

*Dott.ssa Laura Andreozzi*

*Dal cap I della  
Tesi di laurea  
Universita' di Pisa, 1991*

*Note sui materiali polimerici*

## MATERIALI POLIMERICI

### 1.1-GENERALITA' SUI MATERIALI POLIMERICI

#### Sviluppo Storico.

La possibilità di congiungere molecole a basso peso molecolare per formare macromolecole a catena lunga, o polimeri, si è realizzata molto tempo prima che nascesse la scienza dei polimeri. Rileggendo con le attuali conoscenze la letteratura, si trovano riportati, senza che l'autore ne fosse consapevole, parecchi esempi di polimerizzazione. Per esempio, Regnault (M.V. Regnault, 1838) descrisse lo sviluppo di turbolenze e il deposito di piccole quantità di polvere bianca non cristallina quando il cloruro di vinilidene era esposto alla luce del sole. [Possiamo dedurre che Regnault abbia probabilmente sintetizzato il poli(vinilidencloruro) che è oggi un polimero di interesse commerciale]. Ma, all'epoca, le tecniche sperimentali non erano in grado di caratterizzare tali sostanze e neanche la comprensione teorica del legame chimico era stata sufficientemente sviluppata. Dagli inizi del ventesimo secolo, particolari reazioni di certe molecole alla luce e al calore diventarono una importante branca della chimica organica. Procedure standard di chimica organica furono usate per caratterizzare i prodotti, ma reali progressi erano ostacolati dalla mancanza di qualsiasi conoscenza fondamentale della struttura di questi materiali. Circa fino al 1930, il punto di vista generalmente accettato era che queste molecole, apparentemente grandi, fossero in realtà aggregati colloidali di molecole più piccole tenute insieme in una struttura micellare da forze secondarie. Una nuova teoria, sviluppata nelle ormai classiche pubblicazioni di H. Staudinger (H. Staudinger, 1926 a) e b)) (premio Nobel nel 1953 per lo sviluppo della chimica macromolecolare), postulò che queste molecole erano in realtà lunghe sequenze di unità strutturali più piccole tenute insieme da legami covalenti per formare la lunga catena o macromolecola. La storia dello sviluppo di questo nuovo modello, ora accettato, è ben documentata nella raccolta di lavori di H. Staudinger (H. Staudinger, 1961). Non appena fu individuato il concetto di catena polimerica, i chimici teorici iniziarono ad indagare questo campo da un punto di vista fondamentale. Nel 1930, Kuhn sviluppò la prima applicazione della statistica al problema polimerico, derivando la relazione che esprime la distribuzione dei pesi

molecolari nell'ipotesi che il legame tra unità si scinda casualmente. Da qui in poi l'approccio statistico ha assunto un ruolo dominante nella trattazione di strutture polimeriche, reazioni e proprietà fisiche dei polimeri. Nel 1934, Guth e Mark (E. Guth e H. Mark, 1934) e Kuhn (W. Kuhn, 1934) pubblicarono indagini teoriche che fornirono il substrato per un approccio a problemi come l'alta viscosità mostrata da soluzioni diluite di polimeri ad alto peso molecolare, doppia rifrazione di flusso ed elasticità gommosa (W. Kuhn, 1936). Dal 1930 in poi ci furono molti progressi: fu sintetizzato il polietilene nel '32, nel '34 Carothers sintetizzò il nylon e pubblicò una serie di lavori sulle reazioni di policondensazione (W.H. Carothers, 1929; 1940).

Dopo la seconda guerra mondiale la ricerca sia di tipo fondamentale che applicata nella formulazione e nell'utilizzo di nuovi materiali alternativi a prodotti naturali subì un notevole impulso di cui tutt'oggi ne avvertiamo gli effetti. La ragione di questa straordinaria crescita non è soltanto nella ricerca di mercati più vasti per le industrie (plastiche), ma soprattutto nella possibilità di ideare e modulare la struttura polimerica fino ad ottenere proprietà desiderate nel prodotto finito.

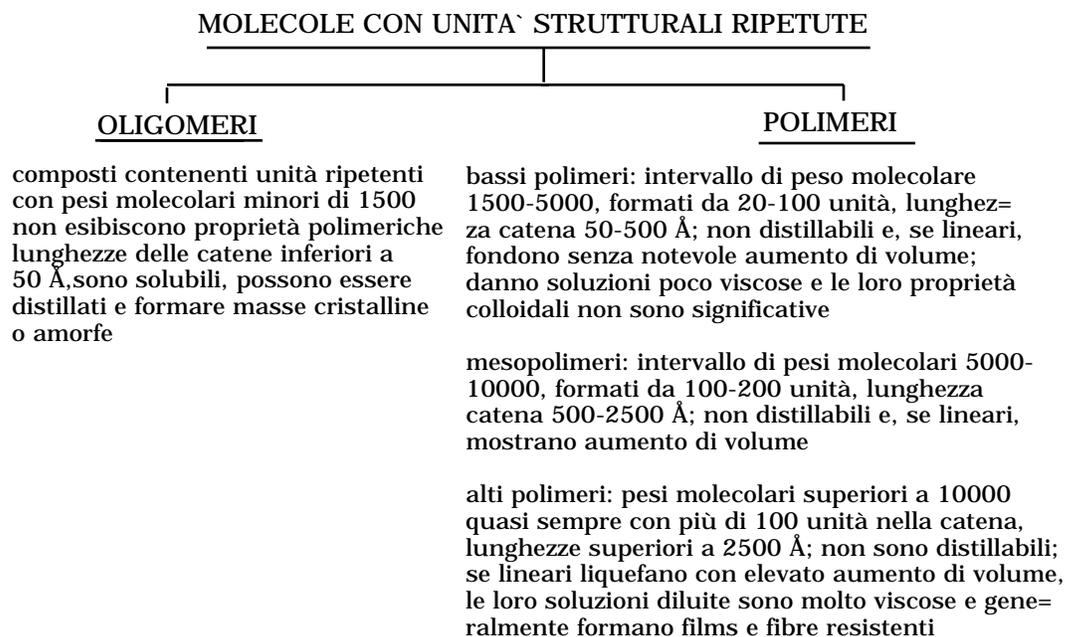
#### Nomenclatura e classificazione.

Il termine polimero, che deriva dal greco  $\mu$  = molto  $\rho$  = pezzo, implica che il numero di parti (-meri) unite nel composto sia sufficientemente elevato (poli-) affinché siano ottenuti certi valori di minima nelle proprietà chimiche e fisiche. Non c'è un soddisfacente metodo per determinare il valore limite del numero di segmenti in una molecola prima che possa essere classificata come polimero, perchè le unità strutturali (o monomeri) variano in peso e in dimensione molecolare. La difficoltà di classificazione nasce dal fatto che la transizione delle proprietà da non polimeriche a polimeriche è graduale con l'incremento del peso molecolare. Tuttavia si possono fare alcune generalizzazioni, e la prima suddivisione è fra oligomeri (W.H. Carothers e al., 1930) e polimeri:

- 1) il termine oligomero ( $\rho$  = poco) è generalmente impiegato per molecole che contengono unità ripetenti ma hanno pesi molecolari minori di 1500; non sono polimeri perchè hanno pochi monomeri e non esibiscono proprietà polimeriche.
- 2) i polimeri veri e propri si possono ulteriormente suddividere in polimeri a basso peso molecolare con peso molecolare massimo 5000, polimeri ad alto peso molecolare con

peso molecolare di almeno 10000 fino ad alcuni milioni e mesopolimeri il cui peso molecolare assume valori intermedi:

---



### Schema 1.1

L'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata (IUPAC) (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1952) ha adottato una nomenclatura, accettata internazionalmente, nel campo della scienza dei polimeri.

