

Università degli Studi di Pisa
Corso di Laurea in Fisica
Anno Accademico 2001/2002

Esperienza libera di Laboratorio di Fisica III
Svolta presso il Laboratorio di Termodinamica e Caratterizzazione dei Materiali (T -Lab)
Istituto per i Processi Chimico-Fisici del CNR
Area della Ricerca di Pisa
sotto la guida del Dott. Elpidio Tombari

Titolo:

**Rilassamento di entalpia e capacità termica complessa
di un polimero allo stato vetroso studiati
con calorimetria a scansione e a modulazione di temperatura**

Studente: Lorenzo Pardini

Indice

Indice.....pag.

I

1. Introduzione allo stato vetroso.....pag. 3
2. Rilassamento dell'entalpia e capacità termica complessa.....pag. 5
3. Funzionamento del MASC e principi di misura.....pag. 8
 - 3.1 Apparato sperimentale.....pag. 8
 - 3.2 Principi di misura.....pag. 11
4. Discussione dei dati sperimentali.....pag. 13

1. Introduzione allo stato vetroso

L'usuale classificazione della materia condensata in stato gassoso, liquido e cristallino non include lo stato vetroso. Tuttavia esso negli ultimi decenni ha suscitato sempre maggiore interesse e l'interpretazione dei fenomeni che partecipano alla transizione vetrosa costituisce uno dei più importanti campi di indagine della moderna fisica dello stato condensato.

Quando un materiale, un liquido semplice o un polimero, viene raffreddato la mobilità delle molecole che lo costituiscono diminuisce e i tempi con cui il sistema è in grado di rispondere alle sollecitazioni esterne e di riportarsi all'equilibrio aumentano di vari ordini di grandezza. Se il raffreddamento avviene ad una velocità sufficientemente elevata per quasi tutti i materiali si può evitare la cristallizzazione e si possono raggiungere temperature sufficientemente basse al punto che i moti molecolari di rotazione e di traslazione vengano congelati in uno stato amorfo di non equilibrio: il sistema è diventato un vetro. Questo stato dipende dalle condizioni in cui è avvenuto il raffreddamento.

Il vetro è quindi uno stato di solido amorfo che presenta il disordine microscopico caratteristico di un liquido, ma, a differenza di questo, non presenta alcun flusso viscoso (almeno nelle usuali finestre temporali di misura).

La transizione vetrosa, cioè il passaggio dalla fase liquida di un sistema (stato di equilibrio termodinamico) alla fase vetrosa (stato di non equilibrio), non è una transizione di fase termodinamica. Essa avviene ad una temperatura (T_g) che dipende dalla grandezza misurata (volume, entalpia, viscosità, polarizzabilità elettronica) nell'indagine sperimentale e soprattutto dalle condizioni sperimentali (ad esempio dalla velocità di raffreddamento). Per questo motivo si parla piuttosto di transizione cinetica e non termodinamica.

Una tecnica molto utilizzata nello studio della transizione vetrosa è la calorimetria differenziale a scansione di temperatura (DSC). Con questa tecnica si osserva il passaggio dallo stato di equilibrio a quello di non equilibrio misurando l'entalpia del sistema al variare della temperatura. Per mettere in

evidenza la natura cinetica della transizione vengono fatti studi in raffreddamento e in riscaldamento a varie velocità di scansione di temperatura.

La DSC è un potente strumento nella comprensione delle proprietà termodinamiche dei materiali, tuttavia non dà informazioni dirette sulla dinamica del sistema e non permette quindi di studiare in dettaglio l'aspetto forse più interessante della transizione vetrosa, cioè il rallentamento dei tempi caratteristici del sistema.

Per tale motivo negli ultimi anni si sono sviluppate tecniche di spettrometria calorimetrica che permettono uno studio simultaneo delle proprietà termodinamiche, legate all'entalpia di equilibrio in funzione della temperatura, e delle proprietà dinamiche legate ai tempi caratteristici con i quali il sistema raggiunge l'equilibrio dopo essere stato sottoposto a variazioni di temperatura o di energia.

Per tale motivo nel capitolo 2 verranno introdotti i concetti di rilassamento dell'entalpia e di capacità termica complessa. Nel capitolo 3 verrà descritto il funzionamento dell'apparato sperimentale utilizzato per calorimetria a scansione e modulazione di temperatura. Nel capitolo 4 verranno presentati e discussi i risultati ottenuti.

2. Rilassamento dell'entalpia e capacità termica complessa

Per sistemi studiati in regime di risposta lineare, l'evoluzione dell'entalpia H in funzione del tempo indotta da variazioni di temperatura T è descritta dall'integrale di convoluzione attraverso la funzione di autocorrelazione ϕ_R :

$$\partial H(t) = \int_{-\infty}^t -\frac{\partial \phi_R}{\partial t}(t-t') \partial T dt' \quad (1)$$

Facendo la trasformata di Fourier di questa equazione e ricordando la relazione della capacità termica C_p con l'entalpia è $C_p = \frac{dH}{dT}$ si può scrivere l'equazione

$$C^*(\omega, T) = C_\infty(T) + (C_0(T) - C_\infty(T)) \int_0^\infty -\exp(-i\omega t) \cdot \left(\frac{\partial \phi_R}{\partial t} \right)_T dt \quad (2)$$

dove $C^*(\omega, T)$ è la capacità termica complessa dipendente dalla frequenza di modulazione della temperatura, $C_0(T)$ è la capacità termica all'equilibrio (contiene tutti i contributi energetici dei moti possibili nel materiale), mentre $C_\infty(T)$ è la capacità termica dello stato vetroso (contributo dei moti vibrazionali, anarmonici, etc.).

