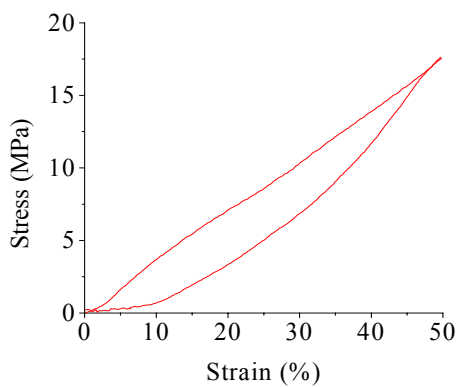
**B**



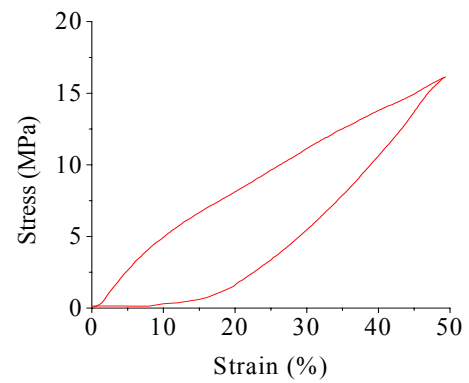
**C**



**D**



**E**



**F**

**Figura 4.5** Cicli d'isteresi registrati alle varie temperature: 4°C (A), 10°C (B), 25°C (C), 40°C (D), 60°C (E), 80°C (F).

#### 4.4 Analisi dei risultati sperimentali desunti dalle misure delle proprietà meccaniche delle fibre di sPP alle varie temperature

E' possibile analizzare la dipendenza dalla temperatura della ampiezza dei cicli di isteresi lungo l' asse dello sforzo, in termini della teoria di Datsye e Taylor.<sup>48</sup>

Tale teoria prevede che per le transizioni di fase cristallo-cristallo, dirette e cooperative, promosse da uno sforzo tensile, l' ampiezza dei cicli di isteresi elevata alla 2/3 dipende linearmente dalla temperatura. Si ammette, che all' aumentare dello sforzo tensile, la frazione di catene soggette alla transizione di fase aumenta da un valore minimo ad un valore massimo. Nell' ambito dell' approssimazione di campo medio, è possibile scrivere lo Hamiltoniano ( $H$ ) del sistema come somma di tre termini.

Un primo termine tiene conto dell' energia elastica  $E_{el}$  associata alle interazioni attrattive intercatena. Tale energia risulta minima in corrispondenza delle due fasi pure e massima quando la transizione di fase si verifica per il 50% delle catene. Il termine elastico è dato dalla relazione:

$$E_{el} = -2NKb^2(2p-1) \quad (1)$$

Nell' equazione (1)  $K$  è la costante elastica,  $N$  il numero totale di unità monomeriche nel cristallo,  $p$  è la frazione di catene in forma III (quando  $p=0$ , il 100% delle catene è in forma II, quando  $p=1$ , il 100% delle catene è in forma III), mentre  $b$  è la metà dell' allungamento a cui è soggetta ciascuna unità monomerica per effetto della transizione di fase dalla forma II alla forma III,  $b = \frac{1}{2} (c(\text{Forma III})/2 - c(\text{Forma II})/4) = 0.35 \text{ \AA}$ , dove  $c(\text{Forma III})$  e  $c(\text{Forma II})$  rappresentano la periodicità di catena della forma III (5.1Å) e della forma II (7.4Å), rispettivamente.

Il secondo termine ( $E_{int}$ ) dello Hamiltoniano tiene conto della differenza di energia tra la forma III ( $E_{III}$ ) e la forma II ( $E_{II}$ ) mentre il terzo termine ( $E_{extra}$ ) tiene conto dello sforzo tensile esterno applicato ( $F$ ), espresso come forza

applicata divisa per la sezione trasversale di ciascuna catena in conformazione elicoidale. Tali termini sono dati dalle seguenti equazioni:

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{2} N (E_{\text{III}} - E_{\text{II}}) (2p-1) \quad (2)$$

e

$$E_{\text{extra}} = -Nfb(2p-1) \quad (3)$$

L' entropia del sistema è data dalla espressione:

$$S = -Nk_b [p \ln p + (1-p) \ln(1-p)]$$

Dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann.

È possibile trovare per ogni valore della temperatura e dello sforzo tensile la distribuzione di equilibrio delle catene tra la forma III e la forma II, minimizzando rispetto a  $p$  l' energia libera del sistema  $G$ , data dalla equazione:

$$G = H - TS = E_{\text{el}} + E_{\text{int}} + E_{\text{extra}} - TS \quad (5)$$

Effettuando la derivata dell' equazione (5) rispetto a  $p$  ed eguagliando tale derivata a zero, si ottiene che il valore di  $p$  di equilibrio è dato dall' equazione:

$$p = \{ \exp[1/k_b T] (-8Kb^2 (2p-1) + 2(e^{1/2} (E_{\text{III}} - E_{\text{II}}) - Fb)) + 1 \}^{-1} \quad (6)$$

L' equazione 6 consente di valutare la frazione di catene che in un dato dominio cristallino subiscono la transizione da forma II a forma III in funzione dello sforzo tensile e della temperatura. In pratica,  $p$  esprime una quantità direttamente legata alla deformazione del cristallo per effetto dello sforzo tensile. Si osservi che l' equazione 6 ammette 2 soluzioni per  $F$ ,  $F_{\text{min}}$  e  $F_{\text{max}}$ , in

corrispondenza di ogni valore di  $p$  compreso tra 0 e 1, e per valori della temperatura inferiori ad un valore critico  $T_c$ . Ciò indica la presenza di stati metastabili, che esprimono l'isteresi delle curve sforzo-deformazione osservate sperimentalmente nella figura 4.5.

Dalla equazione 6 è possibile valutare la larghezza della isteresi in funzione della temperatura, ove per larghezza della isteresi si intende la differenza tra  $F_{\max}$  e  $F_{\min}$  per  $p=0.5$ , in corrispondenza cioè del punto in cui metà delle catene è transita nella forma III.

E' possibile dimostrare che per temperature vicine alla temperatura critica  $T_c$  la larghezza della isteresi  $\Delta F = F_{\max} - F_{\min}$  è data dalla equazione:

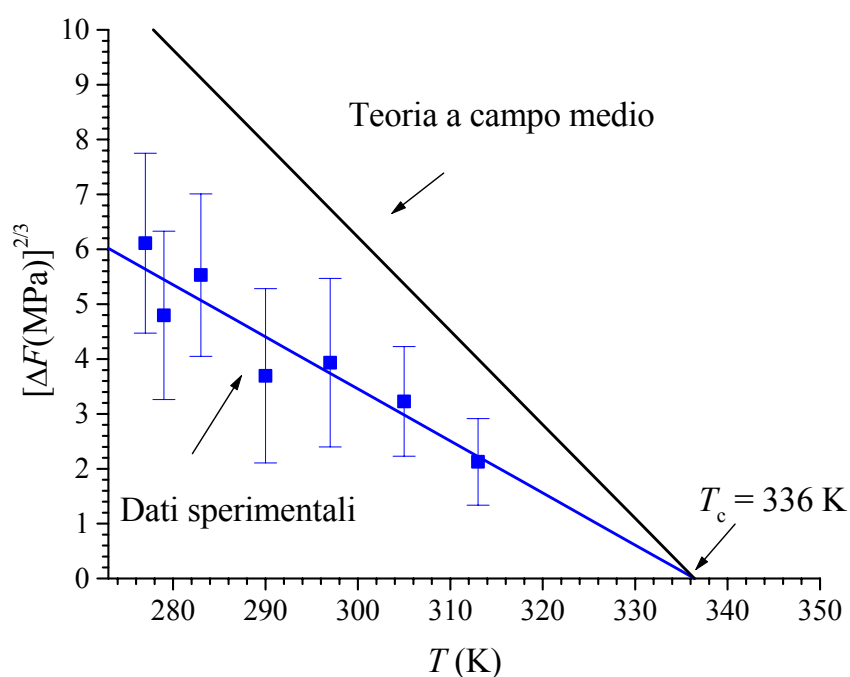
$$(\Delta F)^{2/3} = (4k_b T_c)/3b - (4 k_b/3b)1/T \quad (7)$$

L' equazione 7 esprime il fatto che  $(\Delta F)^{2/3}$  varia linearmente con la temperatura per temperature vicine alla  $T_c$  e che la temperatura critica è quella per cui  $(\Delta F)^{2/3}$  diventa nulla. In altri termini è possibile riconoscere in  $T_c$  il valore della temperatura per cui si ha trasformazione spontanea a stress nullo, dalla forma II alla forma III.

L' esame delle curve di isteresi di Figura 4.5, ci consente di stabilire, qualitativamente, che tale temperatura critica deve essere maggiore di 40 °C. Di fatto, l' estrapolazione lineare dei valori sperimentali di  $(\Delta F)^{2/3}$  a  $(\Delta F)^{2/3} = 0$ , riportata in figura 4.6, ci consente di determinare che la temperatura di transizione tra forma III e forma II a stress nullo è 336 K (63°C). Questo risultato è in accordo col fatto sperimentale che ricuocendo a 40°C fibre orientate di forma III, si è osservato un netto miglioramento dei cristalliti di forma III (Figura 4.3 A) e che tale forma cristallina non si trasforma per effetto della ricottura a tali temperature nelle forme elicoidali.<sup>47</sup>

Il fatto che la transizione tra forma II e forma III a stress nullo non sia mai stata osservata sperimentalmente, è dovuto al fatto che intorno alla temperatura di 63°C si verifica una parziale cristallizzazione della fase amorfa nella forma I elicoidale.

In Figura 4.6 si riporta anche l'andamento  $\Delta F^{2/3}$  in funzione della temperatura, ottenuto utilizzando l'equazione 7. L'accordo semiquantitativo tra la curva teorica e i nostri dati sperimentali supporta l'ipotesi che il meccanismo della transizione di fase tra forma II e forma III sia di tipo martensitico, esso cioè comporta variazioni molto piccole delle posizioni relative degli atomi appartenenti a catene prime vicine, se confrontate con le tipiche distanza interplanari. Tale ipotesi è alla base della teoria di campo medio utilizzata.



**Figura 4.6** Variazione di  $(\Delta F)^{2/3}$  con la temperatura, dove  $\Delta F$  è l'ampiezza dei cicli d'isteresi. Con i quadrati in azzurro si riportano i dati sperimentali, interpolati con la retta in azzurro. La linea in nero riporta l'andamento di  $\Delta F$  con la temperatura utilizzando la teoria del campo medio (equazione 7)



#### 4.5 Ipotesi meccanicistica della transizione strutturale tra le forme cristalline II e III del sPP

Il meccanismo della transizione strutturale tra forma II e forma III è stato proposto in un recente lavoro.<sup>12</sup> Tale meccanismo è in grado di spiegare l'osservazione sperimentale che tale transizione strutturale è estremamente veloce, cooperativa e diretta. Si osservi che tale meccanismo deve anche necessariamente spiegare la ragione per cui la forma III, per effetto del rilascio della tensione, si trasforma nella forma II isochirale, invece di dar luogo alla forma I, termodinamicamente più stabile. Tale meccanismo deve di fatto rispecchiare vincoli topologici e una cinetica di trasformazione estremamente veloce, che giustificano l'ottenimento della forma II isochirale, invece della forma I antichirale.

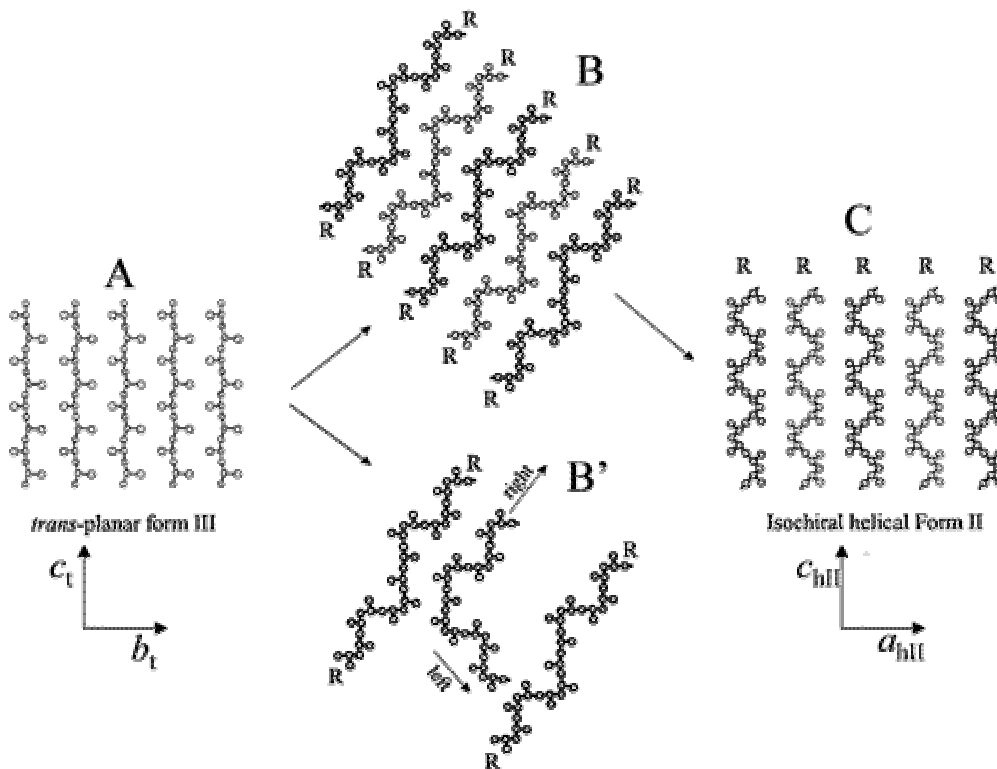
Allo scopo di meglio comprendere il meccanismo proposto è necessario ricordare che la forma II è caratterizzata dall'impacchettamento di catene elicoidali  $(TTGG)_n$ , aventi la medesima chiralità, in una cella ortorombica con assi  $a = 14.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.4 \text{ \AA}$ . Le posizioni degli assi di catena in tale cella elementare sono  $00z$ , e  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z$  (figura 6). Una analoga disposizione degli assi di catena si verifica anche nella forma III, in cui le catene in conformazione *trans-planare* sono impacchettate in una cella ortorombica con assi  $a = 5.22 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.17 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.06 \text{ \AA}$  (figura 8). Infine la forma I del sPP, è caratterizzata dall'alternanza di eliche destre e sinistre lungo gli assi  $a$  e  $b$  di una cella elementare ortorombica, in cui le dimensioni degli assi sono identici a quelli della forma II, fatta eccezione per l'asse  $b$  che risulta il doppio (figura 4 A).

Il meccanismo proposto per la transizione strutturale cristallo-cristallo tra la forma III e la forma II dell sPP è illustrato nella figura 4.7.

In figura 4.7A si mostra l'arrangiamento relativo di catene di sPP in conformazione *trans-planare* in un aggregato cristallino di forma III. Rilasciando la tensione, la forma III è instabile e si trasforma nella forma II isochirale, che è più stabile. Tale transizione implica la generazione di sequenze conformazionali di tipo  $\dots TTG^+G^+TTG^+G^+\dots$  (destre) o  $\dots TTG^-G^-TTG^-G^-\dots$  (sinistre) a partire

dalla conformazione estesa *trans*-planare. Dal momento che è stato dimostrato che questa trasformazione è diretta ed istantanea, in un dato dominio ordinato di catene inizialmente in forma III, i legami in conformazione *gauche* aventi lo stesso segno devono necessariamente formarsi in maniera cooperativa e all'unisono, per ragioni steriche, come illustrato in Figura 4.7 B. Di fatto, è possibile mantenere le catene parallele tra loro solo se le porzioni elicoidali che si formano a partire dalle catene estese, sono isochirali, .e. gli angoli *gauche* devono avere tutti lo stesso segno ( $G^+$  o  $G^-$ ). Infatti non sarebbe possibile realizzare la formazione di eliche sinistre e destre nell'ambito di uno stesso dominio ordinato di catene inizialmente in forma III, dando luogo a domini ordinati di eliche di sPP arrangiate come nella forma I, per ragioni steriche, perché le catene di opposta chiralità che si formerebbero a partire da una catena in conformazione *trans*-planare sarebbero necessariamente orientate a  $90^\circ$  tra loro, producendo interazioni steriche tra catene prime vicine proibite (Figura 4.7 B'). Di conseguenza, durante la trasformazione, le sequenze elicoidali che si generano in catene prime vicine tra loro devono avere necessariamente la medesima chiralità allo scopo di evitare interazioni steriche proibitive, col risultato che si ottiene la forma II per trasformazione diretta della forma III (Figura 4.7 C), invece della forma I antichirale, che è termodinamicamente più stabile. In definitiva, secondo tale meccanismo, la formazione della forma isochirale II dalle forma *trans*-planare III, invece della forma I antichirale, che si verifica in campioni orientati di sPP rilasciando la tensione, sarebbe un processo istantaneo, e cooperativo, in accordo con i dati sperimentali.