Il termine macromolecola è un termine generale che investe tutte le grandi molecole, il termine polimero è ristretto a strutture che sono almeno approssimativamente multiple di una unità a basso peso molecolare (monomero). Un polimero può inoltre essere specificato come segue:

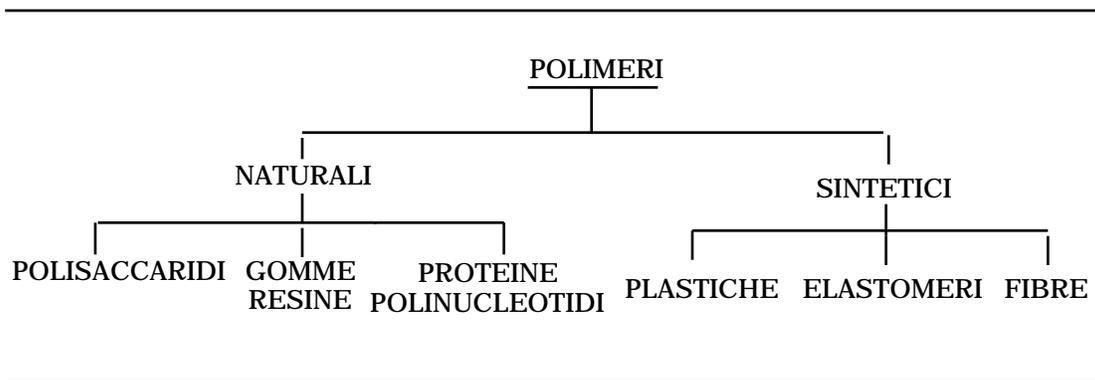
- omopolimero: catene costituite da un singolo tipo di monomero
- copolimero: catene costituite da due differenti unità monomeriche in sequenza generalmente irregolare
- terpolimero (ecc.): catene costituite da tre differenti unità monomeriche in sequenza irregolare (ecc.)

I copolimeri possono inoltre essere suddivisi in:

- copolimeri statistici in cui la distribuzione dei due monomeri è essenzialmente casuale

- copolimeri alternanti costituiti da sequenze regolarmente alternate delle due unità monomeriche lungo la catena
- copolimeri a blocchi formati da sequenze di blocchi delle due unità monomeriche
- copolimeri ad innesto in cui blocchi di un monomero sono innestati sullo scheletro dell'altro come ramificazione.

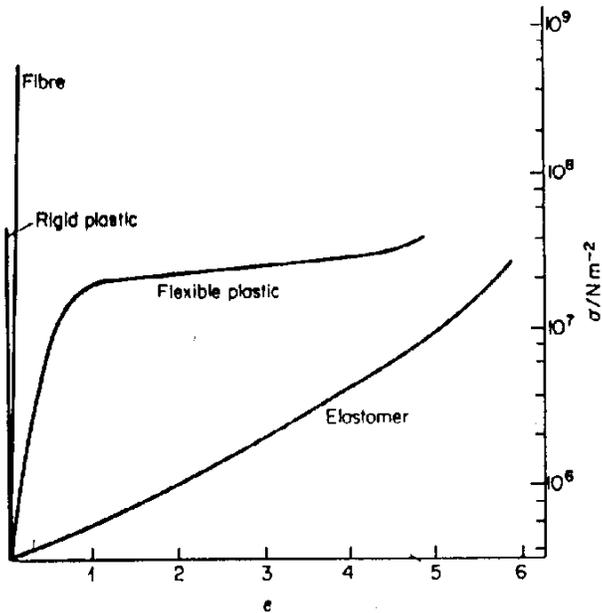
Una classificazione dei polimeri come materiali può essere fatta secondo lo Schema 1.2:



**Schema 1.2**

I polimeri naturali sono molto più complessi dei sintetici che saranno gli unici presi qui in considerazione.

La definizione di appartenenza a una di queste categorie per un materiale si può ottenere osservandone l'andamento del grafico sforzo-deformazione (L.Landau e E.Lifchitz, 1967; J.L. Rutherford e N.Brown, 1980).



**Figura 1.1** Tipico grafico sforzo-deformazione ( - ) di una plastica rigida, una fibra, una plastica flessibile ed un elastomero

i) gli elastomeri o gomme sono materiali macromolecolari che esibiscono un lungo intervallo di elasticità a temperatura ambiente. Sono caratterizzati inizialmente da un basso modulo elastico di stiramento nell'intervallo  $10^6$ - $10^7$  dine/cm<sup>2</sup> e da un grado di allungamento elevato quasi istantaneamente completo e reversibile. Riducendo la temperatura l'elastomero diventa fragile.

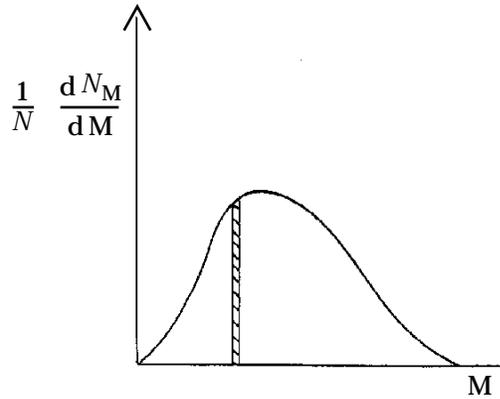
ii) la fibra è definita come materiale che presenta elevato rapporto lunghezza/spessore e che è composta principalmente da molecole lineari orientate longitudinalmente. Le fibre sono caratterizzate da un iniziale alto modulo nell'intervallo  $10^{10}$ - $10^{11}$  dine/cm<sup>2</sup> e presentano basso grado di estensibilità dell'ordine del 10 o 20%. Parte di questo allungamento è permanente, parte mostra un recupero ritardato e parte ha un recupero di tipo elastico. Le proprietà meccaniche delle fibre sono indipendenti da T su un largo intervallo di temperatura da circa 0°C a 150°C, in dipendenza della fibra considerata.

iii) le plastiche sono polimeri con un modulo elastico iniziale che varia da  $10^8$  a  $10^9$  dine/cm<sup>2</sup>. Presentano anche un vasto intervallo di deformabilità fino al 200%, specialmente a temperature elevate. Parte di questa deformabilità è reversibile, mentre la restante è permanente. La viscosità, l'estensibilità, il modulo di elasticità sono funzioni della temperatura e sono responsabili della natura plastica del polimero.

Questa classificazione dei polimeri sintetici non va intesa in senso rigoroso: in realtà non esiste una netta linea di divisione tra i gruppi. Un polimero normalmente usato come fibra può diventare una buona plastica se non si tenta di filarla. Analogamente una plastica, messa in condizioni opportune (a temperature superiori a  $T_g$  e reticolata), può diventare un ottimo elastomero. In generale, classificando gomme, plastiche e fibre si fa riferimento essenzialmente alla loro principale applicazione tecnologica in condizioni di lavoro standard. Altri metodi di classificazione possono essere adottati, basati sulla struttura microscopica della fase condensata o su proprietà fisiche del materiale stesso. In particolare, polimeri che esibiscono fasi liquido cristalline hanno recentemente acquistato considerevole interesse per lo sviluppo di nuove tecnologie. La combinazione, infatti, di proprietà polimeriche e proprietà liquido cristalline apre la possibilità di utilizzare tali materiali avanzati non solo nella produzione di fibre ad alto modulo ma anche, per esempio, nel campo della elettroconduzione, della fotoconduzione, nella costruzione di dispositivi a memoria reversibile, di membrane e materiali compositi (T. Scheffer, 1975; H. Finkelmann e al., 1981; I. Terada e al., 1982; V.P. Shibaev e al., 1983; S. Washizu, 1983; L.L. Chapoy e al., 1983; T. Kaijyama e al., 1983; E.P. Raynes, 1983; S. Yamakawa e al., 1984; H.J. Kock e al., 1985; F. Kahn, 1985; J.M. Gilli e al., 1985; N. Koide, 1986; R. Simon e H.J. Coles, 1986)

#### Polidispersità , distribuzione dei pesi molecolari

La formazione di un polimero, sia sintetico che naturale, è il risultato di una serie di eventi casuali in cui le unità monomeriche sono unite insieme a formare molecole di grandi dimensioni. Tuttavia non c'è nessun polimero omodisperso in cui cioè le molecole sono tutte strettamente della stessa dimensione, o, in altre parole, che abbiano lo stesso grado di polimerizzazione. Accanto a molecole molto grandi il polimero può contenere molecole relativamente piccole e di dimensioni intermedie. Quindi i polimeri sono tutti più o meno eterogenei rispetto alla massa molecolare: sono polidispersi. Perciò , piuttosto che da un singolo peso molecolare, il polimero è meglio caratterizzato da una distribuzione di pesi molecolari (P.J. Flory, 1953; D.J. Pollock e R.F. Kratz, 1980) di cui un tipico esempio è mostrato in Figura 1.2



peso molecolare

**Figura 1.2** Funzione di distribuzione di pesi molecolari idealizzata

Per descrivere completamente la distribuzione, sono necessari i momenti. Il peso molecolare medio numerale  $M_n$  è definito come il peso medio di una macromolecola riferito all'unità di massa atomica. Espressioni di uso frequente sono  $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$  con  $n_i$  numero di molecole dell' $i$ -ma frazione di molecole tutte di peso molecolare  $M_i$  e  $w_i$  peso della  $i$ -ma frazione.