Normalizzando la $C^*(\omega, T)$ rispetto ai termini che non dipendono dalla frequenza si può definire la quantità $C_{norm}^*(\omega, \tau_c(T))$ detta funzione di rilassamento calorimetrico:

$$C_{norm}^*(\omega, \tau_c(T)) = \int_{-\infty}^\infty -\exp(-i\omega t) \cdot \left(\frac{\partial \phi_R}{\partial t} \right)_T dt \quad (3)$$

dove $\tau_c(T)$ è il tempo caratteristico associato alla definizione della funzione di rilassamento. Pertanto:

$$C^*(\omega, T) = C_\infty(T) + (C_0(T) - C_\infty(T)) \cdot [C_{norm}^*(\omega, \tau_c(T))] \quad (4)$$

Il primo modello teorico per l'interpretazione della funzione di rilassamento è stato elaborato da Debye. Esso si basa sull'idea di un sistema ideale in cui tutti i moti avvengono con lo stesso tempo caratteristico $\tau_c(T)$. In queste condizioni la funzione di rilassamento è un esponenziale:

$$\phi_R = \exp\left(-\frac{t}{\tau_c(T)}\right) \quad (5)$$

Sostituendola in (3) si ricava:

$$C^*(\omega, T) = C_\infty(T) + \frac{(C_0(T) - C_\infty(T))}{1 + j\omega\tau_c(T)} \quad (6)$$

Da cui:

$$C'(\omega, T) = C_\infty(T) + \frac{(C_0(T) - C_\infty(T))}{1 + \omega^2(\tau_c(T))^2} \quad (7)$$

$$C''(\omega, T) = (C_0(T) - C_\infty(T)) \frac{\omega\tau_c}{1 + \omega^2(\tau_c(T))^2} \quad (8)$$

Gli andamenti di $C'(\omega, T)$ e $C''(\omega, T)$ per una particolare scelta di $C_0(T)$, $C_\infty(T)$ e $\tau_c(T)$ sono riportati in funzione della temperatura a frequenza fissa nel seguente grafico.