Si noti che in tale meccanismo, la posizione relativa degli atomi appartenenti a catene prime vicine e posti alla stessa altezza lungo l'asse  $z$  parallelo all'asse di catena (Figura 4.7) subiscono variazioni molto piccole in confronto alle distanze reticolari della forma III e della forma II, e non implica movimenti diffusivi di tali atomi su larga scala. Questa è una caratteristica tipica delle transizioni di fase di tipo martensitico, e gli studi sperimentali effettuati finora hanno contribuito a rafforzare la validità di tale meccanismo.



**Figura 4.7-** Possibile meccanismo per la transizione martensitica tra la forma III e la forma II del sPP. (A) Catene di sPP in conformazione trans-planare, arrangerate come nella forma III, in una proiezione parallela agli assi di catena. (B) Porzioni di catena in conformazione elicoidale destra si formano simultaneamente lungo le catene di sPP, connesse da porzioni di catena in conformazione trans-planare. Queste ultime sono segregate in piani. Si illustra un possibile stato transiente di un aggregato cristallino in forma III che si trasforma nella forma II. (B') La formazione simultanea di porzioni elicoidali di opposta chiralità nell'ambito di uno stesso dominio cristallino di forma III con catene in conformazione trans-planare è proibito per ragioni steriche, in quanto le porzioni elicoidali destre e quelle sinistre che si formano sono orientate a  $90^\circ$  tra loro. (C) Catene di sPP nella conformazione elicoidale  $(TTGG)_n$ , arrangerate come nella forma isochirale II in una proiezione parallela agli assi di catena.

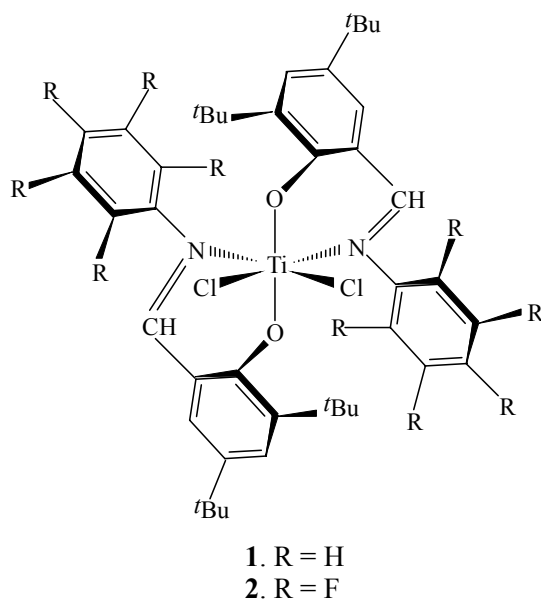
Studio delle proprietà  
strutturali e meccaniche di  
campioni di sPP ottenuti da  
catalisi non metallocenica

## Introduzione

Verranno di seguito presentati i risultati degli studi delle proprietà fisiche e meccaniche di campioni di sPP ottenuti con una nuova classe di catalizzatori non metallocenici. Si effettuerà, inoltre un confronto delle proprietà di questi campioni con quelle di un campione, di uguale stereoregolarità, prodotto con un classico catalizzatore metallocenico, al fine di individuare come la microstruttura influenza le proprietà fisiche, di cristallizzazione e meccaniche del sPP.

Recentemente Coates e collaboratori hanno utilizzato una nuova famiglia di catalizzatori non metallocenici, costituiti da complessi del titanio con fenossimine (Figura 5.1), che sono in grado di promuovere una polimerizzazione vivente (living polymerization) del propene portando a polimeri con elevato peso molecolare<sup>50</sup>, attraverso un controllo della stereoregolarità del terminale di catene ed una inserzione secondaria del monomero (2,1). Questi catalizzatori sono  $C_2$  simmetrici e a differenza dei classici catalizzatori metallocenici con questa simmetria, che producono polipropilene isotattico (iPP), sono in grado di polimerizzare il propene a polimero sindiotattico.<sup>50</sup>

È stato proposto che la stereoselettività deriva da un controllo del terminale di catena e la regioselettività da un meccanismo di inserzione secondaria del monomero, compatibile con una simmetria  $C_2$  del catalizzatore. A causa di questo diverso meccanismo di inserzione e di controllo sterico, campioni di sPP preparati con i catalizzatori ottaedrici presentano una microstruttura diversa dai classici campioni di sPP ottenuti da catalizzatori metallocenici a simmetria  $C_s$ .



**Figura 1** catalizzatore a base di complesso di titanio bis(fenossimmina) utilizzato per la polimerizzazione (living polymerization) del propene a polimero ad elevato peso molecolare.

Polimeri ottenuti con i catalizzatori di figura 5.1 sono caratterizzati da difetti di stereoregolarità rappresentati principalmente da diadi *m* isolate, consistenti con un controllo della stereoregolarità del terminale di catena. Campioni ottenuti con i catalizzatori metallocenici a simmetria  $C_s$  sono caratterizzati, invece, da difetti costituiti da triadi *mm* isolate, la cui quantità dipende dalla temperatura di polimerizzazione, consistente con un controllo della stereoregolarità del sito catalitico, da diadi *m* isolate come risultato del salto di catena in crescita da un sito catalitico all'altro senza inserzione.

È noto che le proprietà fisiche e di cristallizzazione di sPP e iPP preparati con catalizzatori metallocenici dipendono fortemente dalla microstruttura delle catene polimeriche, in particolare dal tipo di difetti di stereo e regioregolarità e dalla distribuzione degli stessi lungo la catena macromolecolare.<sup>51-55,11-13,32</sup> Ci si aspetta quindi che i differenti tipi di difetti presenti nei campioni prodotti con catalizzatori ottaedrici possano indurre differenti proprietà fisiche e di cristallizzazione nei materiali risultanti. Inoltre, polimeri ottenuti da living polymerization sono caratterizzati da una stretta distribuzione dei pesi molecolari ed un facile controllo dei pesi molecolari, con un conseguente effetto sulle

proprietà elastiche<sup>11-13</sup>. L'importanza di questi studi strutturali deriva dal fatto che questi sistemi catalitici non metallocenici sono in grado di promuovere una polimerizzazione vivente di copolimeri a blocchi di sPP e polietilene, con potenziali importanti proprietà.<sup>56</sup>

## Capitolo 5

### Sezione sperimentale

#### 5.1 Materiali

Nelle sezioni seguenti verranno analizzati una serie di campioni analizzati con catalizzatori non metallocenici.

I primi capitoli saranno dedicati alla discussione dettagliata dei risultati delle analisi delle proprietà fisiche e meccaniche effettuate sul campione sPP(Cs) e al confronto delle proprietà con un campione di simile stereoregolarità, ma ottenuto mediante catalisi metallocenica.

Nel capitolo conclusivo verranno presentati i risultati relativi agli altri campioni, ottenuti da catalisi non metallocenica, analizzati

Nella tabella 5.1 sono riportate alcune delle proprietà fisiche e microstrutturali del campione sPP(PHI) preparato con il catalizzatore di figura 1, analizzato in questo lavoro di tesi, e del campione sPP(Cs) di uguale stereoregolarità ottenuto da catalisi metallocenica e qui utilizzato per confronto. Il campione sPP(Cs) corrisponde al campione s-PP(3) del rif.32.

L'analisi  $^{13}\text{C}$  NMR ha rivelato che il campione sPP(PHI) presenta una stereoregolarità, indicata come contenuto di pentadi sindiotattiche  $[rrrrr]$  del 90%. Il controllo della stereoregolarità del terminale di catena produce una concentrazione di diadi  $m$  isolate del 3.6%. Il campione presenta un peso molecolare molto elevato ( $M_w = 814000$ ) e una stretta distribuzione degli stessi ( $M_w/M_n = 1.18$ ). Questi dati e la mancanza di gruppi terminali olefinici sia negli spettri  $\text{H}^1$  e  $^{13}\text{C}$  NMR indicano che la polimerizzazione è una polimerizzazione vivente.<sup>56</sup>

Il campione sPP(Cs) mostra una stereoregolarità del 91 % e contiene un ammontare simile di triadi  $mm$  e diadi  $m$ .



**Tabella 5. 1** Temperature di fusione, masse molecolari ( $M_w$ ), indice di polidispersione ( $M_w/M_n$ ), e distribuzione delle pentadi del campione sPP(PHI), preparato con il catalizzatore 2 della figura 1, e del campione sPP(Cs) preparato con il classico catalizzatore metallocenico a simmetria  $C_s$  ( $(CH_3)_2C(Cp)(9-Flu)ZrCl_2/MAO$  (catalizzatore 1 di figura 5.1).

Campione	$T_m$ (°C)	$M_w$	$M_w/M_n$	[ <i>mmmm</i> ] (%)	[ <i>mmmr</i> ] (%)	[ <i>rmmr</i> ] (%)	[ <i>mmrr</i> ] (%)	[ <i>rmrr</i> ] + [ <i>mrrm</i> ] (%)	[ <i>rmrm</i> ] (%)	[ <i>rrrr</i> ] (%)	[ <i>rrrm</i> ] (%)	[ <i>mrrm</i> ] (%)
sPP1	140	814,000	1.18	0.5	-	-		3.6 <sup>a</sup>	0.9	89.8	3.8	1.4
sPP(Cs)	146	164,000	2.2	-	-	1.7	2.7	1.6 <sup>a</sup>	-	91.0	3.0	-

<sup>a</sup>)In entrambi i campioni il segnale osservato nello spettro  $^{13}C$  NMR corrisponde, essenzialmente, alla pentade *rmrr*.

## 5.2 Tecniche sperimentali

Gli spettri in soluzione  $^{13}\text{C}$  NMR sono stati registrati con lo spettrofotometro Varian XL-200 operante a 50MHz in modalità trasformata di Fourier usando una soluzione al 10% in peso di polimero in tetracloroetano deuterato (utilizzato anche come standard interno) a 125°C. I pesi molecolari ( $M_w$  e  $M_n$ ) e la polidispersione ( $M_w/M_n$ ) sono stati determinati mediante GPC ad elevata temperatura in 1,2,4-triclorobenzene a 140°C utilizzando polistirene come standard.<sup>39</sup>

Le misure calorimetriche sono state effettuate mediante DSC Perkin-Elmer DSC 7 in flusso di azoto.

Il campione sPP(PHI) è stato cristallizzato isotermicamente dal fuso a varie temperature. Il campione tal quale è fuso a 200°C sotto atmosfera di azoto e tenuto a questa temperatura per 5 minuti; viene poi rapidamente raffreddato alla temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ) e tenuto a questa temperatura, sempre sotto atmosfera di  $\text{N}_2$  per il tempo necessario affinché il campione cristallizzi completamente. Il campione viene in seguito, rapidamente raffreddato a temperatura ambiente e analizzato mediante diffrazione dei raggi X di polveri e DSC. Il tempo di ricristallizzazione dipende dalla temperatura di cristallizzazione ed aumenta all'aumentare di quest'ultima.

Il grado di ordine presente nella struttura cristallina della forma I nei campioni ottenuti per cristallizzazione dal fuso è valutata dal rapporto tra l'intensità del riflesso 211 e 020 a valori di  $2\theta = 18.8^\circ$  e  $15.8^\circ$ , rispettivamente:

$$R = I(211)/I(020)$$

in cui le intensità sono misurate dalle aree dei relativi picchi di diffrazione dopo sottrazione del contributo dell'alone amorfo nei profili di diffrazione di polveri.

Le fibre orientate sono state ottenute per stiro a temperatura ambiente del campione pressofuso.

Gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS allo stato solido sono stati registrati a temperatura ambiente in uno spettrometro Bruker AC-200. Le immagini di diffrazione dei raggi X sono state registrate con le modalità illustrate nel paragrafo

2 del capitolo 1, mentre le prove meccaniche come illustrato nel paragrafo 1 del capitolo 4.

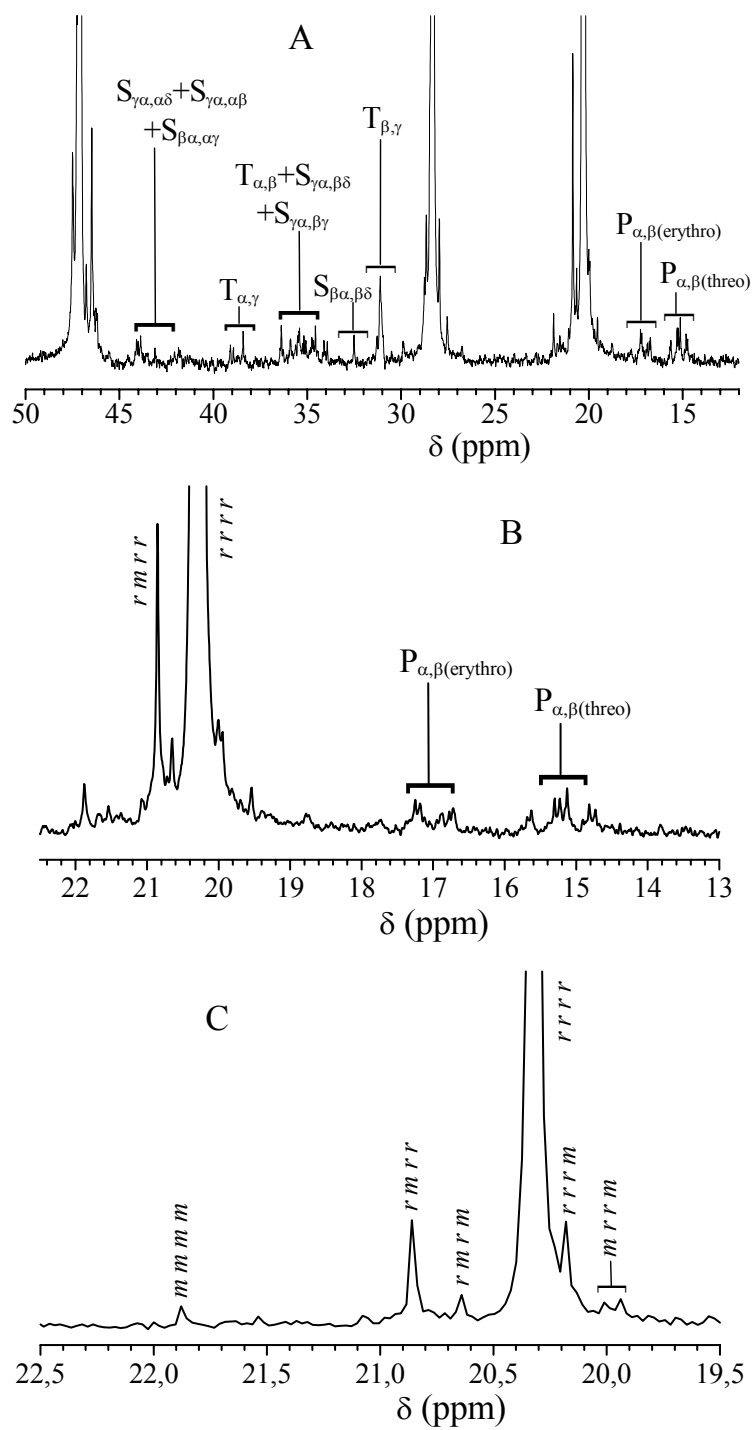
## Capitolo 6

### Caratterizzazione strutturale di campioni ottenuti da catalisi non metallocenica

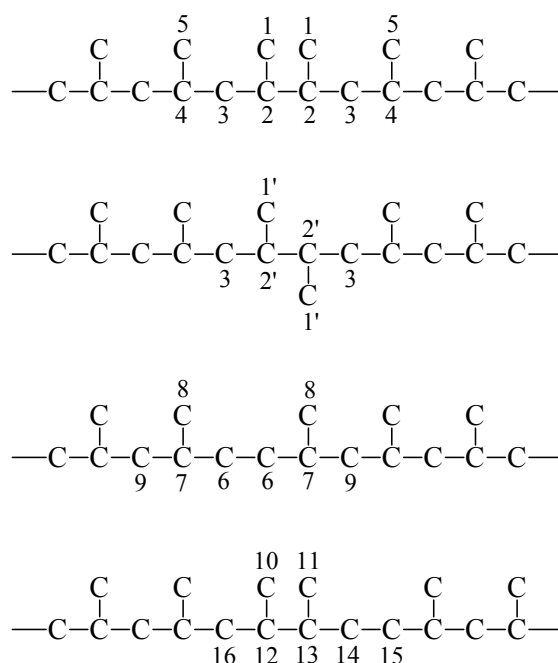
#### 6.1 Analisi strutturale dei campioni non orientati

In figura 6.1 si riporta lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR in soluzione del campione sPP(PHI). Le risonanze principali osservate nella regione dei carboni metilici sono a 20.85 ppm, 20.32 ppm e 20.19 ppm, che corrispondono alle pentadi *rrmr*, *rrrr*, *rrrm*. La concentrazione delle pentadi è riportata in tabella 5.1 e si osserva che il rapporto delle concentrazioni fra le pentadi *rrrm* e *rrmr* è circa unitario, consistente con un meccanismo di controllo della stereoregolarità del terminale di catena, con un contenuto di difetti rappresentati dalle diadi *m* del 3.6% (tabella 5.1).