Il secondo momento del peso molecolare è il peso molecolare del peso medio e la sua definizione è la media pesata  $M_w = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$  con forma corollaria  $M_w = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$ .

$M_w$  è sempre maggiore di  $M_n$  per un materiale polidisperso, solo nel caso di un materiale monodisperso  $M_w = M_n$ . Il valore del rapporto  $M_w/M_n$ , detto indice di eterogeneità (grado di dispersione), è un parametro impiegato frequentemente per descrivere la relativa polidispersità di un polimero. Un altro metodo per descrivere la lunghezza di un polimero è di misurare il grado medio di polimerizzazione, medio numerale  $\bar{x}_n$  o medio ponderale  $\bar{x}_w$ , che rappresenta il numero di unità monomeriche o di residui nella catena dato da  $x = M/M_0$  con  $M_0$  massa del monomero ed  $M$  una appropriata media ( $M_n$  o  $M_w$ ) che ne determina il valore.

I momenti di ordine superiore forniscono ulteriori descrizioni della distribuzione. Il primo di essi è chiamato in modo generico peso molecolare medio Z ( $M_z$ ) e gli altri di grado superiore  $Z+1, Z+2...$  Ognuno di essi è diviso per il momento immediatamente inferiore in modo da mantenere unità lineari nel peso molecolare. Allora  $M_z = \frac{\sum n_i M_i^4}{\sum n_i M_i^3}$ ,  $M_{z+1} = \frac{\sum n_i M_i^5}{\sum n_i M_i^4}$  ecc.

Aspetti generali dei processi di polimerizzazione.

Per quanto convenzionali od insolite possano essere, tutte le sintesi di polimeri da monomeri sono casi speciali di due unici meccanismi di formazione: la polimerizzazione per addizione e la polimerizzazione per condensazione.

Questa classificazione dei processi di formazione dei polimeri fu proposta da Carothers (W.H. Carothers, 1940) nel 1929 sulla base della seguente distinzione: la policondensazione da un prodotto polimerico con composizione differente da quella del monomero iniziale (ed è quindi accompagnata dallo sviluppo di composti a basso peso molecolare), la poliaddizione dà per risultato un prodotto che ha la stessa composizione del monomero da cui è derivato. Flory (P.J. Flory, 1953) ha mostrato più tardi che la definizione di Carothers non è abbastanza esauriente, fornendo esempi di casi anomali di policondensazioni che non corrispondono alla definizione data. Una appropriata classificazione del processo di formazione del polimero sarà allora basata sul meccanismo specifico di crescita della catena.

In una poliaddizione i siti reattivi si trovano soltanto alla fine della catena polimerica, e la catena cresce per la reazione del sito reattivo col monomero. Ogni atto di crescita della catena implica la scomparsa di un monomero e la rigenerazione del sito reattivo alla fine della catena, sicché il numero dei siti reattivi prima e dopo la reazione rimane costante.

Per caratterizzare la policondensazione è necessario definire la funzionalità del monomero: col termine funzionalità si intende il numero di siti reattivi presenti: monomeri bifunzionali formano macromolecole lineari, monomeri polifunzionali possono generare molecole ramificate in grado di svilupparsi in networks tridimensionali contenenti branches e crosslinks. La policondensazione è un processo che implica una interazione chimica tra composti bi- e poli-funzionali, in contrasto alla reazione tra sito reattivo della catena e monomero caratteristica della poliaddizione. La propagazione della catena polimerica procede per interazione dei siti reattivi, cioè di quella parte di monomero che partecipa alla reazione e ne risulta alterata, ed ogni atto implica partecipazione e scomparsa di due siti reattivi.

#### *Polimerizzazione per addizione*

Il meccanismo completo di polimerizzazione procede in tre stadi distinti:

- a) inizio: creazione del centro attivo che agisce come propagatore della catena
- b) propagazione: crescita della catena con un meccanismo cinetico caratterizzato da una lunga sequenza di eventi identici

c) terminazione: interruzione della crescita della catena per neutralizzazione o trasferimento del centro attivo (o sito reattivo).

I dettagli di questi stadi differiscono notevolmente in dipendenza del tipo di iniziatore prescelto, ed è l'iniziatore che determina il carattere del centro attivo: radicale libero, anione, catione (P.J. Flory, 1953; H.V. Boeing, 1973). Lunghe catene sono ottenute facilmente da monomeri non saturi del tipo  $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$  dove la speciale reattività del legame nel doppio legame carbonio-carbonio li rende capaci di riarrangiarsi se opportunamente attivati.

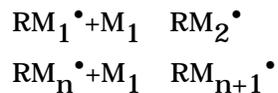
i) Polimerizzazione radicalica

Un radicale libero è una specie atomica o molecolare in cui è stato modificato il normale sistema di legami in modo che alla nuova struttura rimanga associato un elettrone spaiato. Il radicale  $\text{R}^\bullet$  può reagire con un monomero e produrre in condizioni opportune una catena macromolecolare  $\text{R}^\bullet + \text{CH}_2=\text{CHR}_1 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CHR}_1^\bullet$ .

Radicali liberi si possono formare attraverso vari meccanismi:

a) decomposizione termica; b) esposizione a luce ultravioletta: l'ultravioletto produce scissione della molecola assorbente e dà luogo a due monoradicali  $\text{I} \rightarrow 2\text{R}^\bullet$  (I=iniziatore); c) esposizione a radiazione ionizzante: raggi  $\gamma$  e X causano espulsione di un elettrone, dissociazione e la cattura di  $e^-$  per produrre radicali: espulsione  $\text{C} \rightarrow \text{C}^+ + e^-$ , dissociazione  $\text{C}^+ \rightarrow \text{A}^\bullet + \text{Q}^+$ , cattura di  $e^- \rightarrow \text{Q}^+ + e^- \rightarrow \text{Q}^\bullet$ ; d) decomposizione omolitica: molecole organiche contenenti legami covalenti instabili (le più comuni sono i composti azo e i perossidi) si decompongono creando due centri radicalici neutri: nei perossidi, per esempio,  $\text{R-O-O-R}_1 \rightarrow \text{R-O}^\bullet + \text{R}_1\text{-O}^\bullet$ .

Non appena un radicale reagisce con un monomero, inizia la propagazione della catena. La reazione procede per l'interazione dell'elettrone a spin spaiato con l'elettrone dell'olefina ( $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ ) per formare un legame covalente con uno dei due atomi di carbonio e un elettrone spaiato sull'altro. Si forma così un polimero lineare.



con M molecola monomerica,  $\text{R}_n^\bullet$  catena polimerica in crescita con n unità strutturali e centro attivo.

In teoria la catena dovrebbe continuare a propagarsi finchè non siano consumati tutti i monomeri presenti, ma i radicali liberi sono specie molto reattive e reagiscono molto rapidamente formando legami covalenti inerti. La terminazione della catena in crescita può avvenire in diversi modi: a) interazione di una catena attiva con un radicale

iniziatore, b) trasferimento del centro attivo a un'altra molecola, per esempio solvente, iniziatore, monomero c) interazione con impurezze d) interazione di due catene attive. Quest'ultimo meccanismo è il più importante e si distingue in accoppiamento: due catene si combinano a formare una lunga catena, disproporzione: dà luogo a due catene polimeriche inattive.

Cineticamente parlando, la polimerizzazione con radicali liberi è un esempio tipico di reazione a catena (B.H. Mahan, 1971); infatti la reazione generica può essere rappresentata dai tre stadi:

inizio:



propagazione:



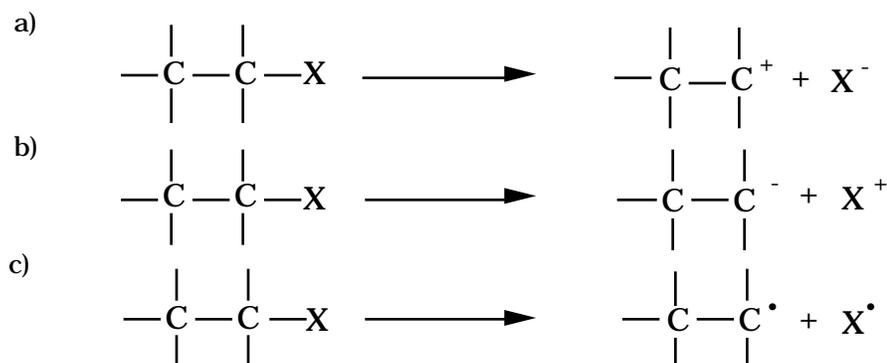
terminazione:



Nell'ipotesi di indipendenza della reattività del centro attivo dalla lunghezza della catena polimerica e di stazionarietà della concentrazione di equilibrio dei radicali liberi, semplici trattamenti cinetici (P.J. Flory, 1953) permettono di correlare alle variabili del sistema di reazione, come le concentrazioni dei reagenti e le costanti di velocità dei processi elementari che formano il meccanismo di reazione, le proprietà cinetiche di interesse nella polimerizzazione radicalica, per esempio la velocità di polimerizzazione, la lunghezza cinetica della catena che è il numero medio di monomeri che interagiscono con un centro attivo dal suo inizio fino alla terminazione, il grado di polimerizzazione che dà una misura del numero di monomeri della catena, la distribuzione dei pesi molecolari ecc. L'effetto della temperatura sulle costanti di velocità dei processi elementari e quindi sulle proprietà cinetiche della polimerizzazione radicalica può inoltre essere esplicitato esprimendo le costanti di velocità secondo l'equazione di Arrhenius.

ii) Polimerizzazione ionica.