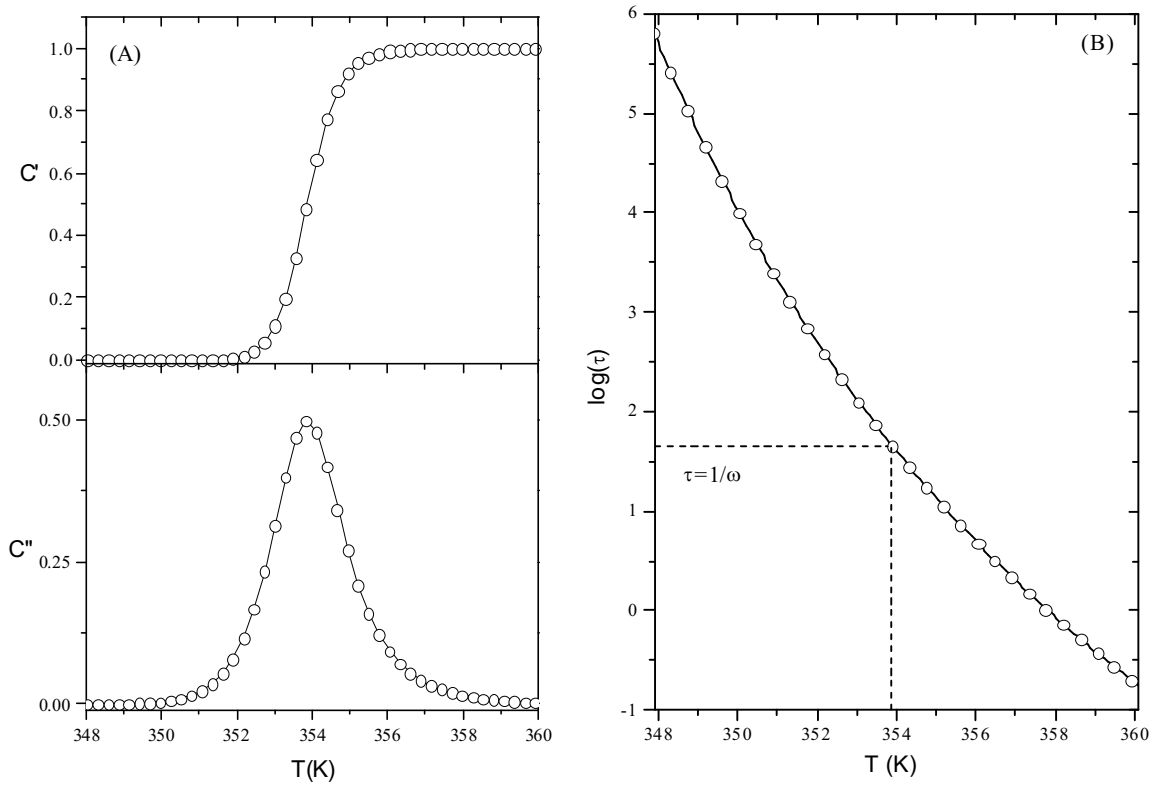


Figura 1. (A) Andamento di $C'(\omega, T)$ e $C''(\omega, T)$ in funzione della temperatura previsto dal modello di Debye alla frequenza di 3.3 mHz al variare di $\tau_c(T)$ secondo il grafico riportato in figura (B) dove la temperatura per cui $\omega\tau_c=1$ identifica la posizione del massimo in C''

Sperimentalmente si osserva tuttavia che la maggior parte dei sistemi reali rilassano con un andamento non Debye: infatti spesso i rilassamenti misurati appaiono più allargati e asimmetrici. Una migliore descrizione dei dati sperimentali si ottiene invece con la seguente equazione empirica che prende il nome di Havriliak-Negami (HN):

$$C^*(\omega, T) = C_\infty(T) + \frac{(C_0(T) - C_\infty(T))}{(1 + (j\omega\tau_c(T))^a)^b} \quad (9)$$

La Havriliak-Negami differisce dalla equazione di Debye per la presenza dei parametri a e b , detti parametri di forma. Essa è una equazione fenomenologica di cui tuttavia si può tentare una spiegazione teorica ipotizzando una distribuzione dei tempi di rilassamento $w(\tau(T))$ dovuta al fatto che esistono dei moti all'interno del sistema che avvengono con tempi diversi:

$$\phi_R(T, t) = \int_0^\infty w(\tau(T)) \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) d\tau \quad (10)$$

A questo punto, determinata la forma della distribuzione dei tempi di rilassamento, rimane da determinare quale sia l'andamento del tempo caratteristico associato alla distribuzione al variare della temperatura. Il modello più semplice è quello di un processo di transizione tra due stati del sistema separati da un'energia ΔE , detta energia di attivazione. La corrispondente equazione per $\tau_c(T)$ va sotto il nome di legge di Arrhenius:

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \quad (11)$$

con

K_B =costante di Boltzman dei gas reali

T =temperatura

$$\tau_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \tau_c(T)$$

Tuttavia anche l'equazione (11) descrive gli andamenti sperimentali solo in pochi casi e comunque in limitati intervalli di temperatura: infatti l'equazione non può descrivere quanto succede al sistema man mano che la sua temperatura diminuisce fino ad arrivare alla T_g dove una variazione di pochi gradi corrisponde ad una variazione in termini di tempi caratteristici di molti ordini di grandezza.

L'equazione empirica che meglio descrive l'andamento dei $\tau_c(T)$ nei pressi della transizione vetrosa è la Vogel-Fulcher-Tammann

$$\tau_c(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (12)$$

dove $\tau_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \tau_c(T)$, T_0 è la temperatura (minore di T_g) alla quale i tempi divergono e B è detto parametro di forza.

3. Funzionamento del MASC e principi di misura

3.1 Apparato sperimentale

Il calorimetro MASC, Modulated Adiabatic Scanning Calorimeter, è uno strumento interamente costruito nei laboratori dell'IPCF del CNR di Pisa. Esso permette di misurare simultaneamente la capacità termica complessa C^* e la variazione di entalpia ΔH di materiali nei quali avvengono delle trasformazioni chimico-fisiche.

MASC può operare sia in condizioni adiabatiche (in questo caso la capacità termica è $C_p = Q_0 / \Delta T$ dove Q_0 è il calore fornito e ΔT è l'incremento di temperatura misurato), sia in scansione di temperatura a cui può essere aggiunta una modulazione ($T(t) = T_1 + \beta t + T_m \cos(\omega t)$, dove T_m e ω sono l'ampiezza e la frequenza di modulazione, β è la velocità media di scansione; in questo caso la

capacità termica in scansione $C_{p,scan}$ e la capacità termica complessa C^* si ricavano da relazioni che saranno descritte nel seguito).

Nel caso dei nostri esperimenti il calorimetro è stato usato nella condizione a scansione e/o modulazione di temperatura.

L'intervallo di temperatura accessibile al calorimetro si estende da 238K a 473K, mentre le frequenze di modulazione della temperatura sono comprese tra 1 e 10 mHz.

In figura 2 è mostrata schematicamente una sezione verticale del MASC: la testa calorimetrica ha simmetria cilindrica ed è costituita dalla cella di misura (in acciaio di lunghezza $l=100\text{mm}$ e diametro esterno $d=5.6\text{ mm}$) e da uno schermo termico attivo (in acciaio di lunghezza $l=120\text{mm}$ e diametro esterno $d=14\text{ mm}$).