Nello spettro di figura 6.1 si osservano anche risonanze di bassa intensità nelle zone 14.6-15.8 ppm e 16.6-17.4 ppm, che corrispondono agli atomi di carbonio metilici vicinali *treo* ed *eritro*, rispettivamente, nell'intervallo 34-36.4 ppm che corrisponde agli atomi di carbonio metilenici vicinali ed ai carboni metini vicinali *treo* ed *eritro*. Questo indica la presenza di difetti di regioirregolarità dovuti all'inserzione primaria (1,2) in un concatenamento prevalentemente secondario (2,1). Queste risonanze sono estese fra le regioni 14-17 ppm, 34-36 ppm e 41-44 ppm a causa delle stereoirregolarità. L'assegnazione delle risonanze presentate nella figura 6.1, che deriva dalle sequenze di regioirregolarità mostrate nella figura 6.2, è riportata in tabella 6.1 in accordo con i dati del rif. 55. Dalle intensità del segnale  $P_{\alpha,\beta}$  è stato valutato un contenuto di difetti di regioirregolarità di circa il 2%.



**Figura 6.1** Spettro  $^{13}\text{C}$ NMR in soluzione del campione sPP(PHI) (A). Le figure B e C riportano, ingrandita, la zona di risonanza dei carboni metilici. Si mostrano inoltre le risonanze dei metili (B) e dei metileni (A) nelle sequenze con difetti di regioregolarità e gli assegnamenti dei segnali metilici per le pentadi delle stereosequenze.



**Figura 6.2** Proiezioni di Fischer delle sequenze di regioirregolari nella catena polipropilenica.

**Tabella 6.1** Chemical shifts delle risonanze osservate nello spettro  $^{13}\text{C}$  NMR del campione sPP(PHI) di Figura 6.1, che corrispondono agli atomi di carbonio nelle sequenze regioirregolari di figura 6.2. E' riportata anche la designazione degli atomi di carbonio del metile, del metilene e del metino..

carbonio	designazione	Chemical shift (ppm)	carbonio	designazione	Chemical shift (ppm)
1'	$\text{P}_{\alpha,\beta(\text{threo})}$	14.6-15.8	7	$\text{T}_{\beta,\gamma}$	31.1
1	$\text{P}_{\alpha,\beta(\text{erythro})}$	16.6-17.4	9	$\text{S}_{\gamma\alpha,\alpha\delta}$	41.5-42.4
2	$\text{T}_{\alpha,\beta}$	34.2-36.5	13	$\text{T}_{\alpha,\gamma}$	38.4-39.0
2'	$\text{T}_{\alpha,\beta}$	34.2-36.5	14	$\text{S}_{\beta\alpha,\beta\delta}$	32.5
3	$\text{S}_{\gamma\alpha,\alpha\beta}$	43.0-44.6	15	$\text{S}_{\gamma\alpha,\beta\gamma}$	34.2-36.5
6	$\text{S}_{\gamma\alpha,\beta\delta}$	34.2-36.5	16	$\text{S}_{\beta\alpha,\alpha\gamma}$	41.5-42.4

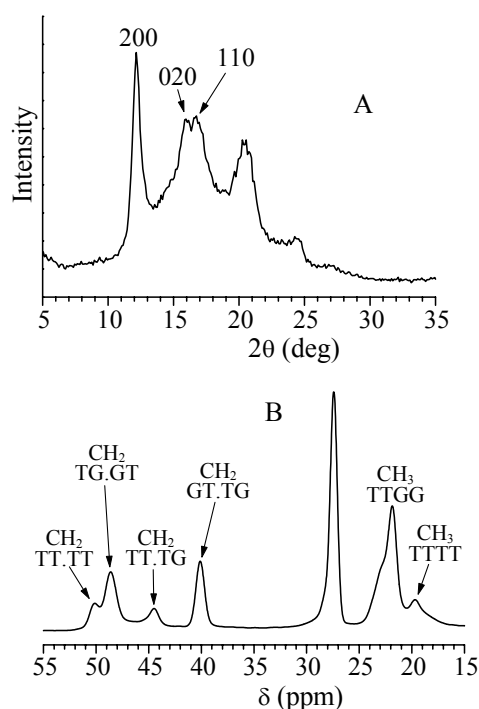
È noto dalla letteratura che campioni di sPP così come ottenuti da sintesi o cristallizzati dal fuso di elevata stereoregolarità ( $[rrrr] >90\%$ ) cristallizzano sempre nella forma I elicoidale. Come mostrato nel riferimento 31 per cristallizzazione dal fuso si ottiene la forma I con un diverso grado di disordine strutturale, derivato dall'alternanza statistica di eliche destre e sinistre lungo gli assi della cella elementare, che dipende dalla temperatura di cristallizzazione. In particolare all'aumentare della temperatura di cristallizzazione aumenta il grado di ordine e cristallizzando un campione a temperatura vicino a quella di fusione si ottiene la forma I limite ordinata. Per campioni di più bassa stereoregolarità ( $[rrrr]$  88-75%) si ottengono sempre le modificazioni disordinate della forma I anche per cristallizzazione dal fuso ad alta temperatura.

Nella figura 6.3 si riportano il profili di diffrazione dei raggi X e lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS allo stato solido del campione sPP(PHI). Dal profilo di diffrazione dei raggi X (figura 6.3 A) si osserva che sono presenti entrambi i riflessi 020 e 110 a  $2\theta=16^\circ$  e  $17^\circ$ , rispettivamente, tipici della forma I elicoidale antichirale e della forma II elicoidale isochirale. È noto che la forma II si ottiene in fibre stirate, mentre campioni in polvere oppure ottenuti per cristallizzazione dal fuso cristallizzano sempre in forma I. La forma II si ottiene in campioni in polvere sono in casi eccezionali, vale a dire per campioni di bassa stereoregolarità. La forma II disordinata è stata trovata anche in un campione in polvere ottenuto per precipitazione da soluzione.<sup>60</sup> Questo campione rappresenta, quindi, un rarissimo caso di cristallizzazione della forma II isochirale in campioni in polvere. Dallo spettro CPMAS allo stato solido di figura 6.3 B si osserva che oltre alle usuali risonanze degli atomi di carbonio del metile a  $\delta=21.9$  ppm, del metilene a  $\delta=27.4$  ppm e del metino a  $\delta=40$  e  $48.6$  ppm, tipici della conformazione elicoidale del sPP,<sup>59</sup> sono presenti delle risonanze addizionali a  $\delta=19.7$  e  $22.7$  ppm per gli atomi di carbonio metilici e a  $\delta=44.5$  e  $50.1$  ppm per gli atomi di carbonio metilenici.

Questo spettro è molto simile a quello del campione di cui si è detto sopra, ottenuto per precipitazione da soluzione e che cristallizza nella modificazione disordinata della forma II con kink-bands.<sup>60</sup> La presenza di queste

risonanze addizionali è interpretata con la presenza di disordine conformazionale delle catene nella fase cristallina, che consiste nella presenza lungo la catena macromolecolare nella fase cristallina di tratti a conformazione transplanare in una conformazione essenzialmente elicoidale.<sup>59</sup> In particolare la risonanza a  $\delta=44.5$  ppm è stata assegnata al gruppo  $\text{CH}_2$  nella conformazione TT.TG e GT.TT mentre le risonanze a  $\delta=19.7$  e  $50.1$  ppm sono assegnate agli atomi di carbonio metilici e metilenici, rispettivamente, nelle porzioni di catena a conformazione transplanare TTTT<sup>60</sup>, in accordo con le risonanze trovate per la forma III transplanare.<sup>61</sup>

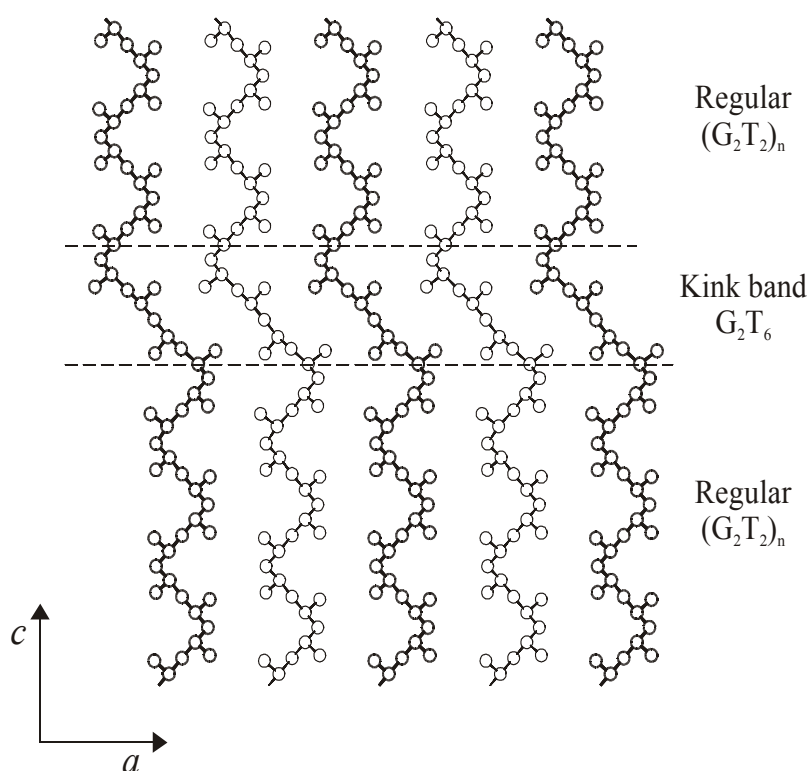
La presenza di queste risonanze addizionali nello spettro CPMAS di figura 6.3 B indica che la forma II che si ottiene in miscela con la forma I è in una modificazione disordinata contenente kink bands.



**Figura 6.3** Profilo di diffrazione dei raggi X di polveri (A) e spettro  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS allo stato solido (B) del campione sPP(PHI) così come ottenuto da sintesi.



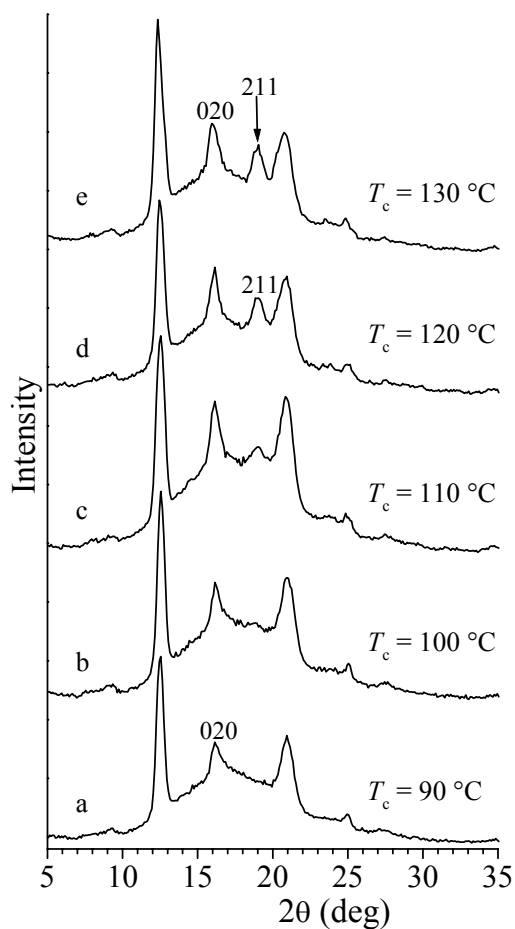
Nella figura 6.4 si riporta il modello per la forma II elicoidale contenente kink bands. In questo modello si osserva che tratti di catena elicoidale, aventi la stessa chiralità sono connesse da porzioni di catena in conformazione transplanare (il modello più stabile è probabilmente quello che contiene porzioni di catena con sei sequenze transplanari,  $T_6$ ) producendo difetti di kink bands in conformazione  $T_6G_2$ . Quindi ogni catena in conformazione  $T_6G_2$  contiene due gruppi metilenici in conformazione GT.TT ( $\delta = 44.5$  ppm), un gruppo metilenico in conformazione TT.TT ( $\delta \approx 50$ ), un gruppo metilenico in conformazione TG.GT ( $\delta \approx 49$ ) e due gruppi metili in sequenza TTTT ( $\delta \approx 19.7$ ). Quindi il rapporto fra le intensità delle risonanze del metilene a 44.5 ppm e quella del metile a 19.7 ppm dovrebbe essere uguale a circa uno, come osservato nello spettro di figura 6.3 B.



**Figura 6.4** modello per la modificazione disordinata della forma II contenente kink bands. Tratti di catena elicoidale di uguale chiralità sono collegate mediante tratti di catena transplanare. I tratti di catena difettosi sono imprigionati in dei piani e corrispondono alla sequenza di conformazioni  $G_2T_6$ .

Disordine strutturale con presenza di kink bands è stato già incontrato nello studio di copolimeri del sPP con l'etilene. In questo caso la formazione di tratti transplanari è facilitata dalla presenza di unità etileniche in conformazione transplanare.<sup>62</sup> L'inclusione di unità etileniche nelle regioni cristalline favorisce lo svilupparsi di sequenze transplanari locali inducendo la formazione di kink bands. I dati fin qui illustrati indicano che il campione sPP(PHI) presenta un comportamento alla cristallizzazione simile a quello dei copolimeri con l'etilene. Il fatto che per campioni ottenuti con catalizzatori non metallocenici sia più facile ottenere la formazione di kink-bands rispetto a quelli prodotti con i classici catalizzatori  $C_s$  simmetrici è probabilmente dovuto alla presenza di difetti di regioregolarità in cui in seguito ad una inserzione (1,2), ripartendo con la regolare inserzione (2,1), si vengono a creare localmente gruppi  $-CH_2-CH_2-$  che possono, localmente, favorire la formazione di sequenze transplanari.

Il campione sPP(PHI) è stato cristallizzato isotermicamente dal fuso a temperature variabili fra quella di cristallizzazione e quella di fusione, valutate mediante analisi termica DSC. In figura 6.5 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di polveri dei campioni cristallizzati isotermicamente dal fuso, alle varie temperature ( $T_c$ ).



**Figura 6.5** Profili di diffrazione dei raggi X di polveri del campione sPP(PHI) cristallizzato isotericamente dal fuso alle temperature indicate ( $T_c$ ). Sono indicati i riflessi 020 e 211 a  $2\theta = 16^\circ$  e  $18.8^\circ$ , rispettivamente, caratteristici della forma I.