Nella polimerizzazione di composti insaturi, come i monomeri vinilici, le alternative al carbonio radicalico come centro attivo sono lo ione carbonio e il carbanione. Queste possibilità sono fornite dalla capacità del legame p di reagire in modo differente con diversi tipi di iniziatori per produrre successivamente scissione eterolitica od omolitica.



**Figura 1.3** a) scissione eterolitica che dà luogo a ione carbonio b) scissione eterolitica che dà luogo al carbanione c) scissione omolitica che produce radicale libero

Nella maggior parte di monomeri  $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$  di interesse, il gruppo  $\text{R}_1$  è H o  $\text{CH}_3$ , di conseguenza la formazione e stabilizzazione di uno ione carbonio o di un carbanione dipende profondamente dalla natura del gruppo  $\text{R}_2$  che è classificabile come gruppo accettore (che trattiene un elettrone) o gruppo donore (che cede un elettrone) e che, alterando la negatività della nuvola dell'elettrone p, determina se sarà stabilizzato preferenzialmente un anione, un catione o un radicale libero. Quando gli ioni sono associati ad un controione, anche il solvente esercita una profonda influenza. Infatti, la propagazione della catena dipende dalla separazione dei due ioni e la separazione controlla il modo in cui il monomero si lega alla catena; inoltre, il controione stesso influenza sia la velocità che la stereochimica della reazione. Pur essendo ovvie scelte per la polimerizzazione ionica, molti composti polari e mezzi altamente solvatanti non possono essere usati perchè reagiscono neutralizzando gli iniziatori ionici.

Le reazioni iniziate ionicamente sono molto più complesse che quelle radicaliche: sono molto più veloci, difficili da riprodurre e generano, a bassa temperatura, materiali di alta massa molare con meccanismi spesso difficili da definire. Anche l'analisi cinetica viene complicata dalla presenza di co-catalizzatori che hanno grossa influenza sulla velocità di polimerizzazione. Tuttavia, anche per le polimerizzazioni ioniche è generalmente possibile esprimere le variabili cinetiche di interesse in funzione delle variabili del sistema di reazione e della temperatura. Le poliaddizioni ioniche sono tipiche reazioni a catena che procedono col tipico meccanismo a tre stadi: inizio, propagazione e terminazione della catena.

Un tipo comune di inizio di reazione cationica è  $M+I^+ \rightarrow MI^+$  dove  $I^+$  è tipicamente un acido di Lewis forte. Gli iniziatori più importanti sono gli acidi di Lewis  $MX_n$  ma non sono particolarmente attivi ed hanno bisogno di un co-catalizzatore SH per poter agire come donori di protoni:  $MX_n+SH=[SMX_n]^+H^-$

Il processo di inizio avviene attraverso il trasferimento di un catione dal complesso catalitico al monomero, la crescita della catena procede, in analogia con la polimerizzazione radicalica, per ripetute addizioni monomeriche allo ione carbonio con mantenimento costante del carattere ionico: il meccanismo particolare dipende dal controione, dal solvente, dalla temperatura e dal tipo di monomero. La terminazione può avvenire sia con meccanismo unimolecolare di riassetto delle coppie ioniche oppure con una reazione bimolecolare di trasferimento ad un monomero.

La polimerizzazione di monomeri con gruppi R molto elettronegativi (anionica), può essere iniziata con due meccanismi: per il primo sono necessarie sostanze tipo XY dove l'anione  $X^-$  deve essere in grado di legarsi al doppio legame carbonio-carbonio a formare un carbanione  $XY \rightarrow Y^+X^-$ ,  $M+X^- \rightarrow MX^-$ ; il secondo meccanismo, possibile con metalli liberi, in generale alcalini, è un trasferimento diretto di un elettrone dal donore al monomero per formare un radicale anione  $X^0+M=M^-+X^+$ .

Reali terminazioni sono assenti nella polimerizzazione carbanionica, ma possono avvenire trasferimenti del sito reattivo al solvente o a monomeri; le impurezze presenti possono rappresentare effettivi meccanismi di terminazione poiché i carbanioni reagiscono rapidamente con acqua, alcool, ossigeno e ne sono neutralizzati.

#### *Polimerizzazione per condensazione*

La caratteristica comune di ogni processo di policondensazione è la reazione di monomeri, bifunzionali o polifunzionali, con un altro. Questa definizione non specifica il tipo di reazione, il suo meccanismo od altri aspetti. In termini cinetici le reazioni di policondensazione possono essere di primo, secondo, terz'ordine o anche di ordine frazionario. La complessità della reazione chimica include reazioni che possono essere reversibili o irreversibili, simultanee e consecutive, il meccanismo dell'atto elementare può essere omolitico od eterolitico, il processo può essere esotermico o endotermico, può avvenire in fase solida o liquida e può essere omogeneo od eterogeneo. I vari tipi di reazione applicabili alla propagazione di polimeri per condensazione non includono reazioni a catena, che sono specifiche della poliaddizione. Nella policondensazione può essere usata ogni reazione di sintesi organica od inorganica che abbia per risultato la

formazione di un legame tra siti reattivi di monomeri; di conseguenza il numero di reazioni di policondensazione è molto elevato (P.J. Flory, 1953; H.V. Boeing, 1973).

Si possono distinguere diversi tipi di interazione tra monomeri:

1) monomeri con siti uguali, tipo ARA, [possibili in reazioni tra molecole dello stesso monomero]  $n(\text{ARA}) \rightarrow \left(\text{RX}\right)_n + n\text{Z}$  dove X è il gruppo legante dei residui delle

molecole che hanno reagito e Z è la molecola di sottoprodotto.

2) monomeri con siti reattivi diversi, tipo ARB,  $n(\text{ARB}) \rightarrow \left(\text{RX}\right)_n + n\text{Z}$

3) monomeri contenenti siti uguali che non reagiscono tra loro ma con altri monomeri contenenti siti uguali  $n(\text{ARA}) + n(\text{BR'B}) \rightarrow \left(\text{XRXR}'\right)_n + n\text{Z}$

4) monomeri contenenti siti diversi non interagenti

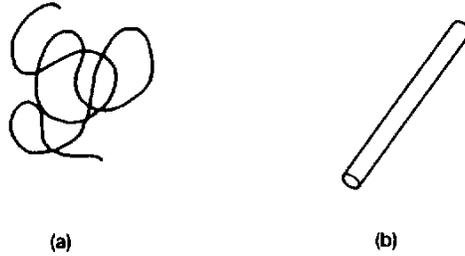
Il principale aspetto distintivo della crescita della catena nella policondensazione è che gli atti elementari non sono interdipendenti; mentre nella polimerizzazione per addizione la crescita della catena coinvolge reazioni tra n-meri e monomeri soltanto, nelle reazioni di policondensazione le reazioni avvengono tra n-meri ed m-meri e il numero dei siti reattivi diminuisce al crescere del peso molecolare della macromolecola. La velocità di polimerizzazione è determinata dai meccanismi del processo, dalla struttura elettronica e dalla reattività dei gruppi funzionali. In genere la crescita della catena è interrotta da fattori puramente fisici senza nessun danneggiamento nella reattività del sito. Cause di arresto della crescita possono essere una rapida diminuzione nella velocità di diffusione delle catene molecolari una verso l'altra, esaurimento dei monomeri o del catalizzatore, oppure la formazione di gruppi funzionali non interagenti a entrambi i capi della catena.

