

# UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche, e  
Naturali

Corso di Laurea in Scienza dei Materiali

## TESI DI LAUREA

Simulazione Numerica dei Processi di Cristallizzazione nei  
Materiali Polimerici

Relatore

Prof. Dino Leporini

Candidato

Luca Larini

Anno Accademico 2002-2003

## Ringraziamenti

Questo parte della tesi, che si trova all'inizio è in realtà stata scritta a poche ore dalla consegna.

Come si sa questa è la fase più concitata di tutto il lavoro: c'è sempre qualche cosa da cambiare, da riscrivere, da rivedere o da presentare sotto un'altra luce, perchè ognuno vorrebbe sempre poter presentare un ottimo lavoro, dove non ci siano sbavature od errori. Ciò è ovviamente impossibile e con la stanchezza che avanza ogni piccola correzione comincia ad acquistare un peso che in altri casi non avrebbe mai avuto. Ed è proprio in quei momenti che ci si accorge delle persone su cui si può fare affidamento.

In primis intendo ringraziare i miei genitori (e mia sorella Barbara), che fino a pochi istanti prima della stesura di questa pagina si sono preoccupati di come procedeva questo lavoro e che mi hanno aiutato a superare gli ultimi, e per questo più pesanti, problemi.

Non posso dimenticare i miei amici e compagni di corso con cui ho condiviso questi cinque anni pisani, divisi tra studi e divertimenti, che sono accorsi in diverse occasioni ad aiutarmi: Luca, Paolo, Giovanni (l'ordine è del tutto casuale: mi sono basato su quanto tempo mi hanno sopportato in questi ultimi giorni).

Un ringraziamento va al prof. Leporini, mio relatore, che mi ha dato fiducia affidandomi un lavoro tanto impegnativo (ma per questo molto affascinante) quanto quello che seguirà nelle prossime pagine.

Ringrazio anche Andrea, con cui ho diviso la stanza di lavoro per tutti questi mesi, che mi ha dato molti suggerimenti importanti.

Non posso qui elencare tutte le persone che vorrei ringraziare, ci vorrebbe molto tempo: i miei famigliari tutti, gli amici conosciuti in questi anni e quelli che già conoscevo, i professori; posso solo ricordare Federico a cui ho sequestrato il portatile su cui sto scrivendo ormai da due settimane.

# Sommario

## Introduzione

1	Polimeri cristallini	1
1.1	Cristallizzabilità dei polimeri	1
1.2	Impaccamento delle molecole	2
1.3	Morfologia e struttura	3
1.3.1	Cristalli da soluzioni diluite	4
1.3.2	Cristalli da fuso polimerico	5
1.4	Cristallizzazione	6
1.4.1	Cristallizzazione primaria	6
1.4.2	Cristallizzazione secondaria	6
1.4.3	Cristallizzazione di macromolecole orientate	7
1.5	Ricottura (annealing)	8
1.6	Fusione	8
2	Teoria della cristallizzazione	9
2.1	Proprietà termodinamiche	9
2.2	Teorie di crescita	13
2.2.1	Teorie di equilibrio	14
2.2.2	Teorie cinetiche	14
2.3	Teorie di nucleazione	15
2.3.1	Nucleazione in bassi pesi molecolari	15
2.3.2	Nucleazione nei polimeri	18
2.4	Effetti della concentrazione	21
2.5	Teoria di Lauritzen e Hoffman	23
2.5.1	Esposizione della teoria	24
2.5.2	Alcune critiche alla teoria	26
2.6	Approccio del percorso multiplo di Point	27
2.7	Nucleazione molecolare	28
2.8	Diffusione di scorrimento	29
2.9	Teoria di Sadler e Gilmer	30
2.10	Teoria di Strobl	31
2.11	Decomposizione spinodale	31

3 Nucleazione primaria	33
3.1 Nucleazione primaria	33
3.2 Nucleazione primaria omogenea	33
3.2.1 Nucleazione termica e atermica	37
3.2.2 Autonucleazione	38
3.3 Nucleazione primaria eterogenea	38
3.4 Alcuni dati sperimentali	39
4 Il Modello	41
4.1 Definizione del problema da risolvere	41
4.1.1 Parametri di simulazione	42
4.2 Schematizzazione della catena	44
4.3 Potenziali	44
4.3.1 Potenziale elastico	44
4.3.2 Angolo di legame e potenziale torsionale	44
4.3.3 Lennard-Jones	46
4.4 Integrazione delle equazioni del moto	47
4.5 Rumore gaussiano	49
4.6 Solvente	49
4.7 Bagno termico	49
4.8 Neighbour list	50
5 Funzionamento del programma di simulazione	53
5.1 Introduzione	53
5.2 Creazione dello stato iniziale	53
5.2.1 Posizioni iniziali	53
5.2.2 Velocità iniziali.	54
5.3 Equilibratura	54
5.4 Parametri di simulazione	54
5.5 File di simulazione	57
5.6 Analisi dati	57
5.7 Avvio della simulazione	58
5.8 Continuazione di una simulazione	58
6 Verifica dell'accuratezza	60
6.1 Introduzione	60
6.2 Verifica dei singoli potenziali	60

6.2.1 Test sul generatore di numeri casuali	61
6.3 Insieme microcanonico	65
6.4 Dinamica Langevin	66
6.4.1 Spostamento quadratico medio del centro di massa.	66
6.4.2 Coefficiente di diffusione	70
6.4.3 Funzione di correlazione delle velocità del centro di massa	72
6.5 Bagno termico	77
6.6 Conclusioni	80
7 Caratterizzazione della fase di equilibrio	81
7.1 Introduzione	81
7.2 Condizioni di simulazione	81
7.3 Analisi dei dati: proprietà statiche	82
7.3.1 Struttura della catena	82
7.3.2 Rigidità della catena	90
7.3.3 Funzione di distribuzione della distanza testa-coda	92
7.3.4 Distribuzione dell'angolo di torsione, della distanza di legame, dell'angolo di legame	95
7.4 Analisi dei dati: proprietà dinamiche	98
7.4.1 Funzione di correlazione testa-coda	98
7.4.2 Funzione di correlazione per il legame centrale.	101
7.4.3 Funzione di correlazione del legame finale	104
7.4.4 Funzioni di correlazione relative al potenziale torsionale	105
7.4.5 Funzione di correlazione dell'angolo di legame	108
7.4.6 Funzione di correlazione delle velocità.	109
7.5 Conclusioni	110
8 Fase cristallina	111
8.1 Introduzione	111
8.2 Quench	112
8.3 Stabilità della fase cristallina	115
8.3.1 Catena a singolo ripiegamento	115
8.3.2 Catena ripiegata due volte	118
8.3.3 Catena ripiegata tre volte	121
8.4 Conclusioni	125
Appendici	