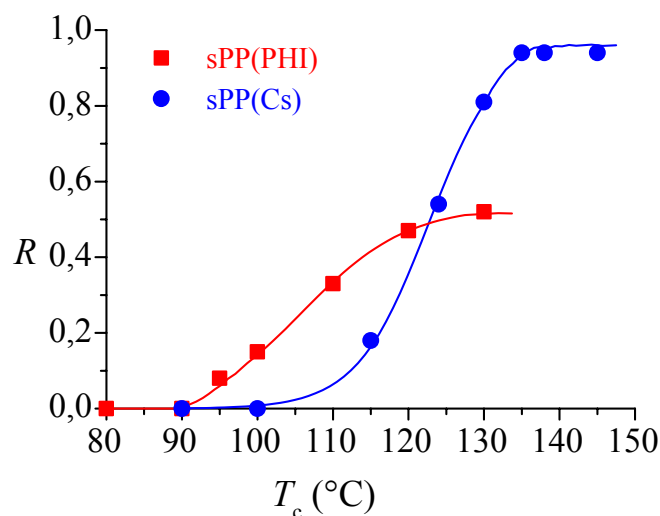
Si può osservare che per cristallizzazione dal fuso non si ottiene più la forma II, ma a tutte le temperature, il campione cristallizza nella forma I antichirale, più stabile.

Infatti in tutti i profili di figura 6.5 è assente il riflesso 110 a  $2\theta = 17^\circ$  caratteristico della forma II e sono presenti solo i riflessi 200, 020, 211 a  $2\theta = 12.2^\circ$ ,  $16^\circ$  e  $18.8^\circ$  caratteristici della forma I. Come già osservato per i copolimeri etilene-propilene e per il campione di sPP di rif.60 la modificazione disordinata della forma II con kink bands è metastabile e può essere ottenuta solo per cristallizzazione veloce dal

mezzo di reazione, ma per fusione e successiva cristallizzazione si ottiene sempre la forma I.

Dalla figura 6.5 si osserva che per basse temperature di cristallizzazione si ottiene la modificazione disordinata della forma I, caratterizzata da disordine nell'impacchettamento delle catene destre e sinistre, come mostra l'assenza o la bassa intensità del riflesso 211 a  $2\theta=18.8^\circ$ . Si ricorda che il riflesso 211 a  $2\theta=18.8^\circ$  è caratteristico dell'alternanza regolare di eliche destre e sinistre lungo i due assi  $a$  e  $b$  e che calcoli dei fattori di struttura mostrano che, quando il rapporto fra le intensità dei riflessi a  $2\theta=18.8^\circ$  e a  $\theta=16^\circ$  è unitario, non è presente disordine strutturale del tipo sopra illustrato. Per temperature di cristallizzazione più elevate il grado d'ordine cresce, infatti aumenta l'intensità del riflesso 211 a  $2\theta=18.8^\circ$ , ma resta sempre più bassa di quanto ci si aspetti per una forma I limite ordinata.<sup>32</sup>

Questi dati indicano che nel campione sPP(PHI) la cristallizzazione nella forma I antichirale è inibita. L'intensità del riflesso 211 a  $2\theta=18.8^\circ$  può essere utilizzata come misura del grado di ordine presente nei cristalli della forma I. Siccome l'intensità del riflesso 020 è costante con la temperatura di cristallizzazione, il rapporto tra le intensità dei riflessi 211 e 020 a  $2\theta=18.8^\circ$  e  $16^\circ$  può essere usata per calcolare il grado d'ordine della forma I ( $R=I(211)/I(020)$ ) eliminando così la dipendenza dell'intensità di diffrazione sia dalla cristallinità che dallo spessore del campione. In figura 6.6 si riporta il grado d'ordine della forma I ( $R$ ) in funzione della temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ) per il campione sPP(PHI) e per il campione sPP(Cs) qui utilizzato come confronto.



**Figura 6.6** Valore del parametro d'ordine  $R$  in funzione della temperatura di cristallizzazione,  $T_c$ , per il campione sPP(PHI) ottenuto da catalizzatore non metallocenico e per il campione sPP(Cs) ottenuto da catalisi metallocenica classica, di uguale stereoregolarità.

Si osserva che mentre per il campione sPP(Cs) ottenuto da catalisi metallocenica il parametro  $R$  varia da  $R=0$  (struttura limite disordinata della forma I) ad un valore limite  $R=1$  (struttura limite ordinata della forma I), per il campione sPP(PHI) il valore massimo di  $R$  che si raggiunge è di poco superiore a 0.5.

È stato recentemente dimostrato che, il massimo grado di ordine della forma I che si può ottenere per cristallizzazione dal fuso dipende dalla stereoregolarità del campione e dalla temperatura di cristallizzazione.<sup>17,32,43</sup>

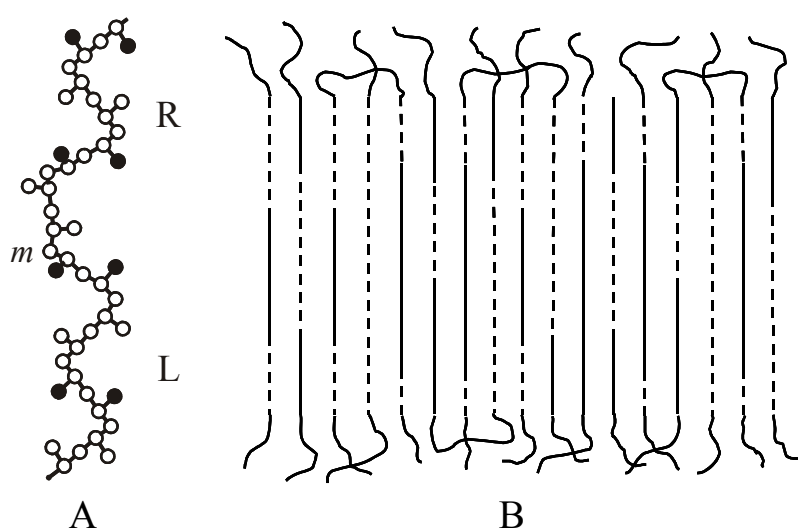
Per campioni di stereoregolarità inferiore all'80%, la forma I limite ordinata non si ottiene neanche alle elevate temperature di cristallizzazione.<sup>17,43,55</sup> In questi campioni è presente del disordine nell'impacchettamento delle catene negli strati  $ab$  di catene lungo l'asse  $a$ , portando ad uno spostamento di  $b/4$  degli strati lungo l'asse  $a$ .<sup>33</sup> Questo tipo di disordine crea localmente degli affacciamenti delle catene come nella forma II del sPP.<sup>32,43</sup>

I dati delle figure 6.5 e 6.6 mostrano che, sebbene i due campioni sPP(PHI) e sPPCs abbiano entrambi elevata stereoregolarità ( $[rrrr]=90,91\%$ ) il

comportamento polimorfo è completamente differente. La ragione di ciò è da ricercare nella diversa microstruttura delle catene, conseguenza della presenza di diversi tipi di difetti prodotti dai due sistemi catalitici.

Infatti, come già detto, il campione sPP(PHI) prodotto con catalizzatore non metallocenico presenta difetti di stereoregolarità rappresentati da diadi  $m$  isolate (3.6%) e difetti di regioregolarità (2%) dovuti all'inserzione primaria (1,2) in una catena in crescita attraverso un meccanismo essenzialmente secondario (2,1). Il campione sPP(Cs) prodotto con catalisi metallocenica presenta un basso ammontare di difetti di stereoregolarità (1.7%)  $m$ ,  $mm$  mentre non si osserva presenza di difetti di regioregolarità.

L'effetto della presenza di stereodifetti sull'ordine posizionale di eliche destre e sinistre della forma I può essere spiegato attraverso il modello di origine del disordine nelle varie forme polimorfe del sPP proposto alcuni anni fa e riportato in figura 6.7.<sup>63</sup>

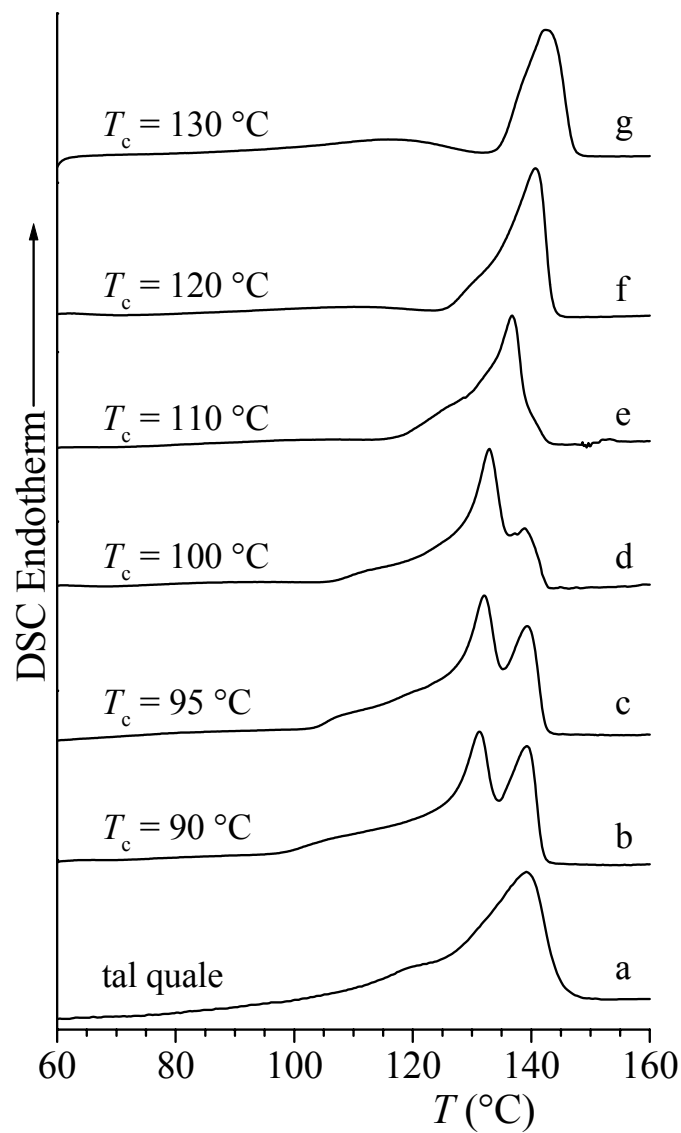


**Figura 6.7** Modello di inversione della chiralità nella conformazione dell'elica  $s(2/1)2$  del sPP. L'inversione della chiralità corrisponde ad una inversione della successione delle configurazioni ed avviene in corrispondenza di difetti del tipo  $rrrmrrr$ . Tratti di elica destre e sinistre sono connesse da difetti di tipo  $m$  isolata e sono coassiali, mentre i gruppi metilici di entrambe le conformazioni restano nelle loro posizioni cristallografiche. i tratti di catena continua e tratteggiata del disegno B indicano eliche di opposta chiralità.

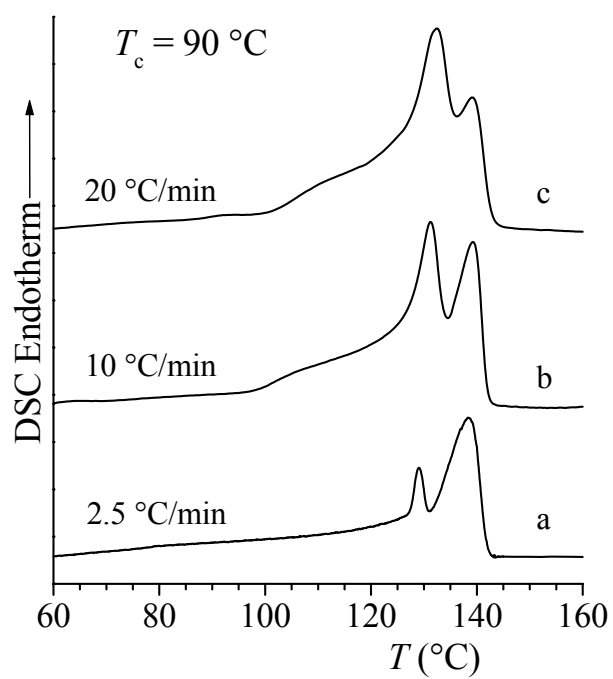
Il fatto che il sPP possa cristallizzare in modificazioni disordinate delle forme I e II elicoidali, implica che le catene di opposta chiralità si possano trovare, con la stessa probabilità in ognuno dei siti del reticolo cristallino, pone la questione di come una singola catena macromolecolare possa assumere successivamente conformazione di elica destra e sinistra mantenendo la correlazione nella posizione dei gruppi metilici. È stato suggerito che le inversioni della chiralità della singola catena possono avvenire in corrispondenza di difetti di stereoregolarità del tipo  $m$  isolata (figura 6.7). In questo modello si assume che le catene destre e sinistre, connesse da un difetto del tipo  $m$  sono coassiali. I gruppi metilici dei due tratti di catena e della parte difettosa della stessa, sono nella propria posizione cristallografica in modo che essi sono ben interdigitati con i gruppi metilici delle catene adiacenti, a basso costo energetico.<sup>61</sup> In questo modo questi difetti possono essere tollerati nel cristallo del sPP. In alcuni cristalli questa inversione di chiralità lungo la singola catena può verificarsi più volte; si può ipotizzare che, nella parte più interna del cristallo ci sia una stretta correlazione tra la chiralità delle catene vicine, la quale si va perdendo man mano che si va verso la superficie esterna del cristallo. Si avrà quindi ordine a corto raggio, dove viene mantenuta l'alternanza regolare di eliche destre e sinistre, ma a lungo raggio questo ordine va perduto. Nel caso del campione sPP(PHI) la presenza di difetti di tipo  $m$  induce inversione della chiralità lungo una singola catena, siccome abbiamo dei pesi molecolari molto elevati, ci si aspetta che si possano avere più inversioni lungo la catena, di conseguenza si perde l'ordine nell'alternanza regolare di eliche destre e sinistre a lungo raggio, impedendo al campione di cristallizzare nella forma I limite ordinata. L'ottenimento della forma I limite ordinata può essere influenzato dalla presenza di difetti di regio regolarità che, così come nei copolimeri etilene-propilene, con la presenza di gruppi metilenici vicinali, può indurre lo sviluppo di disordine  $b/4$  shift<sup>33</sup> che distrugge l'ordine a lungo raggio poiché si perde la correlazione fra le chiralità di eliche vicine. Nella figura 6.8 si riportano le endoterme di fusione del campione così come ottenuto da sintesi e dei campioni cristallizzati dal fuso alle varie temperature.

Si può notare come il campione tal quale (figura 6.8 a) presenta una temperatura di fusione superiore a quelle dei campioni cristallizzati dal fuso (figura 6.8 b-f). Solo il campione cristallizzato a 130°C presenta una temperatura più elevata del campione tal quale (figura 6.8 g). Si nota che all'aumentare della temperatura di cristallizzazione non vi è una grande variazione delle temperature di fusione, restando sempre più basse di quelle di campioni di uguale stereoregolarità ottenuti da catalisi metallocenica.<sup>43</sup> Questo è in accordo con il modello di figura 6.7 e con i risultati dell'analisi diffrattometrica (figura 6.4) in cui si osserva che all'aumentare della temperatura di cristallizzazione non aumenta il grado di ordine della forma I. Probabilmente la presenza di inversione nella spiralizzazione delle eliche lungo la singola catena previene un incremento dello spessore delle lamelle all'aumentare della temperatura di cristallizzazione. Si è inoltre osservato, come riportato in figura 6.9, che per basse temperature di cristallizzazione (90°C) si verificano fenomeni di ricristallizzazione durante la fusione. Infatti si osserva che all'aumentare della velocità di riscaldamento il picco a più bassa temperatura aumenta di intensità e quello a temperatura più alta diminuisce.





**Figura 6.8** Endoterme di fusione, registrate a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  del campione sPP(PHI) cristallizzato alle varie temperature,  $T_c$ .