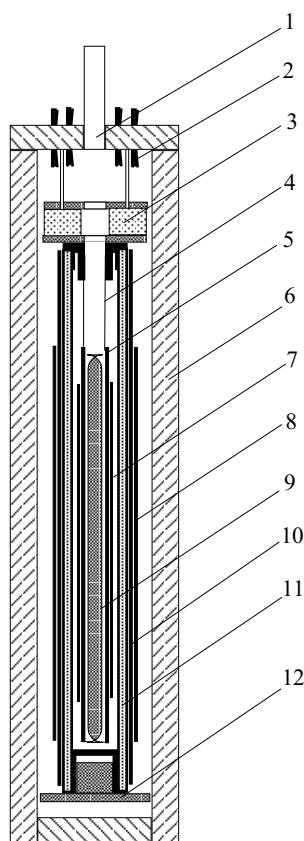


Figura 2. Schema del calorimetro MASC: 1-tubo di acciaio per inserimento campione, 2-conessioni elettriche, 3-isolante termico, 4-cella campione, 5-riscaldatore di cella, 6-bagno termico, 7- sensore di temperatura della cella, 8- sensore di temperatura di schermo termico, 9- capillare di vetro portacampione, 10 riscaldatore schermo termico, 11- schermo termico, 12- isolante termico

La testa è posizionata all'interno di un blocco di alluminio, immerso a sua volta in un bagno termico.

Una coppia di avvolgimenti (rispettivamente sensore di temperatura e riscaldatore) realizzati con leghe opportune rivestono sia lo schermo che la cella per tutta la loro lunghezza. Il sensore è fatto di una lega termoresistiva e dal valore della resistenza totale si ricava (previa taratura) la temperatura media della superficie ricoperta, il riscaldatore viene utilizzato per fornire i flussi di calore necessari a produrre i profili di temperatura programmati. Il raffreddamento è ottenuto mantenendo un gradiente fisso fra cella e schermo ($T_s = T_c - 2K$ dove T_s =temperatura dello schermo e T_c =temperatura della cella). Lo schermo attivo utilizzato per seguire a distanza fissa la temperatura della cella, riduce notevolmente i gradienti di temperatura nella direzione longitudinale della cella che altrimenti si hanno quando l'esperimento è lontano dalla temperatura del bagno termico. Pertanto, nonostante il sensore della cella misuri una temperatura media, essa risulta praticamente equivalente alla temperatura di tutto il campione. Così facendo è possibile imporre alla cella e quindi al campione il profilo di temperatura desiderato e misurare la quantità di energia assorbita e rilasciata dal campione.

Per misurare le resistenze dei sensori si usano due multimetri mentre le correnti inviate ai riscaldatori sono erogate da alimentatori programmabili. Tutte le strumentazioni sono controllate da un PC attraverso un software scritto in Labview. Lo stesso software registra i dati durante la misura.

Il portacampione è un capillare di pyrex, di diametro interno 1.6 mm, che viene saldato alla fiamma dopo essere stato riempito.

3.2 Principi di misura

Durante i nostri esperimenti il MASC è utilizzato in scansione di temperatura e in scansione modulata di temperatura.

Nel primo caso il MASC è programmato per misurare la potenza necessaria per imporre alla cella un profilo di temperatura di tipo $T(t) = T_0 + \beta t$, dove T_0 è la temperatura iniziale e β è la velocità media di scansione. In tal caso l'equazione del flusso di calore alla cella è:

$$P - P_{loss} = \frac{dH}{dt} + C_0 \frac{dT}{dt} \quad (13)$$

dove P_{loss} corrisponde al flusso di calore dalla cella verso lo schermo ed il bagno termico, P è la potenza fornita alla cella, $\frac{dH}{dt}$ è la variazione di entalpia sul campione, C_0 è la capacità termica della cella vuota. Se si esegue una misura della cella vuota l'equazione (13) si riduce a

$$P_0 - P_{loss} = C_0 \frac{dT}{dt} \quad (14)$$

Per sottrazione dell'equazione (14) dall'equazione (13) e notando che P_{loss} non dipende dal campione ma solo dal profilo di temperatura imposto alla cella si ricava:

$$P - P_0 = \frac{dH}{dt} \quad (15)$$

Inoltre osservando che

$$P - P_0 = \frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} \frac{dT}{dt} = C_{p,scan} \cdot \beta \quad (16)$$

si ricava in questo caso

$$C_{p,scan} = \frac{(P - P_0)}{\beta} \quad (17)$$

Se al profilo di temperatura si somma una modulazione, cioè è di tipo

$$T(t) = T_0 + \beta t + T_m \cos(\omega t) \quad (18)$$

dove T_m e ω sono l'ampiezza e la frequenza di modulazione, la misura fornisce l'informazione ulteriore sul $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$, cioè sulla risposta in frequenza della capacità termica. Infatti, assumendo una risposta lineare per il sistema, si può supporre che anche l'entalpia H oscilli con la stessa frequenza ω della temperatura, ma che sia sfasata rispetto a quest'ultima di una certa quantità φ :

$$\Delta H(\omega) = H_m \cos(\omega t + \varphi) \quad (19)$$

Definendo

$$C' = \frac{H_m}{T_m} \cos \varphi \quad (20)$$

$$C'' = \frac{H_m}{T_m} \sin \varphi \quad (21)$$

$\Delta H(\omega)$ può essere riscritta:

$$\Delta H(\omega) = C'T_m \cos \omega t - C''T_m \sin \omega t \quad (22)$$

derivando rispetto al tempo entrambi i membri di quest'ultima equazione si ricava:

$$\frac{dH}{dt} = -\omega T_m (C' \sin \omega t + C'' \cos \omega t) = (P' - P_0') \cos \omega t + (P'' - P_0'') \sin \omega t \quad (23)$$

dove P' e P'' , P_0' e P_0'' sono le componenti della potenza fornita alla cella in fase e in opposizione di fase alla modulazione di temperatura, rispettivamente con il campione e senza campione. Queste grandezze sperimentali si ricavano dal profilo $P(t)$ mediante l'analisi in termini di trasformata di Fourier.

Dall'equazione (23) si ricavano le relazioni per C' e C''

$$C' = -\frac{(P'' - P_0'')}{\omega T_m} \quad (24)$$

$$C'' = -\frac{(P' - P_0')}{\omega T_m} \quad (25)$$

4. Discussione dei dati sperimentali

L'esperimento è stato condotto su un campione sottoraffreddato del peso di 0.1743 g di PVC (Poli-Vinil-Cloruro), un polimero commerciale con una temperatura di fusione intorno a 473 K. Per evitare la presenza di eventuali residui di cristallizzazione esso è stato preventivamente scaldato ad una temperatura di 493.15K e poi raffreddato velocemente fino a 378.15 K.

In figura 3A è riportato l'andamento in temperatura del calore specifico ottenuto raffreddando da 378.15 K a 338.15 K con una velocità di 1 K/min e successivamente riscaldando fino a 378.15 K con la stessa velocità dopo aver lasciato il campione a 338.15 K per 1 ora (tale tempo di attesa viene chiamato tempo di "annealing"). E' riportata graficamente anche la temperatura di transizione vetrosa $T_g=352.6$ K, che è stata ricavata come la temperatura a cui il calore specifico ha il suo punto di flesso.

E' evidente che i profili del calore specifico sono diversi durante il raffreddamento e il riscaldamento: ciò avviene perché, raffreddando, la mobilità delle molecole diminuisce a tal punto che esse non hanno il tempo, a seguito della diminuzione della temperatura, di rilassare completamente, per cui vengono come "congelate" in uno stato di non equilibrio, e con esse la loro entalpia configurazionale H_{conf} . Quest'ultima rappresenta il contributo energetico associato ai moti roto-traslazionali che permettono al materiale di esplorare lo stato di minima energia al variare della temperatura. L'andamento in temperatura di H_{conf} , riportato in figura (3B), è stato ricavato integrando il $C_{p,scan}(T) - C_{\infty}(T)$. Durante il tempo di annealing il