Per monomeri bifunzionali, una semplice equazione collega il grado medio di polimerizzazione  $\bar{x}_n$  a una quantità  $p$ , il grado di reazione, che è definita dalla frazione di gruppi funzionali che hanno subito reazione al tempo  $t$ . Semplici approcci statistici permettono di valutare in termini di  $p$  la distribuzione dei pesi molecolari mediati sia su numero che su peso. Analoghi, sebbene più complicati, trattamenti sono possibili per monomeri polifunzionali.

#### Flessibilità della catena: proprietà locali e globali

La flessibilità della catena in polimeri lineari è responsabile di proprietà e fenomeni caratteristici (elasticità, viscosità, dispersione elettrica e meccanica, cristallizzazione..) e determina, in dipendenza del modello di catena assunto, l'approccio teorico alla dinamica polimerica (M. Doi e S. F. Edwards, 1986). I due casi più semplici ed estremi sono quelli di polimero con catena flessibile dove, su scala sufficientemente grande, il

polimero appare come un gomitolo (a), oppure quello di catena rigida, dove il polimero si presenta come una bacchetta (b).

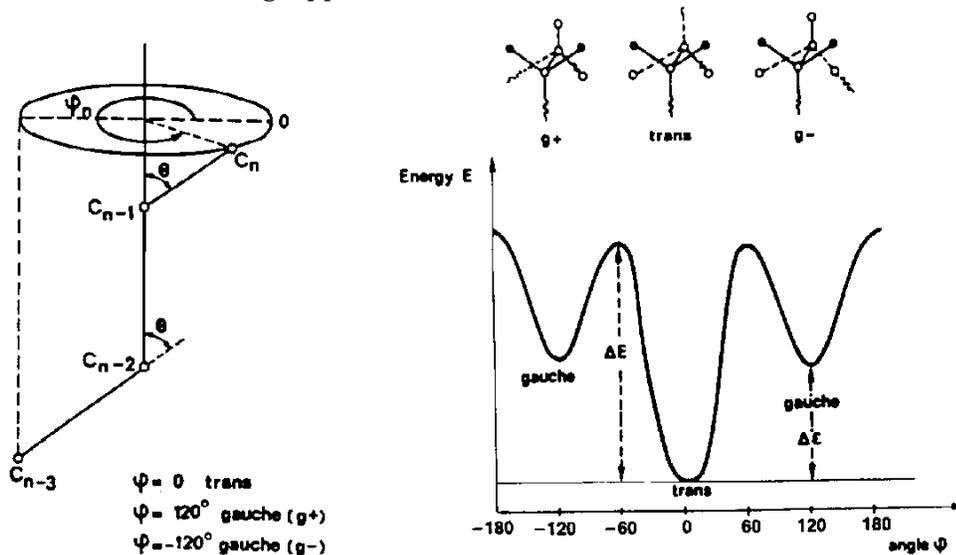


**Figura 1.4** a) gomitolo flessibile b) bacchetta rigida

Questi aspetti della catena polimerica possono essere definiti a livello di studio delle variabili di conformazione polimerica (cioè la sua sistemazione tridimensionale geometrica che cambia facilmente per rotazioni intorno ai legami covalenti che ne collegano le unità) come: angoli di legame, lunghezze di legame, struttura dei gruppi laterali, barriere di potenziale, e da considerazioni sulle scale temporali e spaziali di interesse e quelle tipiche polimeriche.

Consideriamo, per esempio, la conformazione  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  nel polietilene (Figura 1.5a)).

L'angolo tra successivi legami C-C è essenzialmente fissato dalla geometria molecolare, l'angolo di rotazione intorno al legame C-C è caratterizzato da un potenziale  $U$  di interazione tra gruppi laterali che ostacola la rotazione libera.



**Figura 1.5** a) conformazione della catena del polietilene. b) energia potenziale  $U$  tra gruppi successivi in funzione dell'angolo

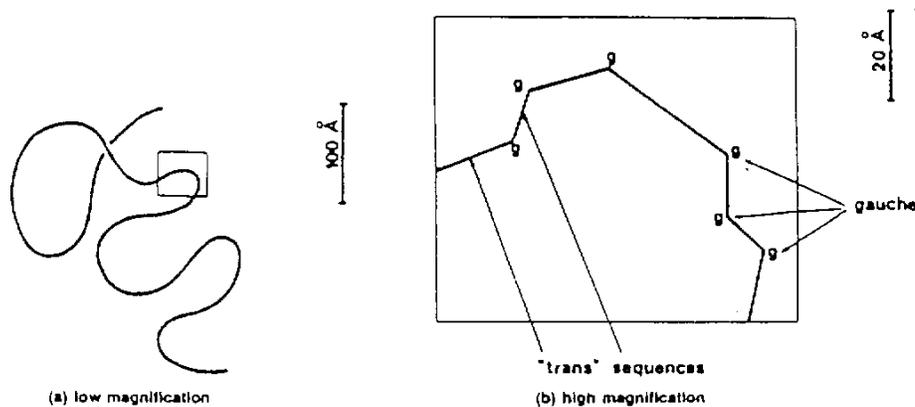
In  $U$  compaiono tre minimi in corrispondenza delle tre principali configurazioni (trans e gauche) e due parametri d'energia:  $\Delta E$  e  $\Delta E'$  (Figura 1.5 b)).  $\Delta E$  è la differenza di energia

tra i minimi ed è responsabile della flessibilità statica del polimero,  $E$  è la barriera di energia che separa i due minimi ed è responsabile della sua flessibilità dinamica.

Sebbene la conformazione trans sia di minima energia, nella catena esisterà una distribuzione di stati gauche e trans governata dal fattore di Boltzmann  $\frac{n_g}{n_t} \exp(-E/k_B T)$ . Il caso  $E \ll k_B T$  definisce il limite di estrema flessibilità della catena,

il peso relativo delle conformazioni trans e gauche è dell'ordine dell'unità e la catena appare come un gomito flessibile (P.G. de Gennes, 1979). Per valori leggermente superiori di  $E/k_B T$  ci sarà una preferenza nella posizione trans e la catena sarà localmente rigida; tuttavia, scegliendo una scala di lunghezze abbastanza grande, la catena apparirà di nuovo come un gomito flessibile.

Più in generale, ignorando dettagli inferiori a una certa lunghezza caratteristica  $l_p$ , detta lunghezza di persistenza (T. Birshtein e O. Ptitsyn, 1966), la catena si presenta continua e flessibile: ogni volta che  $l_p$  è molto più piccolo della lunghezza totale  $L$  della catena, è sempre possibile scegliere una scala di osservazione in cui la locale rigidità della catena non è osservabile e la catena è ancora flessibile su larga scala. D'altra parte, se  $l_p$  è maggiore di  $L$ , la catena apparirà una bacchetta rigida su tutte le scale.



**Figura 1.6** a) debole ingrandimento: proprietà globali b) forte ingrandimento: proprietà locali

Due legami successivi della catena possono trovarsi in conformazioni diverse (per esempio la trans o la gauche nel caso del polietilene). La flessibilità dinamica della catena polimerica è determinata dal tempo di persistenza  $t_p$  richiesto per una transizione tra i due stati ed è legato al valore di  $E$  della barriera di energia che li separa. Se  $E$  non è molto maggiore di  $k_B T$ , la barriera non ha molta importanza, l'isomerizzazione può avvenire in tempi dell'ordine  $10^{-11}$  sec e la catena risulta

dinamicamente flessibile; d'altra parte, se  $E \gg k_B T$ , il tempo di persistenza diventa esponenzialmente lungo. Tuttavia, se ci interessiamo ai moti molecolari su grande scala, che implicano frequenze minori di  $1/t_p$ , si può ancora dire che la catena è dinamicamente flessibile.

Queste considerazioni sottolineano una distinzione fondamentale tra due aspetti della scienza polimerica:

i) forte ingrandimento : proprietà locali, moti e conformazione di un monomero dentro la catena, dipendenza dai sostituenti chimici nei gruppi laterali

ii) debole ingrandimento: proprietà globali, dipendenza delle proprietà fisiche osservabili da pochi parametri basilari di interazione.

La comprensione dei moti locali, e quindi le proprietà locali, sono di interesse nella scelta del polimero ottimale per applicazioni pratiche prefissate, ma il punto di vista globale permette di superare i dettagli della struttura della catena e di individuare andamenti semplici ed universali, validi per ampie classi di polimeri (P.G. de Gennes, 1979).