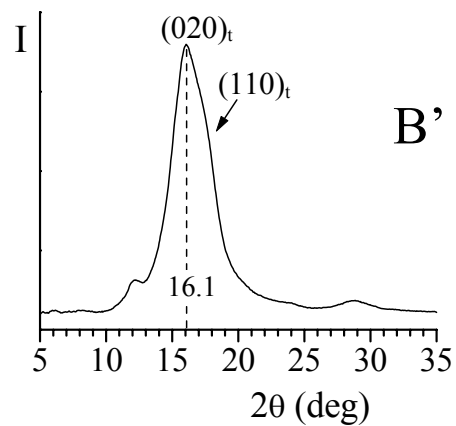
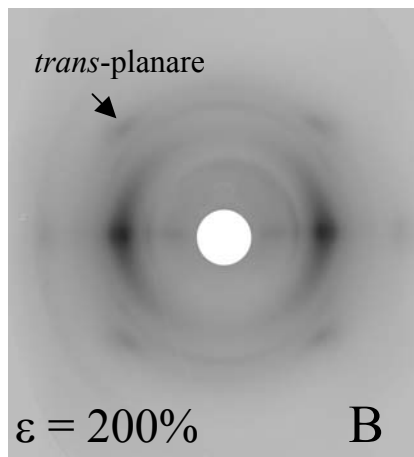
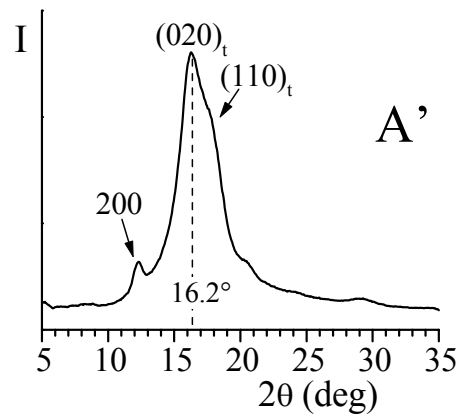
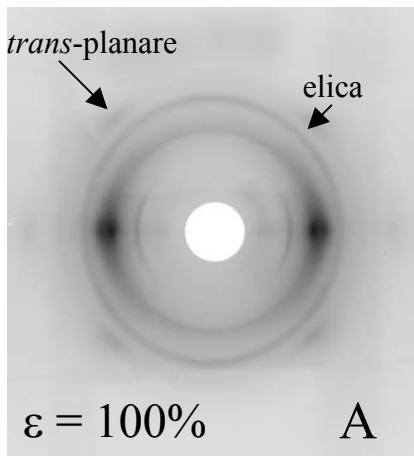


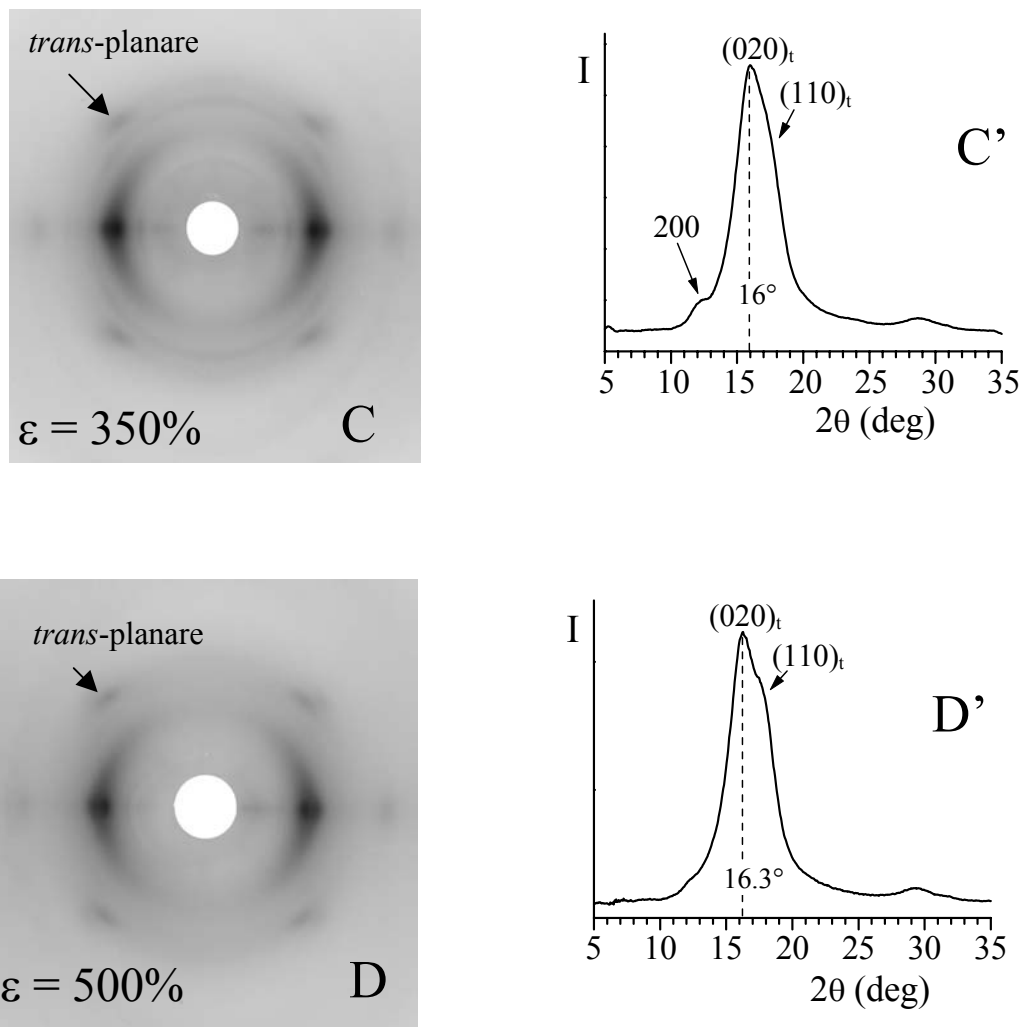
**Figura 6.9** Endoterme di fusione relative al campione cristallizzato isotermicamente dal fuso a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  a varie velocità di riscaldamento.

## 6.2 Analisi strutturale del campione orientato

In questo paragrafo si riportano le immagini di diffrazione ed i relativi profili d'intensità letti lungo l'equatore del campione stirato, a temperatura ambiente, a deformazione crescente fino alla rottura, del campione stirato e rilassato al 100% ed al 500% di deformazione e dei campioni ricotti a 30°C al disotto della temperatura di fusione per 20 minuti, alle varie deformazioni.

In figura 6.10 si riportano le immagini di diffrazione dei relativi profili equatoriali dei campioni stirati a deformazione crescente fino alla rottura del provino.



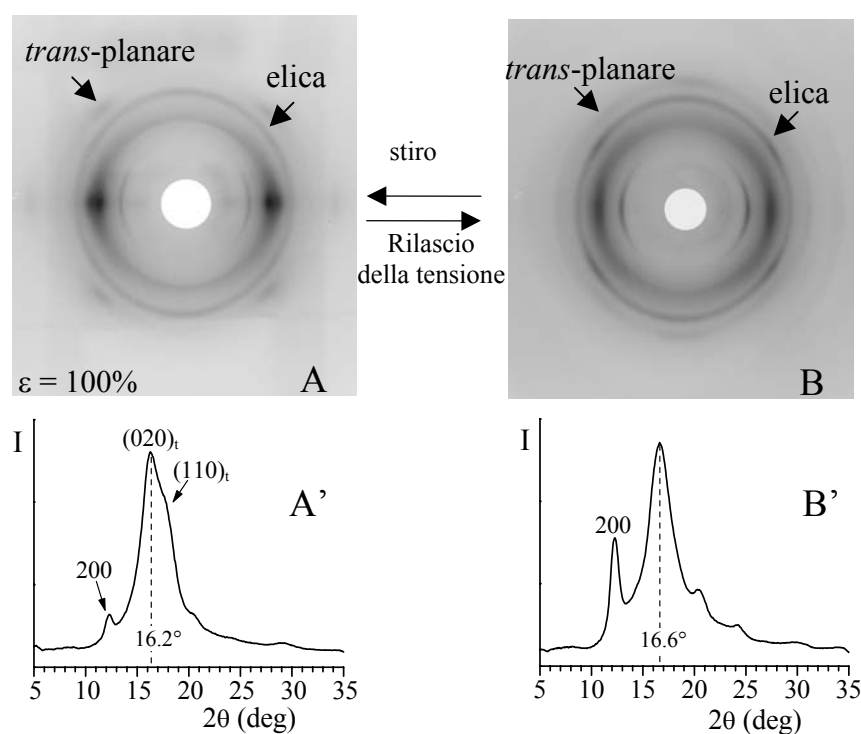


**Figura 6.10** Immagini di diffrazione dei raggi X (A, D) e relativi profili equatoriali (A', D') di fibre ottenute stirando il campione sPP(PHI) a temperatura ambiente alle varie deformazioni. Gli indici dei riflessi 200 si riferiscono alla forma I,  $(020)_t$  e  $(110)_t$  ai riflessi della forma III.

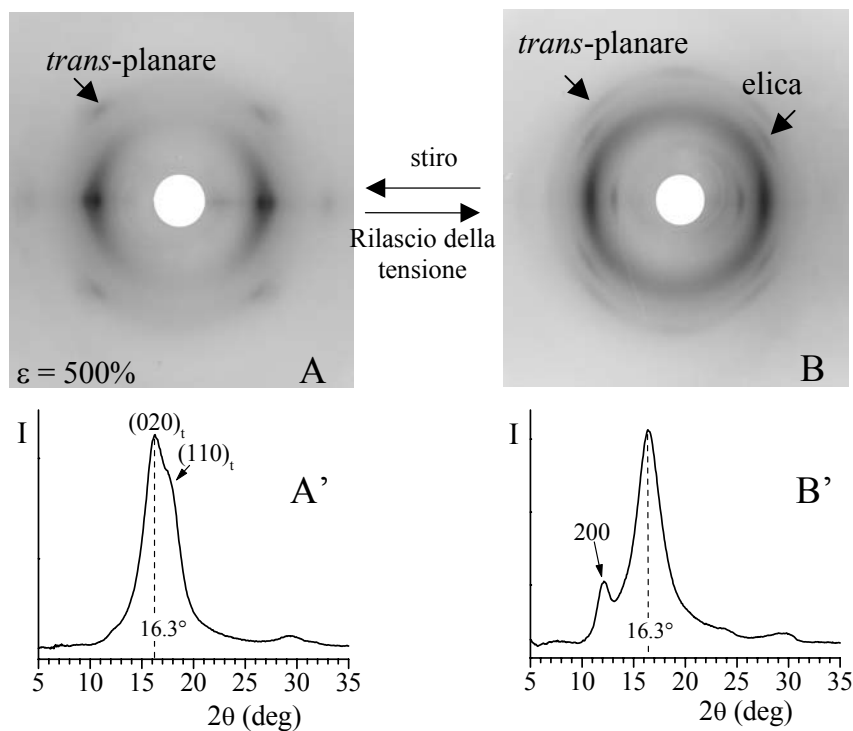
Dalla figura 6.10 si osserva che per stiro uniassiale la forma I si trasforma rapidamente nella forma III transplanare, infatti il riflesso 200 a  $2\theta=12.2$  (figura 6.10 A,A') caratteristico della forma I già a deformazione del 100% è di bassa intensità e compaiono i due riflessi equatoriali  $(020)_t$  e  $(110)_t$  della forma III. Sul primo strato si osservano entrambi i riflessi della forma elicoidale e della transplanare. A valori di deformazione del 500% tutta la forma I è transita nella forma III, come mostra l'assenza dei riflessi sia equatoriali che di strato della

forma I (figura 6.10 D, D'). Questi dati indicano che in questo campione la forma III può essere ottenuta molto più facilmente rispetto a campioni di uguale stereoregolarità prodotti da catalisi metallocenica.<sup>11-13,15</sup>

Nelle figure 6.11 e 6.12 si riportano le immagini di diffrazione del campione sPP(PHI) sotto tensione e dopo rilascio della stessa, rispettivamente al 100% e al 500% di deformazione.



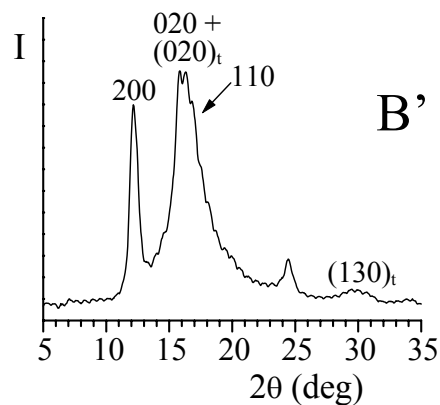
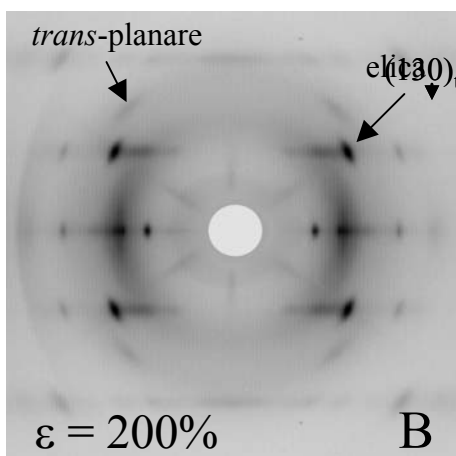
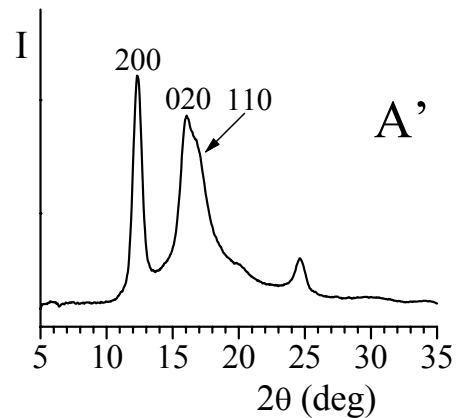
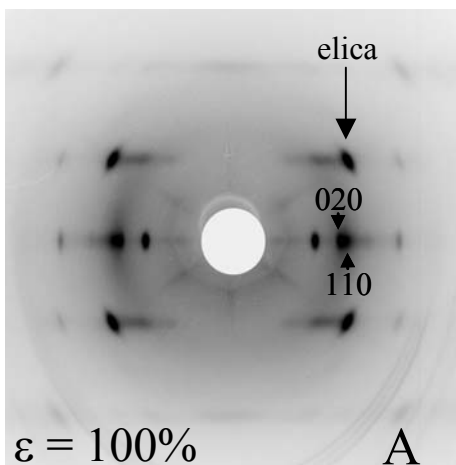
**Figura 6.11** Immagini di diffrazione dei raggi X (A, B) e relativi profili equatoriali (A', B') di fibre ottenute stirando il campione sPP(PHI) a temperatura ambiente al 100% di deformazione tenendo il campione in tensione (A) e dopo rilascio della tensione (B). Gli indici dei riflessi 200 si riferiscono alla forma elicoidale, (020)<sub>t</sub> e (110)<sub>t</sub> ai riflessi delle forme transplanari.