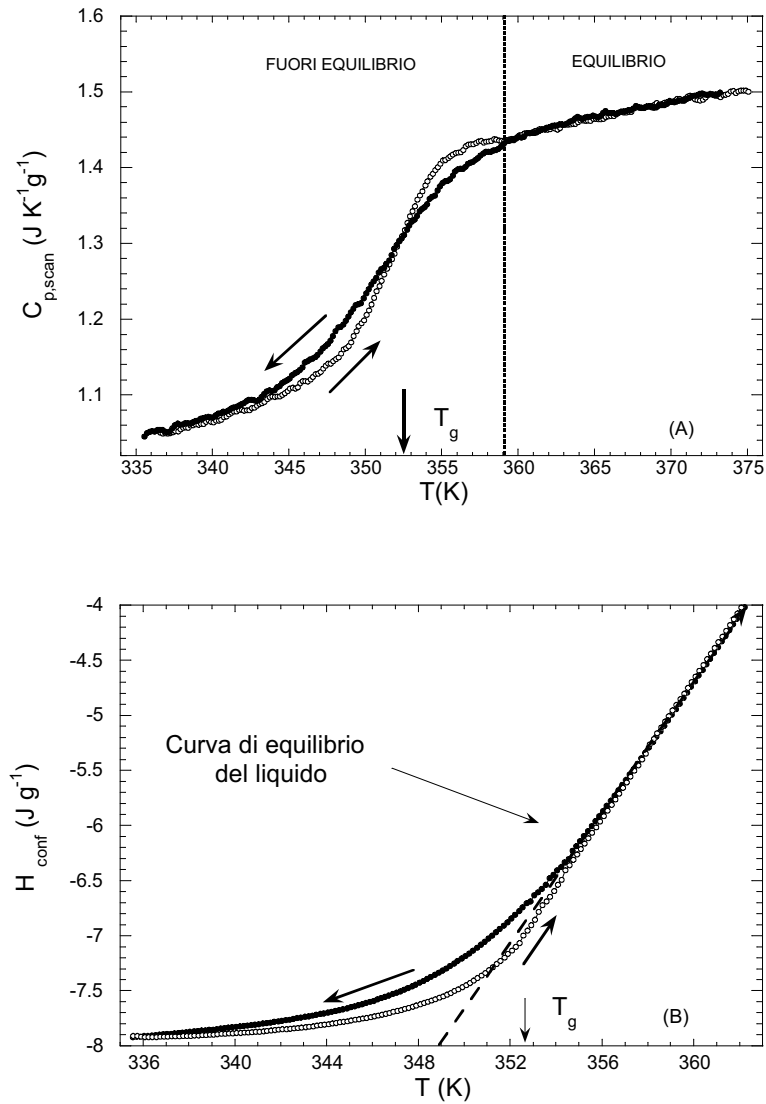


Figura 3. (A) $C_{p,scan}$ in funzione della temperatura ottenuti in raffreddamento e riscaldamento con una velocità di 1K/min. (B) Entalpia configurazionale in funzione della temperatura. Tale curva è ottenuta dall'integrale di $(C_{p,scan} - C_{\infty})$.

sistema, che è in uno stato di fuori equilibrio creato per raffreddamento, comincia a rilassare, cedendo energia e tendendo verso lo stato di equilibrio. Durante il riscaldamento il cammino energetico seguito dal sistema è diverso poiché all'inizio solo i moti vibrazionali e anarmonici sono in grado di assorbire energia all'aumentare della temperatura. Solo quando la temperatura ha superato T_g e il materiale ha recuperato mobilità anche i gradi configurazionali immagazzinano energia all'aumentare della temperatura e di conseguenza il

calore specifico torna a salire ai valori del calore specifico di equilibrio del liquido.

Dai grafici notiamo che il calore specifico dello stato vetroso è minore di quello dello stato liquido. Questa osservazione conferma che il calore specifico di uno stato di non equilibrio (vetro) è minore di quello di uno stato di equilibrio. Ciò si traduce in una diversa pendenza della curva dell'entalpia per temperature minori di T_g .

Inoltre nell'intervallo di temperatura che va da 351K a 358K la curva del riscaldamento dell'entalpia scende al di sotto della curva di equilibrio del liquido per poi riallinearsi a questa quando il sistema raggiunge lo stato liquido.

In corrispondenza di questo intervallo, quindi, il calore specifico presenta un picco che può essere interpretato come un aumento nella velocità di recupero dell'entalpia precedentemente rilasciata dal sistema.

Questo effetto avrebbe potuto essere accentuato effettuando un annealing più lungo alle temperature inferiori a T_g .

Inoltre, come era da attendersi, la transizione non è avvenuta ad una temperatura precisa, bensì in un intervallo di temperatura. Questo perché i moti molecolari del liquido non avvengono con un singolo tempo ma con una distribuzione di tempi.

Al fine di caratterizzare in maniera approfondita la dinamica di rilassamento in funzione della temperatura lo stesso campione è stato studiato con un esperimento di calorimetria modulata.

Una modulazione di temperatura di ampiezza $\Delta T_m = 0.5K$ e periodo $p = 300$ s è stata sovrapposta al seguente profilo di temperatura: isoterma di un'ora a 368.15K; raffreddamento da 368.15K a 338.15K ad una velocità di scansione

$\beta = -\frac{1}{80} \frac{K}{\text{min}}$; annealing di un'ora a 338.15K; riscaldamento da 338.15K a

368.15K a $\beta = \frac{1}{80} \frac{K}{\text{min}}$.

Analizzando i dati in potenza sono stati ricavati i dati di C' e C'' riportati in figura 4 al variare della temperatura.