## 1.2-POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI: GENERALITA' E TRANSIZIONI DI FASE

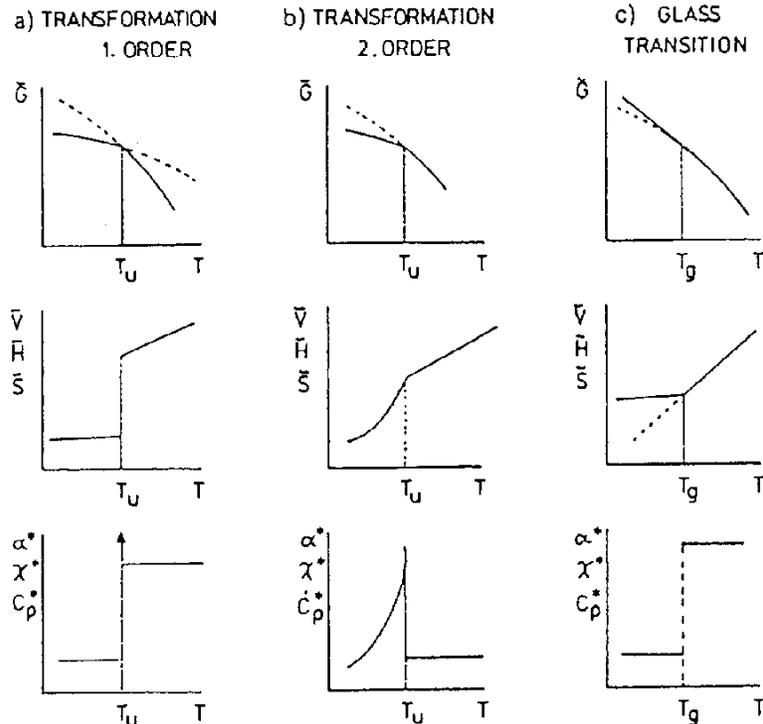
### Definizione e classificazione delle transizioni di fase

Lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema omogeneo, composto a livello microscopico da particelle mutualmente interagenti, è completamente determinato quando sono noti i valori assunti da due grandezze macroscopiche, per esempio il volume e la temperatura oppure il volume e la pressione. Tuttavia, a valori di coppie di variabili prefissati arbitrariamente, non corrisponde in generale lo stato di equilibrio termico di un sistema omogeneo: possono infatti esser presenti due o più parti uniformi in contatto caratterizzate da stati di equilibrio distinti. Queste parti omogenee coesistenti sono indicate comunemente come fasi del sistema e, da questo punto di vista, la definizione di fase è legata a criteri termodinamici di stabilità (L.Landau e E, Lifchitz, 1976).

La condizione di equilibrio tra fasi è individuata nella uguaglianza dei rispettivi potenziali termodinamici  $G(T,P)$ . Questa relazione individua nel piano TP curve di cui ogni punto rappresenta uno stato di equilibrio di coesistenza di due o più fasi; mentre i punti del piano che non giacciono sulle curve corrispondono a stati di equilibrio

omogenei del sistema. La variazione dello stato del sistema secondo una traiettoria nel piano TP che interseca la curva di equilibrio produce una transizione di fase. Ordinarie transizioni tra fasi si accompagnano ad assorbimento o cessione di calore (calore latente) e, conformemente alle condizioni di equilibrio, possono avvenire a temperatura o pressione costante. Note transizioni di fase sono la fusione di un solido o la condensazione di un gas.

In alcuni casi la curva di equilibrio delle fasi nel piano TP può interrompersi in un certo punto, detto punto critico, le cui coordinate sono indicate come temperatura critica  $T_{cr}$ , pressione critica  $P_{cr}$  e volume critico  $V_{cr}$ . In questo caso il concetto di fasi diverse perde di chiarezza poichè ogni volta che esiste un punto critico è possibile passare da una fase all'altra con continuità senza che il sistema si separi in due fasi differenti (H.E. Stanley, 1971). Queste osservazioni conducono (L.Landau e E. Lifchitz, 1976) ad una distinzione tra possibili tipi di fase. Alcune fasi differiscono fra loro solo quantitativamente per la presenza di interazioni più o meno forti tra gli elementi del sistema e ammettono l'esistenza di un punto critico. Ne sono un esempio la fase liquida e gassosa.



**Figura 1.7** Schema delle variazioni dei dati termodinamici per transizioni di fase del primo e del second'ordine e per la transizione vetrosa

Al contrario, non esiste un punto critico per fasi che differiscono qualitativamente per la presenza di diverse simmetrie interne, che non possono sparire progressivamente ma in modo discontinuo (L.Landau e E, Lifchitz, 1984). Di questa classe sono esempi le fasi liquida e cristallina. Per un punto di transizione di fase ordinaria le derivate prime del potenziale termodinamico  $G(T,P)$ , cioè le entropie  $S=-(G/T)_P$  ed i volumi specifici  $V=(G/P)_T$ , sono in generale diverse nelle due fasi, dando luogo quindi a discontinuità durante la trasformazione. Questa proprietà definisce una transizione di fase del prim'ordine. Tuttavia, in corrispondenza di punti critici, la transizione avviene senza discontinuità dell'entropia e del volume specifico ed in presenza di discontinuità delle derivate seconde dell'energia libera: ciò suggerisce un criterio generale di classificazione per le transizioni di ordine superiore: una transizione di fase di ordine n-mo è definita da una discontinuità, alla transizione, nella n-ma derivata del potenziale termodinamico rispetto alla temperatura T o alla pressione P (H.E. Stanley, 1971).

Tale schema di classificazione delle transizioni di fase è noto come criterio di Ehrenfest (P. Ehrenfest, 1953). La Figura 1.7 mostra l'andamento dei dati termodinamici per transizioni di fase del prim'ordine, del second'ordine e per la transizione vetrosa, tipica di sistemi che non cristallizzano.

#### Descrizione delle mesofasi (B. Wunderlich e J. Grebowicz, 1984)

I principali tipi di ordine mesomorfo sono classificati come

- 1) cristalli liquidi
- 2) cristalli plastici
- 3) cristalli condis

Il termine cristallo condis è una contrazione di cristallo conformazionalmente disordinato ed è stato coniato per indicare la mesofase più importante per macromolecole flessibili lineari.

Tale classificazione si basa sui diversi contributi entropici presenti nelle varie mesofasi. In un cristallo completamente ordinato, il processo di fusione (A. R. Ubbelohde, 1965) è caratterizzato da una variazione di entropia  $S_f$  che può essere approssimativamente separata in tre contributi: posizionale, orientazionale e conformazionale (B. Wunderlich, 1980)

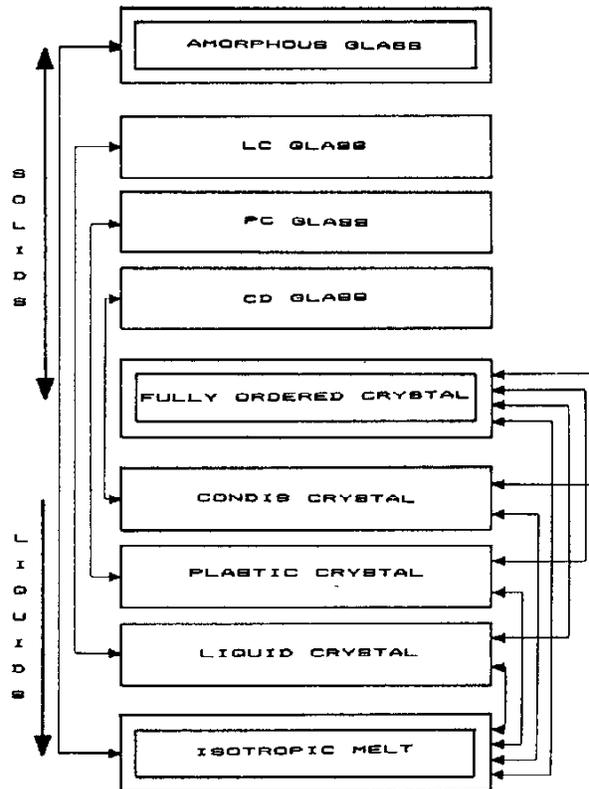
$$S_f = S_{\text{pos}} + S_{\text{or}} + S_{\text{conf}}$$

Per unità sferiche che alla fusione esibiscono solo disordine posizionale  $S_f$  è generalmente compresa tra 7 e 14 J/K mol indipendentemente dalla dimensione molecolare; per cristalli che fondono in piccole unità rigide non sferiche l'entropia di fusione  $S_f$ , di tipo posizionale e orientazionale, presenta contributi nell'intervallo 30-60 J/K mol. Infine, se una molecola alla fusione esibisce disordine conformazionale, l'ulteriore contributo a  $S_f$  dipende dal numero di legami intorno ai quali è possibile disordine conformazionale. Analisi dei dati sulla fusione di parecchie macromolecole hanno mostrato che  $S_{\text{conf}}$  vale circa 9.5 J/K mol per mole di legami utili.