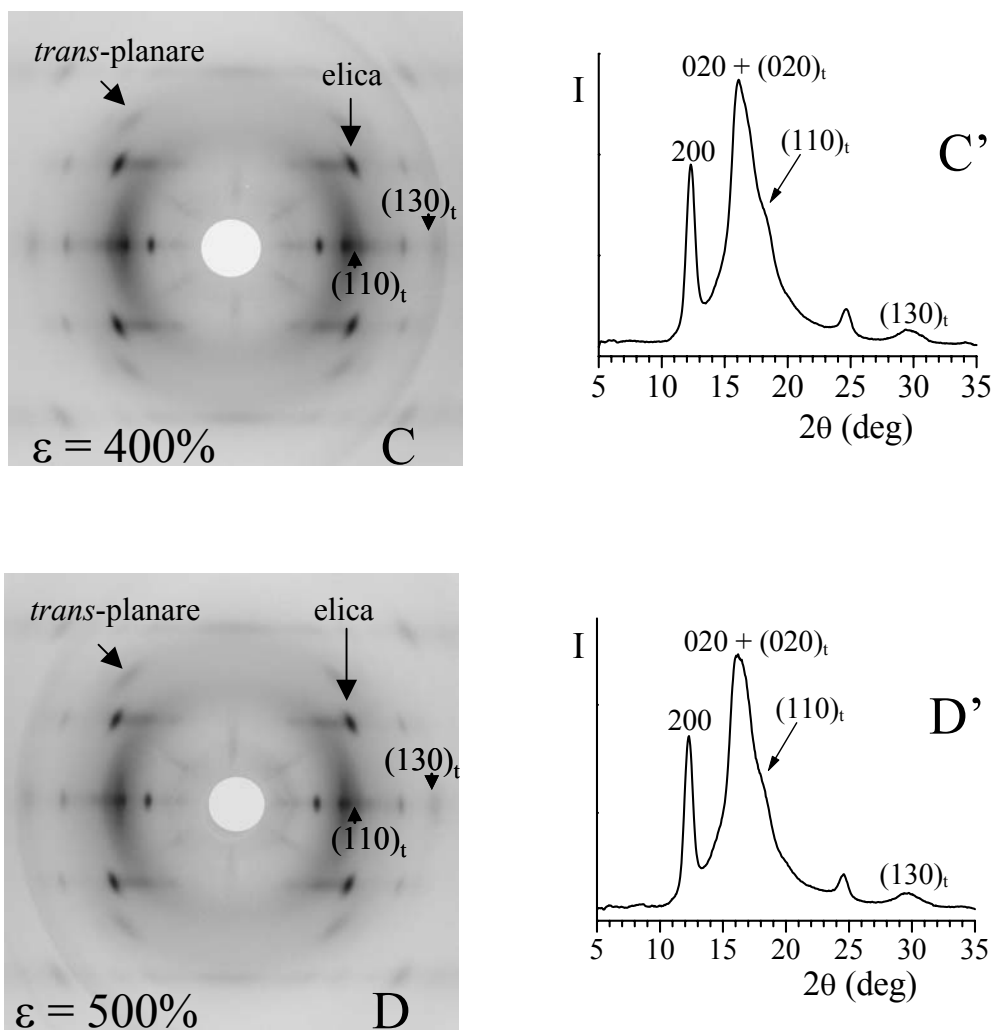


**Figura 6.12** Immagini di diffrazione dei raggi X (A, B) e relativi profili equatoriali (A', B') di fibre ottenute stirando il campione sPP(PHI) a temperatura ambiente al 500% di deformazione tenendo il campione in tensione (A) e dopo rilascio della tensione (B). Gli indici dei riflessi 200 si riferiscono alla forma elicoidale, (020)<sub>t</sub> e (110)<sub>t</sub> ai riflessi delle forme transplanari..

Nel caso della fibra stirata al 100% di deformazione, che è in forma III con un piccolo ammontare di forma I (Figura 6.11 A), per rilascio della tensione oltre ad una parziale perdita dell'orientazione si verifica una transizione dalla forma III alla forma elicoidale, come mostrato dall'aumento d'intensità del riflesso 200 a  $2\theta = 12.2^\circ$ , caratteristico della forma elicoidale, nella figura 6.11 B. La presenza di un ampio riflesso a  $2\theta = 16.6^\circ$  e l'assenza del picco a  $2\theta = 16^\circ$  indica che la forma elicoidale che si ottiene è la forma II isochirale. Dall'ampio riflesso di primo strato si vede che è ancora presente la forma transplanare che come mostra l'ampio riflesso equatoriale a  $2\theta = 16.6^\circ$  è costituita dalla forma mesomorfa.<sup>26</sup> Quindi la rimozione dello sforzo da deformazione del 100% produce una transizione di una frazione dei cristalli dalla forma III alla forma II, mentre una frazione dei cristalli rimane nella conformazione transplanare, ma

nella forma mesomorfa disordinata. Come già detto al 500% di deformazione si ottiene la forma III pura (figura 6.12 A), quando la tensione viene rimossa si osserva un debole riflesso a  $2\theta=12.2^\circ$  caratteristico della forma elicoidale ed un ampio riflesso centrato a  $2\theta=16.3^\circ$ . Sul primo strato compaiono invece entrambi i riflessi della forma elicoidale e transplanare. Anche in questo caso la forma III si trasforma parzialmente nella forma elicoidale e nella mesofase, ma la quantità di elica ottenuta è minore che nel campione stirato al 100% di deformazione. Questi dati indicano che lo stiro stabilizza la forma transplanare. Infine in figura 6.13 si riportano le immagini di diffrazione ed i relativi profili equatoriali dei campioni stirati alle varie deformazioni e ricotti a  $110^\circ\text{C}$ .





**Figura 6.13** Immagini di diffrazione dei raggi X e relativi profili equatoriali di fibre stirate a varie deformazioni e ricotte per 20 minuti a 110°C.



Per ricottura ad elevata temperatura del campione stirato a temperatura ambiente al 100% di deformazione, inizialmente in forma III, si trasforma in una miscela di cristalli in forma I e forma II, come indicato dal forte incremento del riflesso 200 a  $2\theta=12^\circ$  e dalla presenza di entrambi i riflessi equatoriali 020 e 110 a  $2\theta=6^\circ$  e  $17^\circ$  caratteristici della forma I e della forma II, rispettivamente (figura 6.13 A, A'). Per ricottura di campioni stirati a deformazione maggiore si osserva che la forma III non transisce completamente nelle forme elicoidali come dimostra la diminuzione graduale, all'aumentare della deformazione, dell'intensità del riflesso 200 a  $2\theta=12.2^\circ$  a causa del contributo all'intensità del riflesso a  $2\theta=16^\circ$  da parte della forma III. Si nota inoltre che a partire dal 400% di deformazione (figura 6.13 C-D) non compare più il riflesso 110 della forma II isochirale a  $2\theta=17^\circ$ . Questi dati indicano che quando la fibra è stirata ad elevate deformazioni la forma III si trasforma nella forma I antichirale e per ricottura ad elevate temperature una certa quantità di forma III non si trasforma nelle più stabili forme elicoidali. L'analisi strutturale effettuata su fibre mostra che la forma III che si ottiene per stiro del campione sPP(PHI) è più stabile di quella ottenuta per stiro di campioni, di uguale stereoregolarità, ottenuti con catalizzatori metallocenici. È bene far notare che nel caso di campioni ottenuti da catalisi metallocenica per ricottura si ottiene sempre una miscela di cristalli in forma I ed in forma II<sup>45</sup>, ma non è stata mai osservata la forma III a temperature di ricottura così elevate. È stato inoltre dimostrato che l'evoluzione strutturale della forma III transplanare dopo rimozione della tensione dipende dalla memoria della forma cristallina presente nel campione di partenza e dalla forma cristallina che si forma durante lo stiro e la forma III per rimozione può transire nelle forme elicoidali o nella mesofase.<sup>44</sup> L'elevata stabilità della forma III osservata per il campione sPP(PHI) è probabilmente legata alla microstruttura delle catene, in particolare dalla presenza di un ammontare non trascurabile di errori di regioregolarità (2%) che, come già detto nel paragrafo precedente produce la formazione di gruppi metilenici vicinali  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  lungo la catena che favorisce la formazione locale di tratti a conformazione transplanare che possono in qualche modo stabilizzare la forma III transplanare nelle fibre stirate.

## CAPITOLO 7

### Disordine strutturale in campioni di sPP ottenuti da catalisi non metallocenica

#### 7.1 Analisi dei campioni così come ottenuti da sintesi

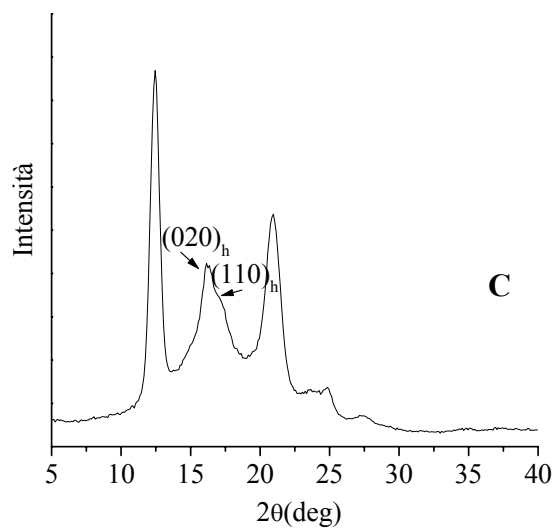
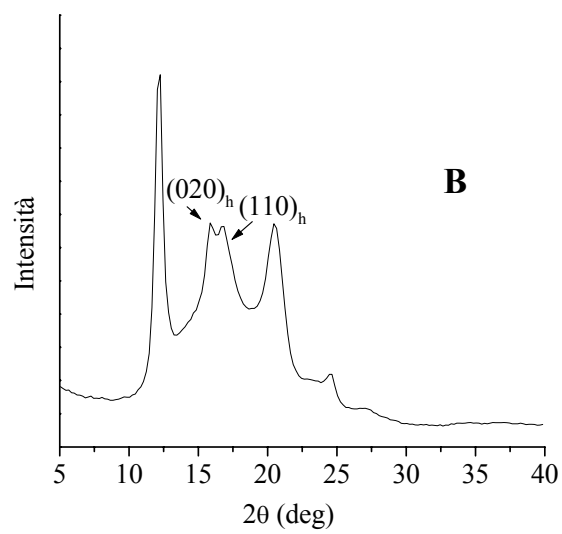
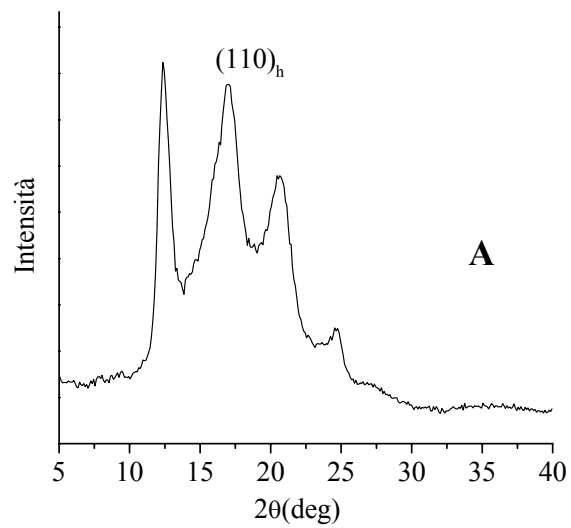
Al fine di valutare l'influenza che la microstruttura ha sulle proprietà di cristallizzazione del sPP si riportano i risultati dell'analisi strutturale effettuata su campioni non orientati di sPP.

Sono stati analizzati 3 campioni ottenuti da catalizzatori simili a quello riportato in figura 1 e denominati SAFH, sPP\_A e sPP\_B e che differiscono per il diverso peso molecolare (tabella 1).

In figura 7.1 si riportano i profili di diffrazione dei raggi X di polveri dei tre campioni così come ottenuti da sintesi.

*Tabella 7.1* Massa molecolare ( $M_w$ ) e temperatura di fusione ( $T_m$ ) dei tre campioni analizzati.

Campione	$M_w$	$T_m$
SAFH	$>10^5$	121,134
sPP A	21000	135
sPP B	26000	154

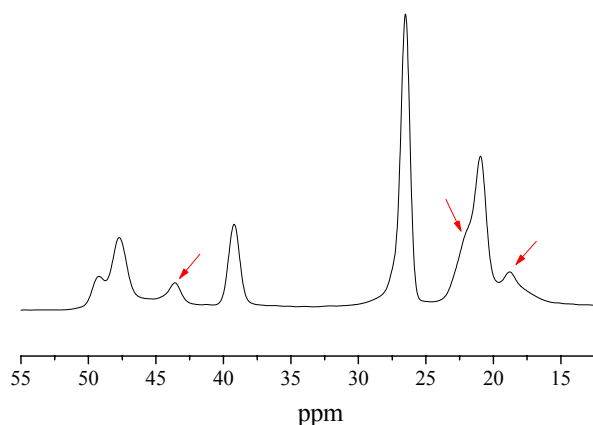


**Figura 7.1** Profili di diffrazione dei raggi X di polveri dei campioni SAFH (A), sPP\_A (B) e sPP\_B (C) così come ottenuti da sintesi.

Dalla figura 7.1 si osserva che tutti e tre i campioni presentano oltre al classico riflesso 020 a  $2\theta = 16^\circ$ , caratteristico della forma I il riflesso 110 a  $2\theta = 17^\circ$  caratteristico della forma II.

I dati indicano che per tutti i campioni è presente il disordine strutturale delle kink-bands.

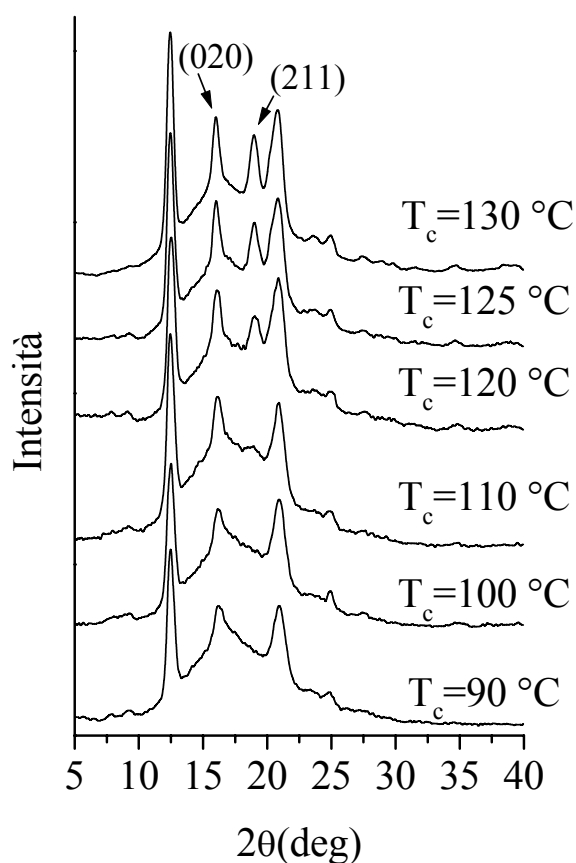
In figura 7.2 si riporta per il campione SAFH lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS allo stato solido. La presenza di risonanze aggiuntive (indicata in figura 7.2 con le frecce) rispetto ad un classico spettro  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS della forma I elicoidale del sPP, come ampiamente discusso nel capitolo 6, indica chiaramente la presenza di difetti di kink-bands.



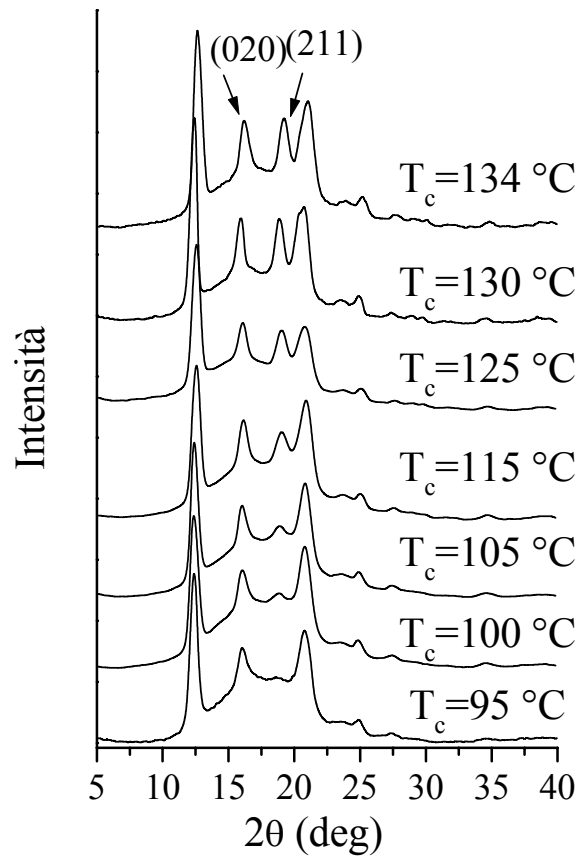
**Figura 7.2** Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR CPMAS allo stato solido per il campione SAFH. Con le frecce si indicano le risonanze aggiuntive imputabili alla presenza di tratti trans-planari lungo la catena macromolecolare a conformazione prevalentemente elicoidale.