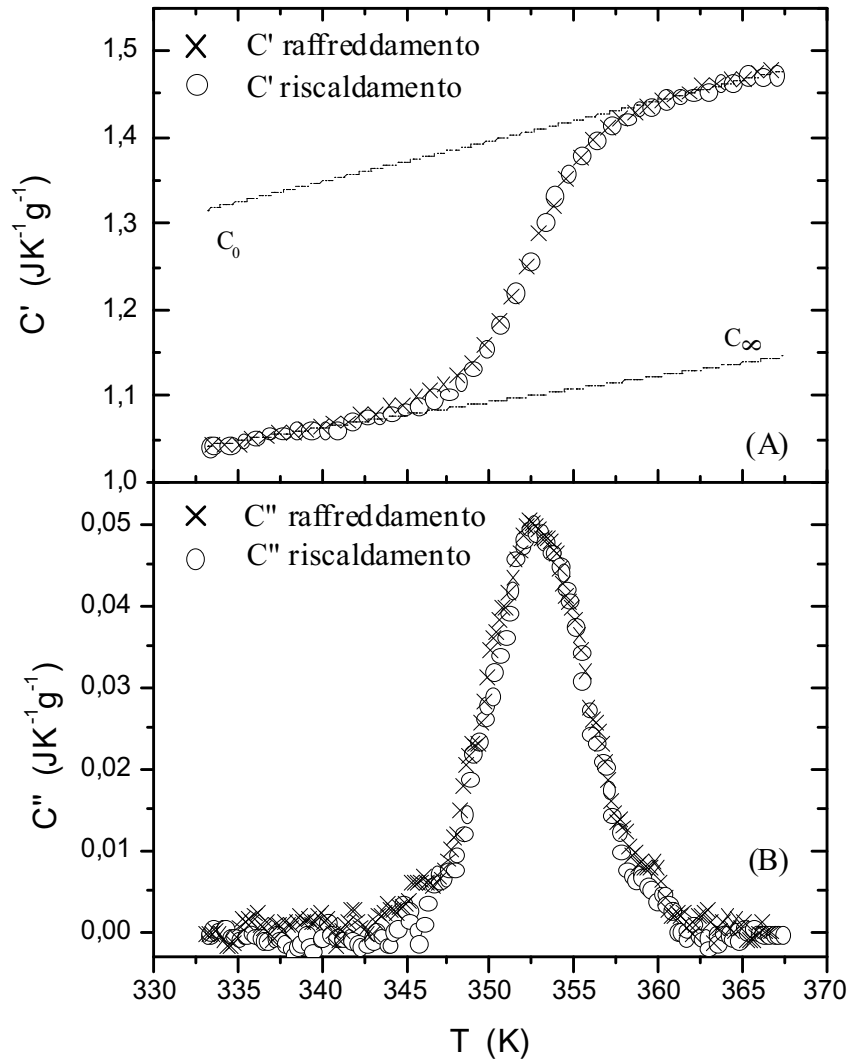


Figura 4. C' e C'' in funzione della temperatura misurati durante il raffreddamento e il riscaldamento con una modulazione di temperatura sovrapposta.

In figura 4A sono riportati gli andamenti del calore specifico nello stato liquido (C_0) e nello stato vetroso (C_∞) che sono stati ricavati con un fit lineare sui dati al di fuori della transizione. Le equazioni delle due rette sono le seguenti:

$$C_0(\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}) = -0.249487 + 0.0047 \cdot T \quad (26)$$

$$C_\infty(\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}) = 0.04342 + 0.0030 \cdot T \quad (27)$$

Il C'' ha valore diverso da zero solamente nello stesso intervallo di temperatura in cui era stata osservata la transizione vetrosa con l'esperimento in scansione. Il C' invece subisce un cambio di ampiezza graduale analogamente al $C_{p,\text{scan}}$ passando dal valore $C_0(T)$ dello stato liquido al valore $C_\infty(T)$ dello stato vetroso. C'è da notare inoltre che le misure in riscaldamento e raffreddamento sono pressoché uguali. Questo risultato è in accordo con le condizioni sperimentali utilizzate. Infatti è stata scelta una velocità di scansione molto bassa (1/80 K/min) rispetto al periodo di modulazione per mantenere il campione quasi equilibrato in tutta la zona di temperatura in cui i tempi di rilassamento sono paragonabili a quelli della modulazione, cioè laddove il C'' è diverso da zero e il C' mostra la dispersione.

Avendo estrapolato gli andamenti di $C_0(T)$ e di $C_\infty(T)$ con le equazioni (26) e (27) le quantità C' e C'' sono state normalizzate secondo le seguenti equazioni dedotte dalla (4):

$$C'_{\text{norm}} = C'_{\text{norm}}(\omega, \tau_c(T)) = \frac{C'(\omega, T) - C_\infty}{C_0 - C_\infty} \quad (28)$$

$$C''_{\text{norm}} = C''_{\text{norm}}(\omega, \tau_c(T)) = \frac{C''(\omega, T)}{C_0 - C_\infty} \quad (29)$$

La normalizzazione viene effettuata per escludere la dipendenza esplicita del C' e C'' dalla temperatura e per limitarla quindi alla sola frequenza di modulazione ω e al tempo di rilassamento $\tau_c(T)$. I risultati relativi alla misura in riscaldamento sono riportati nel grafico di figura 5 (Cole -Cole Plot). Questa rappresentazione è molto utilizzata per ricavare i tempi caratteristici $\tau_c(T)$ anche dai dati a frequenza fissa.

In figura 5 sono riportati anche i dati teorici previsti dalla funzione di rilassamento di tipo HN (vedi equaz. 9) con i seguenti parametri descrittivi la distribuzione dei tempi di rilassamento: $a=0.526$ e $b=0.485$