D'altra parte nel processo di devitrificazione non si hanno discontinuità nell'entropia, ma nel calore specifico. Alla transizione vetro-liquido viene realizzato infatti un guadagno di mobilità molecolare o conformazionale. Per piccole unità  $C_p$  vale circa 11.3 J/K mol (B. Wunderlich, 1960), mentre per unità più grandi il contributo può essere due o tre volte maggiore (U. Gaur e B. Wunderlich, 1979).

Sulla base di questa descrizione molto semplificata dei processi di fusione e di transizione vetrosa, possono essere proposti sei principali tipi di mesofasi che sono mostrate e poste in relazione con gli stati limite in Figura 1.11.

- 1) I cristalli liquidi, il cui nome è determinato da proprietà di fluidità analoghe a quelle della fase liquida isotropa, mostrano ordine orientazionale a lungo raggio e disordine posizionale (A. Ciferri e al., 1983; P. G. deGennes, 1974).
- 2) Il successivo gruppo di materiali, noto come cristalli plastici a causa della facilità con cui possono essere deformati, presenta una mesofase dotata di disordine orientazionale ed ordine posizionale (G. W. Gray e P. A. Winsor, 1974; N. Sherwood, 1979).
- 3) I cristalli condici mantengono ordine posizionale ed orientazionale a lungo raggio, ma non conformazionale (H. Staudinger, 1950).



**Figura 1.11** Diagramma schematico della relazione tra le tre fasi limite (riquadro doppio) e le sei mesofasi. Le cinque fasi in alto sono solide, le quattro fasi in basso mostrano una mobilità crescente cioè un andamento di tipo liquido

Mentre tutte e tre le mesofasi hanno un certo grado di ordine a lungo raggio in comune con il cristallo, presentano anche un certo grado di moto non vibrazionale in comune con un liquido. Come conseguenza, tutte le mesofasi possono esibire, proprio come i liquidi, una transizione vetrosa se, raffreddando, è possibile evitare cristallizzazione a un ordine completo. Oltre al normale amorfo, a temperature inferiori alle rispettive transizioni vetrose, si possono quindi avere tre ulteriori mesofasi:

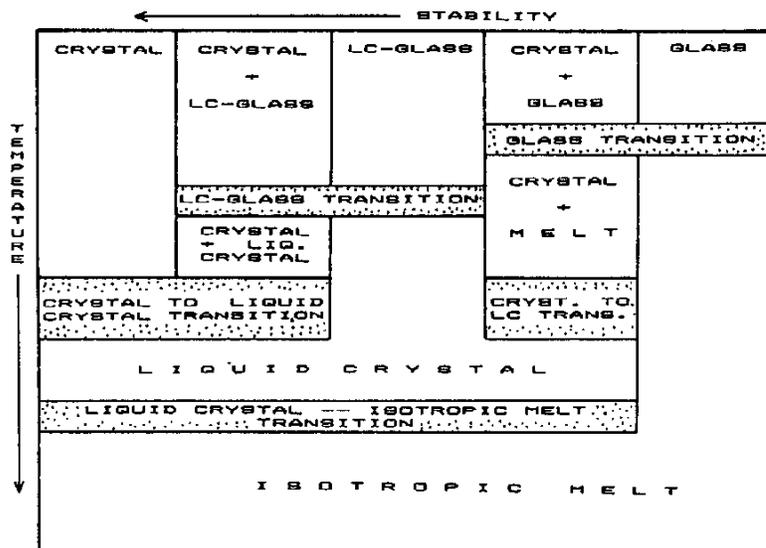
- 4) vetri posizionalmente disordinati (vetri L.C.)
- 5) vetri orientazionalmente disordinati (vetri P.C.)
- 6) vetri conformazionalmente disordinati (vetri C.D.)

Le principali transizioni tra le tre fasi limite e le sei principali mesofasi sono indicate con frecce in Figura 1.11.

Tuttavia, macromolecole lineari flessibili mostrano spesso una cristallizzazione solo parziale, con tipici gradi di cristallizzazione che variano dal 30 al 90% (B. Wunderlich 1973, 1976). Infatti polimeri sintetici possono cristallizzare solo se la struttura risultante dal processo di polimerizzazione permette agli scheletri polimerici di impacchettarsi in una configurazione parallela ordinata. Ciò è possibile solo in

presenza di una regolarità quasi completa sia chimica che stereo. Regolarità chimica esiste se, nella polimerizzazione, tutti i monomeri si attaccano ordinatamente in maniera testa-coda: addizioni testa-testa o coda-coda oppure presenza di diramazioni o catene laterali in polimeri altrimenti lineari costituiscono difetti nella configurazione dello scheletro polimerico. Se poi le macromolecole presentano gruppi laterali, la addizione testa-coda non è un requisito sufficiente per la cristallizzazione: il polimero deve essere stereoregolare. Infatti, se i gruppi laterali sono disposti a caso intorno alla direzione individuata dallo scheletro polimerico stesso, la cristallizzazione non può avvenire. In realtà nessun sistema polimerico, per un gran numero di motivi (B. Wunderlich 1973, 1976), è mai completamente cristallizzabile: tutt'al più si ottengono conglomerati di regioni cristalline ed amorfe.

I cristalli liquidi polimerici, uniche mesofasi che saranno considerate d'ora in poi, presentano cinque possibili fasi pure (cristallo completamente ordinato, vetro liquido cristallino, vetro amorfo, cristallo liquido e fuso isotropo) e quattro stati bifasici: cristallo completamente ordinato e vetro liquido cristallino, cristallo completamente ordinato e vetro amorfo, cristallo completamente ordinato e fuso isotropo ed infine cristallo completamente ordinato e cristallo liquido. Le correlazioni tra queste fasi sono mostrate in Figura 1.12.



**Figura 1.12** Diagramma schematico dei possibili stati di un polimero liquido cristallino. Soltanto il lato sinistro del diagramma corrisponde ad equilibrio. Spostandosi verso destra, gli stati diventano metastabili od instabili in maniera crescente, ma sono spesso presenti in macromolecole flessibili lineari

La stessa Figura 1.12 indica come la stabilità delle fasi aumenti per le varie combinazioni di fase passando dal vetro amorfo al cristallo completamente ordinato, in accordo con l'opinione comune che lo stato vetroso non sia mai lo stato più stabile per nessun tipo di materiale (D. Turnbull, 1964). Sebbene non esista una prova teorica rigorosa per questa affermazione, è tuttavia consistente con l'osservazione sperimentale che le temperature di transizione vetrosa sono sempre più basse della temperatura di cristallizzazione  $T_m$  (P. Chaudari e D. Turnbull, 1978).

Ogni transizione vetrosa esibisce andamenti delle variabili termodinamiche mostrati in Figura 1.7c). Dall'entità dell'incremento nella capacità termica alla transizione è possibile ottenere informazioni sull'ammontare di mobilità guadagnato; inoltre, in sistemi ben caratterizzati, la transizione vetrosa può essere utilizzata per determinare la frazione di cristallinità  $w^c$ :

$$c_p = (1 - w^c) c_p^0 + w^c c_p^c$$

dove  $c_p$  è il calore specifico misurato e  $c_p^0$  è l'incremento di calore specifico alla transizione vetrosa per il vetro amorfo o liquido cristallino.

La transizione da cristallo completamente ordinato a cristallo liquido è una transizione del prim'ordine i cui calori latenti di transizione sono generalmente solo leggermente più bassi di quelli di una fusione a liquido isotropo. I maggiori cambiamenti nelle interazioni avvengono quindi alla transizione di fusione (cristallo-cristallo liquido).

Per campioni parzialmente cristallini, il calore latente di fusione misurato  $H_m$  può fornire una stima della frazione di cristallinità  $w^c$

$$H_m = w^c H_m^0$$

se è noto il valore del calore latente di fusione  $H_m^0$  del campione completamente cristallino.

Oltre a diminuire il calore latente di fusione, una parziale cristallizzazione conduce generalmente all'abbassamento della temperatura di fusione  $T_m$ , che può variare da pochi Kelvin fino alla temperatura vetrosa, e ad un allargamento dell'intervallo di fusione. Le principali cause di queste variazioni sono individuate nella dimensione dei cristalliti ed nel grado di interconnessione tra le fasi (B. Wunderlich, 1980).