## 7.2 Ottenimento della forma I ordinata per cristallizzazione isoterma dal fuso

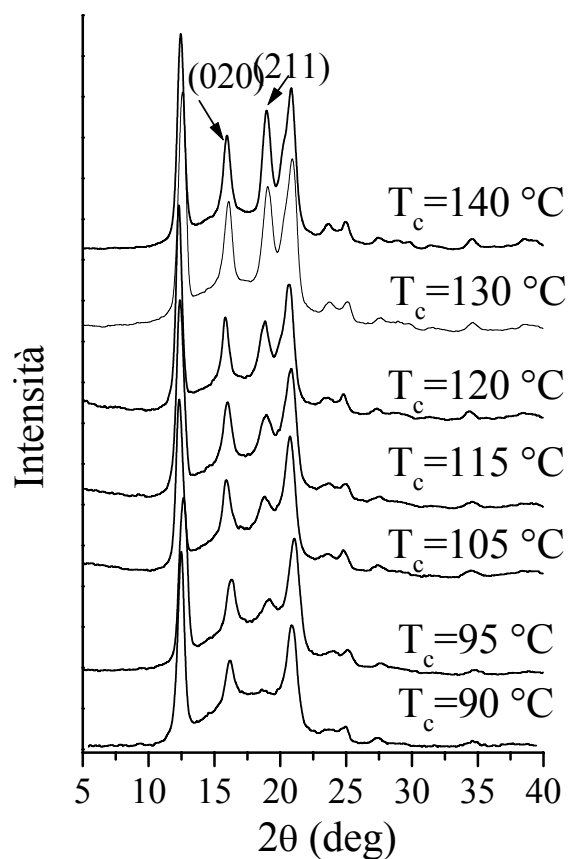
Sui campioni SAFH, sPP\_A e sPP\_B sono state effettuate cristallizzazioni isoterme dal fuso e per ogni temperatura di cristallizzazione è stato valutato il grado d'ordine della forma I (R). Nelle figure 7.3, 7.4 e 7.5 si riportano, rispettivamente, i profili di diffrazione dei raggi X di polveri dei campioni SAFH, sPP\_A e sPP\_B alle varie temperature di cristallizzazione.



**Figura 7.3** Profili di diffrazione dei raggi X di polveri del campione SAFH cristallizzato alle varie temperature.

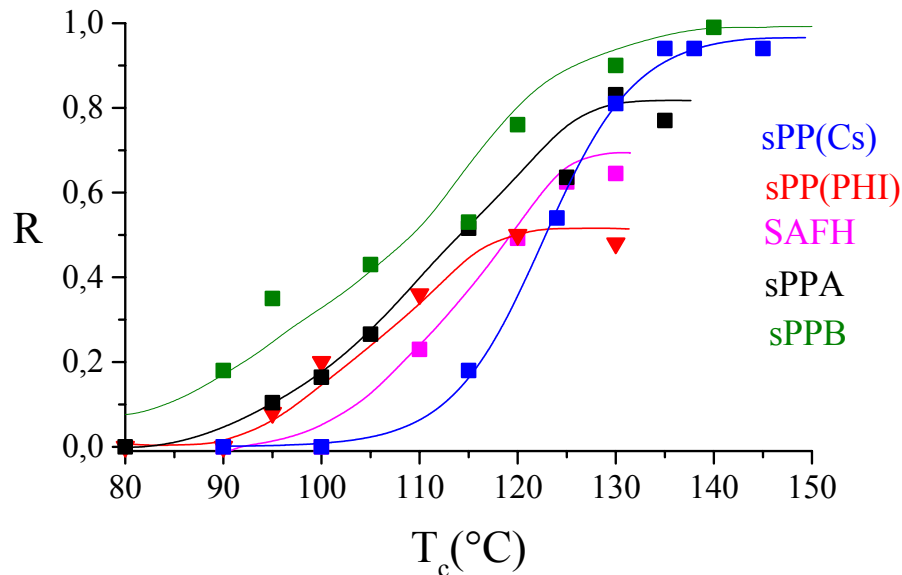


**Figura 7.4** Profili di diffrazione dei raggi X di polveri del campione sPP\_A cristallizzato alle varie temperature.



**Figura 7.5** Profili di diffrazione dei raggi X di polveri del campione *sPP\_B* cristallizzato alle varie temperature.

Dai profili di diffrazione dei raggi X di polveri, come già illustrato precedentemente sono stati calcolati i valori di grado d'ordine della forma I (R) ad ogni temperatura di cristallizzazione ed in figura 7.6 si riportano in grafico i valori di R in funzione della temperatura di cristallizzazione sia per i campioni analizzati in questo capitolo che per i campioni *sPP(PHI)* e *sPP(Cs)*.



**Figura 7.6** Valore del parametro d'ordine  $R$  in funzione della temperatura di cristallizzazione,  $T_c$ , per i campioni sPP(PHI), SAFH, sPP\_A e sPP\_B ottenuti da catalizzatori non metallocenici e per il campione sPP(Cs) ottenuto da catalisi metallocenica classica.

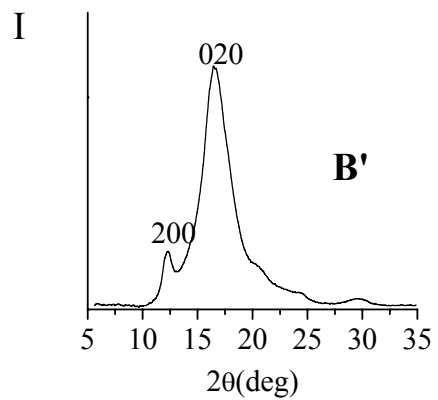
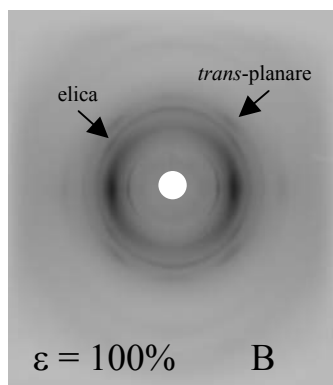
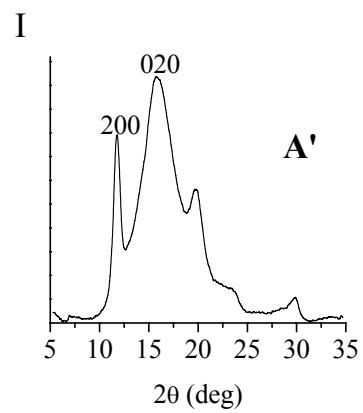
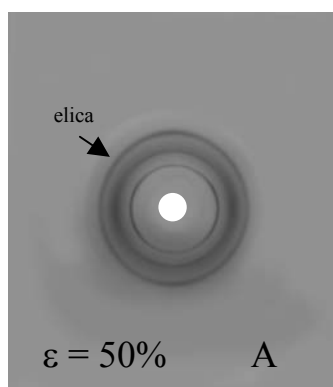
Dalla figura 7.6 si osserva che per il campione SAFH, di elevato peso molecolare, come anche per il campione sPP(PHI), non si ottiene mai la forma I ordinata. Per il campione sPP\_A si ottiene un valore massimo di grado d'ordine di circa 0.8, mentre per il campione sPP\_B si ottiene la forma I ordinata.

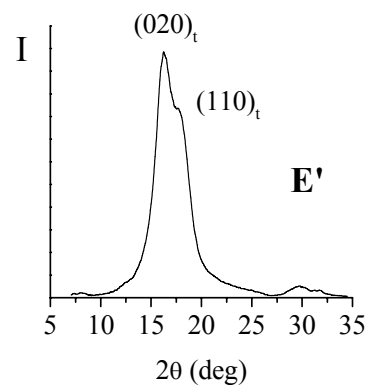
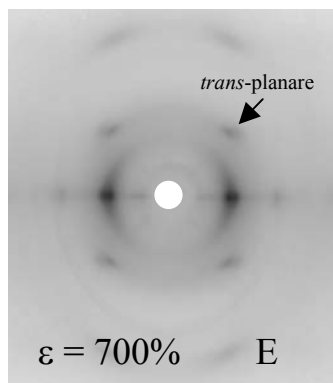
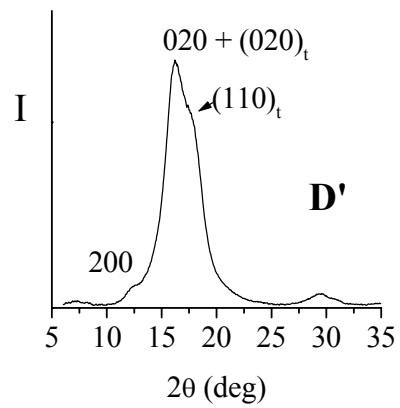
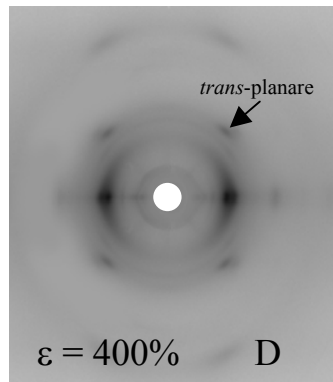
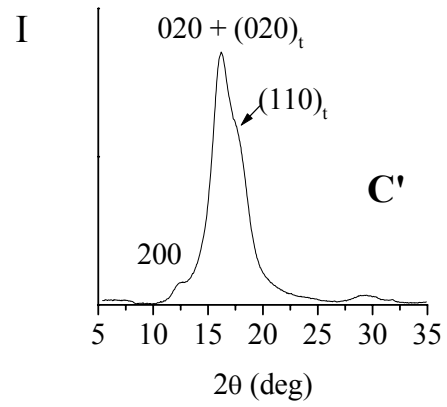
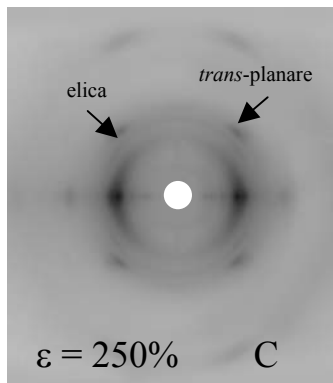
Il fatto che i campioni di basso peso molecolare riescano ad organizzarsi in una struttura ordinata (sPP\_A figura 7.4 e sPP\_B figura 7.5) fa supporre che anche il peso molecolare, oltre alla microstruttura possa avere una certa influenza sulla capacità da parte dei campioni di sPP di cristallizzare nella forma I ordinata.



### 7.3 Analisi strutturale del campione SAFH orientato

Nella figura 7.7 si riportano le immagini di diffrazione ed i relativi profili equatoriali di fibre del campione SAFH stirato a diverse deformazioni.

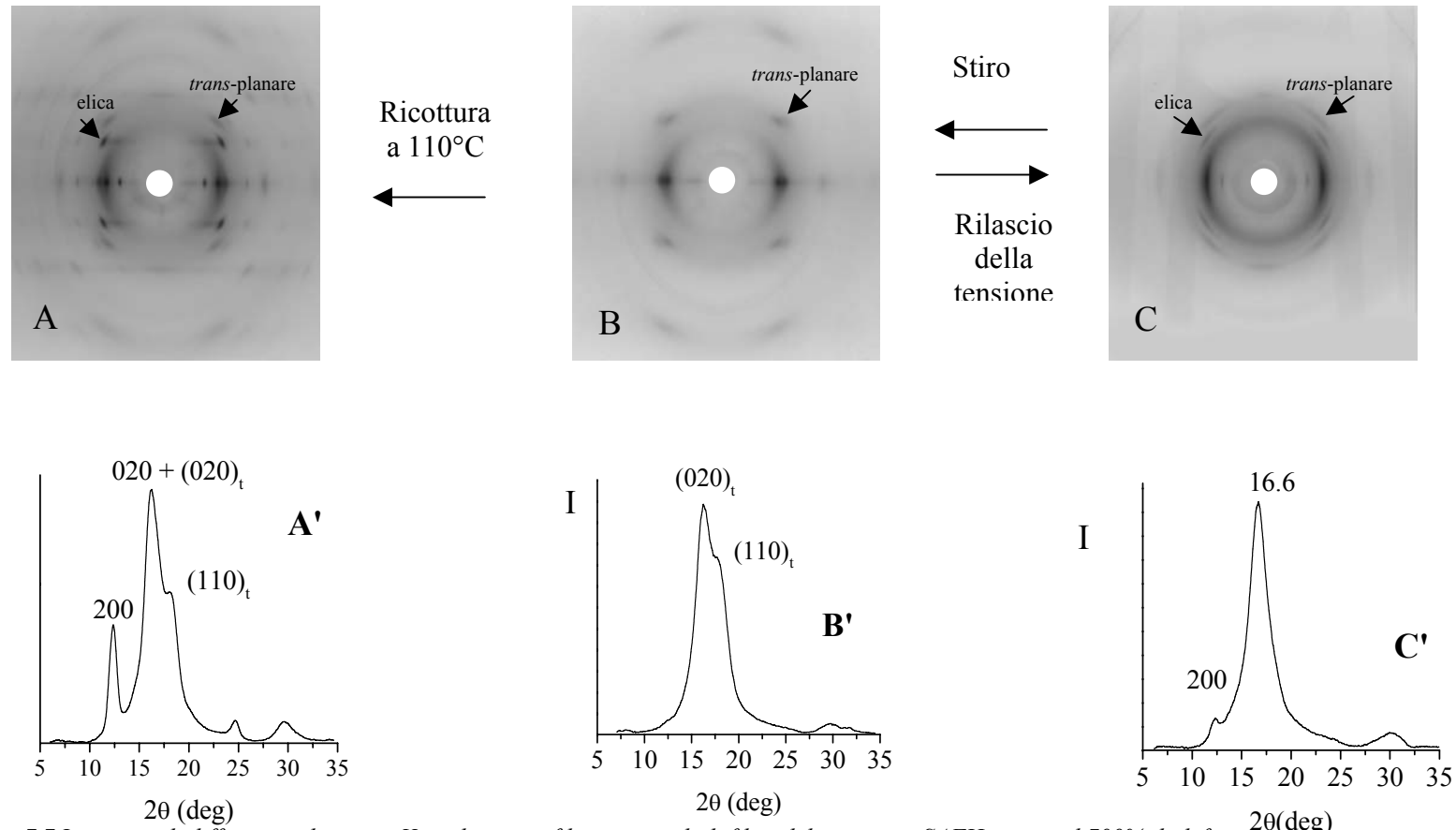




**Figura 7.7** Immagini di diffrazione dei raggi X e relativi profili equatoriali di fibre del campione SAFH stirato alle varie deformazioni.

Dalle immagini di diffrazione dei raggi X di figura 7.7 si osserva che la forma I inizialmente presente nel campione SAFH (figura 7.7 A, A') si trasforma nella forma III e per deformazione del 700% si ottiene la forma III pura (figura 7.7 E, E'), scompaiono infatti i riflessi 200 e 020 a  $2\theta$  rispettivamente  $12.2^\circ$  e  $16^\circ$  caratteristici della forma I.

Sono state registrate, inoltre, le immagini di diffrazione di fibre del campione SAFH stirato a deformazione del 700% dopo rilascio della tensione e le immagini di diffrazione di fibre del campione stirato al 700% di deformazione e ricotto, sotto tensione, a temperatura di  $110^\circ\text{C}$  per 20 minuti (figura 7.8). Si osserva che per rilascio della tensione la forma III transisce nella forma mesomorfa, mentre per ricottura a  $110^\circ\text{C}$  si ottiene una miscela di forma I e forma III. Come già visto per il campione sPP(PHI), anche per il campione SAFH per rilascio della tensione o per ricottura di fibre ottenute ad elevata deformazione la forma III viene fortemente stabilizzata. I motivi di tale stabilizzazione sono stati ampiamente discussi nel capitolo 6.



**Figura 7.7** Immagini di diffrazione dei raggi X e relativi profili equatoriali di fibre del campione SAFH stirato al 700% di deformazione e tenuto in tensione (B, B'), ricotto a 110°C (A, A') e dopo rilascio della tensione (C, C').