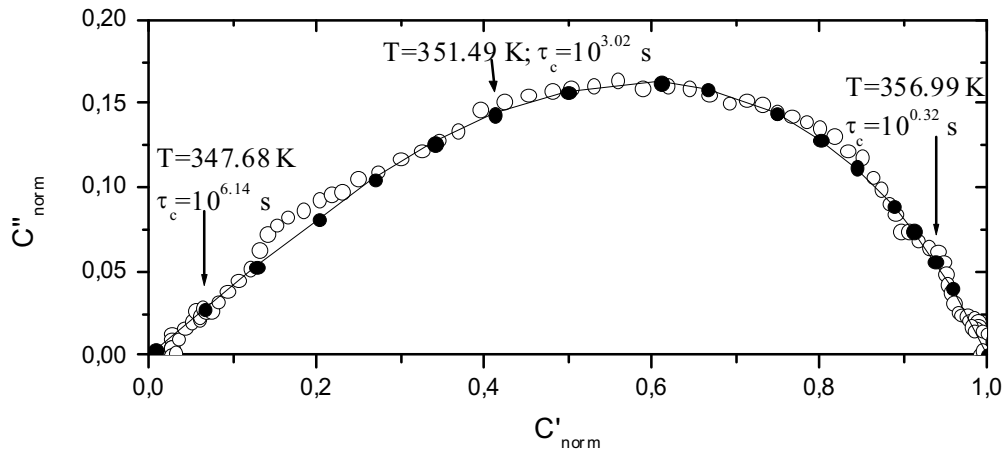


Figura 5. Cole-Cole Plot di $C''_{norm}(T)$ in funzione di $C'_{norm}(T)$ misurati in riscaldamento. I punti pieni uniti dalla linea continua rappresentano l'andamento teorico calcolato con la funzione HN con i parametri: $a=0.526$; $b=0.485$. Alcuni valori dei tempi caratteristici sono riportati insieme al valore della temperatura corrispondente.

Il buon accordo fra i dati sperimentali e il modello teorico permette di assegnare un tempo caratteristico $\tau_c(T)$ ad ogni coppia di dati $C'_{norm}(T)$ e $C''_{norm}(T)$.

I tempi di rilassamento così ricavati sono riportati in figura 6 insieme a quelli ottenuti nelle misure in raffreddamento. Dai risultati si osserva che i tempi di rilassamento sopra T_g non dipendono dalla storia termica. Al contrario quelli sotto T_g evolvono verso valori maggiori all'aumentare del tempo di permanenza nello stato vetroso. A parità di temperatura i tempi di rilassamento durante il raffreddamento sono minori di quelli in riscaldamento.

Infine, per verificare che l'andamento in temperatura dei tempi di rilassamento è ben descritto dalla VFT (12), riscriviamo anzitutto quest'ultima nella forma:

$$\log \tau_c = \log \tau_0 + \log e^{\frac{B}{T - T_0}} \quad (30)$$

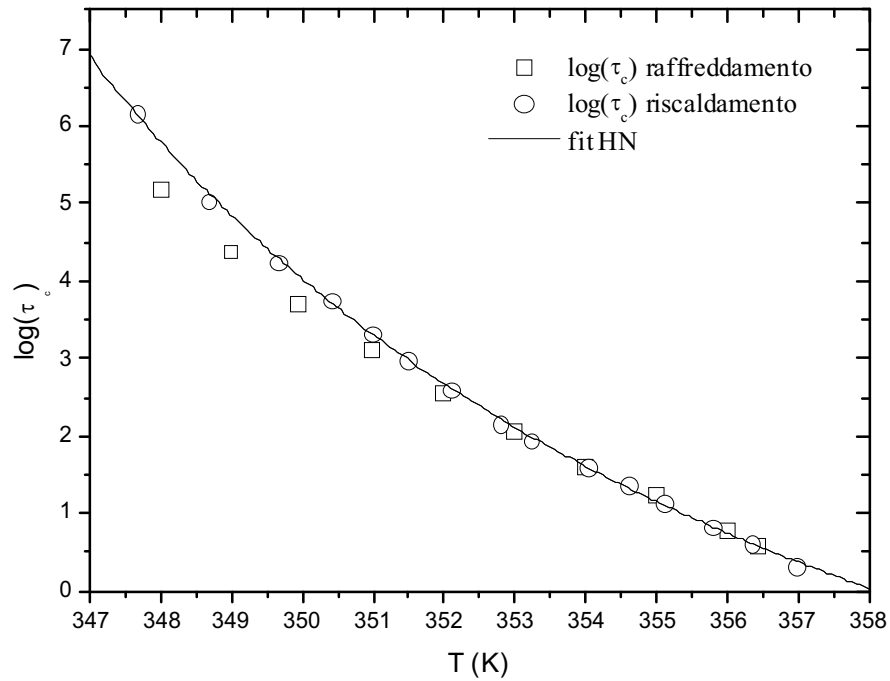


Figura 6. $\log(\tau_c)$ in funzione della temperatura durante il raffreddamento e il riscaldamento

Dall'analisi della curva ottenuta in riscaldamento, che è più vicina allo stato di equilibrio, sono stati ricavati i parametri della VFT:

$$\log \tau_0 = -7.41 \pm 0.41$$

$$B = 393 \pm 29$$

$$T_0 = 335.07 \pm 0.5$$

Questi ultimi parametri descrivono quindi l'andamento dei tempi di rilassamento del PVC nella transizione vetrosa.

Tenendo conto che la temperatura di transizione vetrosa viene definita come la temperatura alla quale il tempo caratteristico di rilassamento (dielettrico, meccanico, di volume) del sistema è dell'ordine di 10^2 s i dati in figura 6 ci confermano che anche per quanto riguarda il rilassamento di entalpia la scala dei tempi è la stessa. La valutazione quantitativa del tempo di rilassamento entalpico risulta senz'altro più facile con metodi di calorimetria a modulazione di temperatura rispetto a quanto si può fare con la DSC. Con la calorimetria modulata si ottengono anche i dettagli quantitativi della distribuzione dei tempi di

rilassamento e il tempo caratteristico può essere determinato in un ampio intervallo di temperature.