La transizione del cristallo liquido a fuso isotropo alla temperatura di isotropizzazione  $T_i$  è governata dall'entropia, è cioè una transizione di fase del prim'ordine. Sulla base dei valori delle entropie di fusione, potrebbero essere previsti contributi all'entropia

orientazionale almeno dell'ordine di 15-45 J/K mol. In realtà l'entropia di transizione è molto minore, indicando che l'ordine nel cristallo liquido è imperfetto.

Una descrizione più dettagliata delle fasi polimeriche liquido cristalline ed una breve rassegna sui fattori che influenzano la formazione di mesofasi in sistemi polimerici è fornita nel paragrafo successivo.

### 1.3-POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI

#### Introduzione e classificazione

L'attività di ricerca e l'interesse rivolto recentemente ai polimeri liquido cristallini sono legati alle particolari proprietà che tali materiali possono esibire come combinazione dell'andamento anisotropo proprio dei cristalli liquidi e delle proprietà specifiche del materiale macromolecolare.

La definizione di una fase liquido cristallina di molecole di basso peso molecolare (S. Chandrasekhar, 1977) e quella di un polimero liquido cristallino non sono tra loro differenti. In contrasto allo stato cristallino in cui i centri di gravità delle molecole esibiscono un ordine tridimensionale a lungo range e allo stato liquido in cui l'ordine a lungo range orientazionale e posizionale è completamente assente, lo stato liquido cristallino è caratterizzato da assenza di ordine posizionale a lungo range in almeno una dimensione: la mancanza di ordine posizionale a lungo range dà origine allo stato liquido, mentre il rimanente ordine orientazionale ed eventualmente posizionale è alla base delle proprietà anisotrope dello stato liquido cristallino.

	non anfifilica		
	anfifilica	cilindrica	discotica
unità monomerica			
polimero LC main chain			
polimero LC side chain			

**Figura 1.13** Classificazione di monomeri e polimeri liquido cristallini

Per cristalli liquidi di basso peso molecolare, la formazione di mesofasi di determinata organizzazione molecolare è collegata direttamente alla costituzione chimica delle molecole (G.W. Gray, 1976, 1979, 1982; G.W. Gray and P.A. Winsor, 1974). Seguendo la classificazione di Gray e Winsor (G.W. Gray and P.A. Winsor, 1974), possono essere distinti, come mostrato in Figura 1.13, due tipi di costituenti chimici:

1) Cristalli liquidi non anfifilici

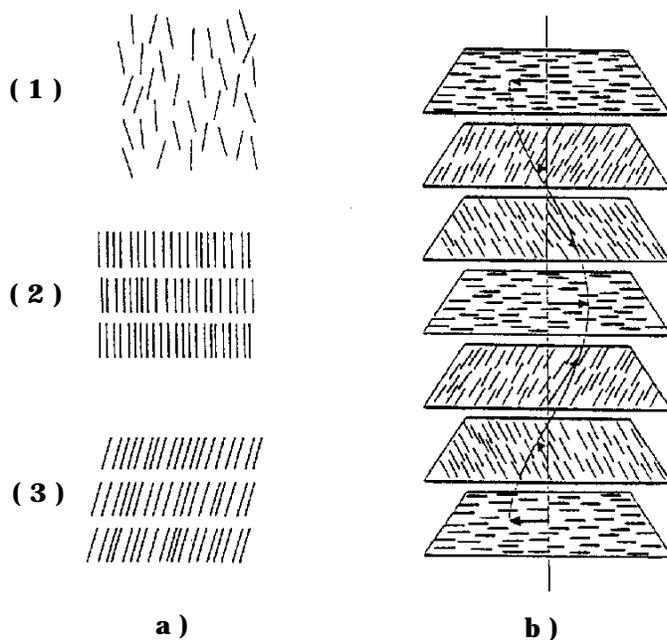
2) Cristalli liquidi anfifilici

Le molecole anfifiliche formano, in soluzioni organiche o acquose, aggregati micellari planari o cilindrici che possono esibire strutture liquido cristalline (P. Ekwall, 1975; S. Friberg e K. Larsson, 1976; R. G. Laughlin, 1978; L.J. Yu e A. Saupe, 1980) al di sopra di una concentrazione critica. Tali fasi sono chiamate liotropiche.

Le molecole non anfifiliche possono ulteriormente essere suddivise, in dipendenza della forma dell'unità mesogena, come a) cilindriche b) discotiche:

a) le prime presentano (S. Chandrasekhar, 1977) mesomorfismo di tipo smettico, dotato di ordine posizionale ed orientazionale, oppure colesterico e nematico, caratterizzati dal solo ordine orientazionale (Figura 1.14);

b) le seconde esibiscono (J. Billard, 1980) un ricco polimorfismo di ordine sia orientazionale che posizionale a lungo range.



**Figura 1.14** Rappresentazione schematizzata dell'ordine molecolare nelle mesofasi: a) nematico

Lo stato liquido cristallino di molecole non anfifiliche non richiede la presenza di solvente e si manifesta nello stato fuso al variare della temperatura: tali sistemi sono quindi detti termotropici.

La formazione di un polimero liquido cristallino è legata all'idea di unire molecole mesogene in una macromolecola attraverso adeguate reazioni chimiche. Tuttavia, in contrasto al caso di cristalli liquidi di basso peso molecolare in cui l'ordine a lungo raggio è correlato alla singola molecola, nel caso di cristalli liquidi polimerici l'ordine può essere associato o all'intera macromolecola o all'unità mesogena della macromolecola, in dipendenza della costituzione chimica del polimero liquido cristallino stesso. Infatti esistono due diverse possibilità di realizzare una macromolecola contenente unità mesogene:

1) Polimeri liquido cristallini main chain: le unità mesogene sono legate in maniera testa-coda a formare la catena principale della macromolecola

2) Polimeri liquido cristallini side chain: le unità mesogene sono legate in maniera testa-testa ad uno scheletro polimerico; in questo caso i gruppi mesogeni sono posti in catene laterali della macromolecola

In base alla classificazione dei cristalli liquidi convenzionali e al ruolo del gruppo mesogeno nella macromolecola, sono possibili sei differenti sistemi liquido cristallini polimerici come mostrato in Figura 1.13. Tuttavia, una importante ed ulteriore classificazione si basa sulla struttura della catena principale polimerica che può essere, come già visto nel paragrafo 1.1

1) lineare

2) ramificata

3) reticolata

E' quindi realizzabile una gran varietà di sistemi le cui proprietà specifiche sono legate alla struttura dello scheletro polimerico stesso.

Nel seguito saranno considerati solo polimeri liquido cristallini lineari termotropici cilindrici di tipo main e side chain.

### Direttore, parametri d'ordine

Le proprietà orientazionali dei cristalli liquidi sono descritte da un campo vettoriale, il direttore, e da un insieme di parametri d'ordine.

Il direttore è un versore, definito in ogni punto del campione, che fornisce la direzione dell'orientazione preferenziale locale; si assume che vari lentamente e con continuità

da un punto ad un altro tranne che in certe regioni del campione, dette disclinazioni, in cui l'orientazione cambia repentinamente (S. Chandrasekhar, 1977; A. Saupe, 1973). Quello di direttore è un concetto macroscopico, sebbene ne possa essere fornita una definizione statistica molecolare. In termini dell'energia di deformazione del campo del direttore è stata sviluppata la teoria del continuo (S. Chandrasekhar, 1977) che descrive l'andamento dello stato nematico in presenza di perturbazioni esterne, per esempio campi elettrici o magnetici. Tuttavia, la teoria del continuo non fornisce informazioni dirette sulle caratteristiche dello stato liquido cristallino a livello molecolare.

Da quest'ultimo punto di vista è utile introdurre un set di parametri d'ordine orientazionali che descrivono il grado di allineamento delle molecole rispetto al direttore. Generalmente si assume che il parametro d'ordine orientazionale di un cristallo liquido uniassiale è la media di ensemble del secondo polinomio di Legendre  $\langle P_2 \rangle = \langle (3\cos^2 \theta - 1)/2 \rangle$  dove  $\theta$  è l'angolo tra l'asse di simmetria della molecola e quello della mesofase: questa scelta verifica le condizioni al limite, cioè  $\langle P_2 \rangle = 0$  per un sistema isotropo e  $\langle P_2 \rangle = 1$  nel caso di allineamento perfetto.