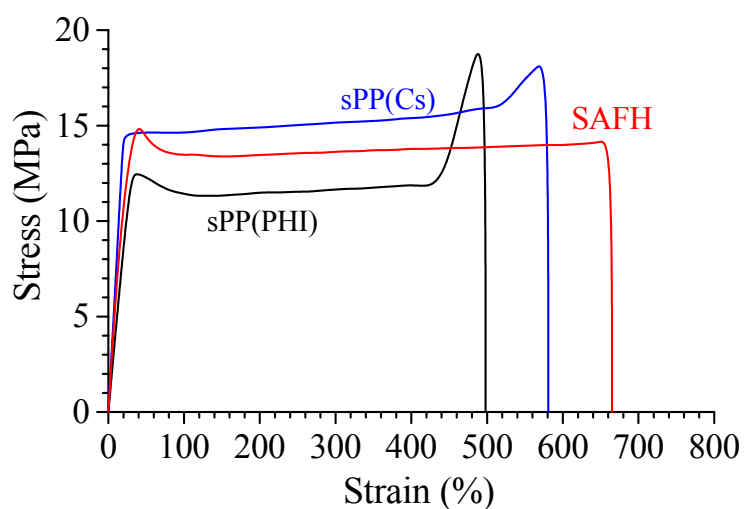
## Capitolo 8

### Caratterizzazione meccanica di campioni ottenuti da catalisi non metallocenica

#### 8.1 Analisi meccanica

Le proprietà meccaniche dei campioni sPP(PHI) e SAFH sono state confrontate con quelle del campione sPP(Cs).

Le curve sforzo-deformazione dei campioni sPP(PHI), SAFH e sPP(Cs) sono riportate in figura 8.1. In tabella 8.1 sono invece riportati i valori dei parametri meccanici.



**Figura 8.1** Curve sforzo-deformazione registrate stirando il campione presso fuso a velocità costante fino a rottura per il campione sPP(PHI), SAFH e sPP(Cs).

**Tabella 8.1** Modulo elastico ( $E$ ), sforzo ( $\sigma_b$ ) e deformazione ( $\varepsilon_b$ ) a rottura, sforzo ( $\sigma_y$ ) e deformazione ( $\varepsilon_y$ ) allo snervamento, tension set a rottura ( $t_b$ ) e cristallinità ( $X_c$ ) dei campioni sPP(PHI), SAFH e sPP(Cs).

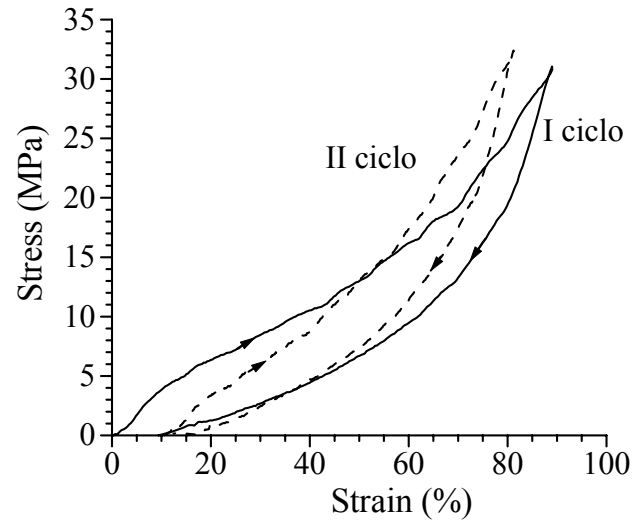
Sample	[rrrr] %	$M_w$	$E$ (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\varepsilon_b$ (%)	$\sigma_y$ (MPa)	$\varepsilon_y$ (%)	$t_b$ (%)	$x_c$ (%) <sup>a</sup>
sPP(PHI)	89.8	814,000	59±6	20±2	500±20	12±1	30±1	132±7	40
SAFH			70±4	14±2	659±161	16±3	35±7	420±8	45
sPP(Cs)	91.0	164,000	295±40	19±1	580±40	15±1	25±3	220±1	45

<sup>a</sup> I valori di cristallinità sono stati valutati dai profili di diffrazione dei raggi X di polveri.

La maggiore differenza che emerge nei valori delle proprietà meccaniche sta nei valori di modulo elastico, che per i campioni sPP(PHI) e SAFH sono molto più bassi. Questo indica una elevata flessibilità delle catene dei campioni sPP(PHI) e SAFH probabilmente dovuta alla presenza di un elevato grado di disordine nei cristalli derivante dalla presenza di regio e streodifetti nella catena polimerica. Inoltre si nota che, il campione sPP(PHI) ottenuto da catalisi non metallocenica, presenta un valore di tension set dopo la rottura basso. Ciò indica che questo campione presenta un certo recupero elastico dopo la rottura. I campioni non orientati ottenuti da catalisi metallocenica non mostrano comportamento elastico dopo il primo stiro come mostrato dall'elevato valore di tension set dopo la rottura ( $t_b = 220\%$ ) a causa della deformazione plastica irreversibile che il campione subisce sotto stiro, dovuta all'orientamento dei cristalli nella direzione di stiro.

L'analisi meccanica è stata condotta anche su fibre orientate che in genere per i campioni ottenuti da catalisi metallocenica presentano buone proprietà elastiche.<sup>11</sup> Le fibre sono state ottenute stirando il campione sPP(PHI) pressofuso fino al 500% di deformazione, tenendolo in tensione per dieci minuti e rimuovendo la tensione. Come già detto la fibra rilassata è in una miscela di forma I e mesofase (figura 6.10) e il campione in tensione è in forma III. Come mostrano i cicli d'isteresi in figura 8.2 la fibra di sPP(PHI) presenta un buon comportamento elastico già durante il primo ciclo in un ampio range di deformazione. Questo recupero elastico è associato con la transizione fra la forma III e la forma mesomorfa, quando la fibra è stirata e successivamente rilassata o fra la forma III e la forma II quando la fibra è stirata per bassi gradi di deformazione.





**Figura 8.2** Curve sforzo-deformazione dei cicli d'isteresi registrati a temperatura ambiente.

## Conclusioni

I risultati delle analisi effettuate sui campioni sPP(PHI), SAFH, sPP\_A e sPP\_B, ottenuti da catalisi non metallocenica mostrano che i difetti di stereo e di regioregolarità influenzano le proprietà meccaniche e strutturali.

I profili di diffrazione dei raggi X di polveri e gli spettri  $^{13}\text{C}$  NMR allo stato solido mostrano che i campioni (sPP(PHI) e SAFH) così come ottenuti da sintesi cristallizzano in una miscela di cristalli nella forma I e nella modificazione disordinata della forma II contenente kink bands. La formazione di kink bands probabilmente è legata alla presenza di difetti di regioregolarità, dovuta alla inserzione primaria (1,2) in sequenze secondarie che produce gruppi metilici vicinali  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  i quali favoriscono, localmente, la formazione di sequenze transplanari. Queste kink bands sono metastabili e per cristallizzazione dal fuso si ottiene la forma I. Per questi campioni l'ottenimento della forma I antichirale, limite ordinata è inibita. È stato ipotizzato che questo sia dovuto alla presenza di difetti di stereoregolarità costituiti da diadi  $m$  che inducono inversioni nella chiralità della catena. Siccome per questo campione le catene molecolari sono molto lunghe è probabile che queste inversioni avvengano più volte lungo una stessa catena. Di conseguenza si perde a lunga distanza la correlazione fra le chiralità delle catene. L'analisi dei raggi X di fibra ha mostrato che la forma III transplanare non si trasforma completamente nelle forme elicoidali per rilascio della tensione così come per ricottura, come invece avviene nel caso di campioni ottenuti da catalisi metallocenica. Questi dati indicano che nei campioni sPP(PHI) e SAFH ottenuti da catalisi non metallocenica la forma III transplanare è più stabile che nei campioni ottenuti da catalisi metallocenica di uguale stereoregolarità. L'elevata stabilità della forma III è probabilmente legata alla microstruttura, in particolare alla presenza di gruppi metilici vicinali, che come già detto precedentemente, favoriscono, localmente, la formazione di sequenze transplanari, che possono stabilizzare la forma III transplanare nelle fibre stirate. L'analisi delle proprietà meccaniche mostra che per i campioni di sPP ottenuti da catalisi metallocenica il modulo elastico è più basso di quello di campioni di sPP ottenuti da catalisi metallocenica di uguale stereoregolarità. Questo indica una

elevata flessibilità delle catene a causa della presenza di elevato disordine nei cristalli, indotto da difetti microstrutturali. Inoltre il campione pressofuso, non orientato, presenta un buon recupero elastico sebbene il campione sia cristallino e presenti deformazione plastica durante lo stiro. Di conseguenza, le fibre orientate presentano buone proprietà elastiche, cosiccome per i campioni ottenuti da catalisi metallocenica, ma in un range più ampio. Così come per i sPP ottenuti da catalisi metallocenica di elevata stereoregolarità anche in questo caso l'elasticità è associata ad una transizione polimorfa che avviene nei cristalli durante le procedure di stiro e rilascio della tensione.

## Bibliografia

- 1) Natta, G.; Mozzanti, G.; Crespi, G.; Moraglio, G., *him. Ind. (Milan)*, **1957**, *39*, 275.
- 2) Natta, G., U.S. Patent 3175999, 1965.
- 3) Natta, G., *J. Polym. Sci.*, **1959**, *34*, 531.
- 4) Collette, J. W.; Tullock, C. W., (Dupont) U.S. Patent 4335225, 1982.
- 5) Collette, J. W.; Tullock, C. W.; MacDonald, R. N.; Buck, W. H.; Su, A. C. L.; Harrel, J. R.; Mulhaupt, R.; Anderson, B. C.; *Macromolecules*, **1989**, *22*, 3851.
- 6) Collette, J. W.; Ovenall, D. W.; Buck, W. H.; Ferguson, R. C.; *Macromolecules*, **1989**, *22*, 3858.
- 7) Coates, G.; Waymouth R. M., *Science*, **1995**, *267*, 217.
- 8) Hu, Y.; Krejchi, M. T.; Shah, C. D.; Myers, C. L.; Waymouth, R. M., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6908.
- 9) Angeli, D.; Balboni, D.; Baruzzi, G.; Braga, V.; Camerati, I.; Moscardi, G.; Piemontesi, F.; Resconi, L.; Venditto, V.; Antonucci, S., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 1780; De Rosa, C.; Auriemma, F.; Perretta, C. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6843.
- 10) Resconi, L.; Jones, R. L.; Rheingold, A.; Yap, G. P. A., *Organometallics*, **1996**, *15*, 998.
- 11) Auriemma, F.; Ruiz De Ballesteros, O.; De Rosa, C., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4485.
- 12) Auriemma, F.; De Rosa, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13143.
- 13) Auriemma, F.; De Rosa, C., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9396.

- 14) Lotz, B.; Mathieu, C.; Thierry, A.; Lovinger, A.J.; De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Auriemma, F., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 9253.
- 15) De Rosa, C.; Gargiulo, M.C.; Auriemma, F.; Ruiz De Ballesteros, O.; Razavi, A.; *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9083.
- 16) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 7607; De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O.; Resconi, L.; Fait, A.; Ciaccia, E.; Camurati, I.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10913.
- 17) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1422.
- 18) Natta G.; Pasquon, P.; Zambelli, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 1488.
- 19) Ewen, J.A.; Jones, R.; Razavi, A.; Ferrara, J.D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6255.
- 20) Natta G.; Pasquon, I.; Corradini, P.; Peraldo, M.; Zambelli, A., *Rend. Fis. Acc. Lincei*, **1960**, *28*, 539.
- 21) Corradini, P.; Natta, G.; Ganis, P.; Temussi, P.A., *J. Polym. Sci., Part C*, **1967**, *16*, 2477.
- 22) Natta G.; Peraldo, M.; Allegra, G., *Makromol. Chem.*, **1964**, *75*, 215.
- 23) De Rosa, C.; Corradini, P., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5711.
- 24) Chatani, Y.; Maruyama, H.; Asanuma, T.; Shiomura, T., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1991**, *29*, 1649.
- 25) Vittoria, V.; Guadagno, L.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Auriemma, F.; De Rosa, C., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6200.
- 26) Nakaoki, T.; Ohira, Y.; Hayashi, H.; Hoori, F.; *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2705.
- 27) Lotz, B.; Lovinger, A.J.; Cais, R.E., *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2375.

- 28) Lovinger, A.J.; Lotz, B.; Davis, P.D., *Polymer*, **1990**, *31*, 2253.
- 29) Lovinger, A.J.; Davis, P.D.; Lotz, B., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 552.
- 30) Lovinger, A.J.; Lotz, B.; Davis, P.D.; Padden, F.J., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 552.
- 31) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Corradini, P., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7452.
- 32) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vinti, V., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4137.
- 33) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Corradini, P., *Rend. Fis. Acc. Lincei*, **1993**, *4*, 287.
- 34) Auriemma, F.; De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Corradini, P., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6586.
- 35) Chatani, Y.; Maruyama, H.; Noguchi, K.; Asanuma, T.; Shiomura, T., *J. Polym. Sci., Part C*, **1990**, *28*, 393.
- 36) Auriemma, F.; De Rosa, C.; Ruiz De Ballesteros, O.; Vinti, V.; Corradini, P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1998**, *36*, 395.
- 37) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O.; *Polymer*, **2001**, *42*, 9729.
- 38) De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Santoro, M.; Auriemma, F.; *Polymer*, **2003**, *44*, 6267.
- 39) Tian, J; Hustad, P. D.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123 (21)*, 5134.
- 40) Razavi, A., Bellia, V.; De Brauwer, Y.; Hortmann, K.; Lambrecht, M.; Miserque, O.; Peters, L.; Van Belle, S., In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Kaminsky, W., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1999**.
- 41) Razavi, A.; Thewalt, U. *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *621*, 267.
- 42) Grandini, C.; Camurati, I.; Guidotti, S.; Mascellari, N.; Resconi, L.; Nifant'ev, I.E.; Kashulin, I.A.; Ivchenko, P.V.; Mercandelli, P.; Sironi, A. *Organometallics*, **2004**, *23*, 344.

- 43) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vinti, V., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 7430.
- 44) De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Santoro, M.; Auriemma, F.; *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1816.
- 45) De Rosa, C.; Ruiz de Ballesteros, O.; Auriemma, F.; Savarese, R.; *Macromolecules*, **2005**, *38*, 4791.
- 46) Palmo, K.; Krimm, S.; *Macromolecules*, **2002**, *35*, 394.
- 47) Treolar, L. R. G.; « The Physics of Rubber Elasticity “; *Claredon Press*, **1975**.
- 48) Datye, V. K., Taylor, P. L.; *Macromolecules*, **1985**, *18*, 671.
- 49) Balbontin, G.; Dainelli, D.; Galimberti, M.; Paganetto, G., *Makromol. Chem.*, **1992**, *193*, 693.
- 50) Tian, J.; Coates, G. W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3626.
- 51) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Circelli, T.; Waymouth, R. M. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3622.
- 52) Auriemma, F.; De Rosa, C. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 9057.
- 53) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Spera, C.; Talarico, G.; Tarallo, O. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1441.
- 54) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Perretta, C. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6843.
- 55) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vinti, V.; Galimberti, M. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6206.
- 56) Tian, J.; Hustad, P. D.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5134.
- 57) Hustad, P. D.; Tian, J.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3614.
- 58) Grassi, A.; Zambelli, Resconi, L.; Albizzati, E.; Mazzocchi, R. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 617. Zambelli, A.; Gatti, G. *Macromolecules*, **1978**, *11*, 485.

- 59) Bunn, A.; Cudby, E. A.; Harris, R. K.; Packer, K. J.; Say, B. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 15. Sozzani, P., Simonutti, R., Galimberti, M. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5782.
- 60) Auriemma, F.; Born, R.; Spiess, H. W.; De Rosa, C.; Corradini, P. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 6902. Auriemma, F.; Lewis, R. H.; Spiess, H. W.; De Rosa, C. *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 4011.
- 61) Sozzani, P., Galimberti, M., Balbontin, G. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1993**, *13*, 305.
- 62) De Rosa, C.; Auriemma, F.; Vinti, V.; Grassi, A.; Galimberti, M. *Polymer*, **1998**, *39*, 6219. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Talarico, G.; Busico, V.; Caporaso, L.; Capitani, D. *Macromolecules*, **2001**, *35*, 1314. De Rosa, C.; Auriemma, F.; Fanelli, E.; Talarico, G.; Capitani, D. *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1850.
- 63) Auriemma, C.; De Rosa, C.; Corradini, P. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5719.