
BOLLETTINO

UNIONE MATEMATICA ITALIANA

Sezione A – La Matematica nella Società e nella Cultura

CLAUDIA SALANI

La matematica nel processo di cristallizzazione di polimeri: modelli stocastici e deterministici

Bollettino dell'Unione Matematica Italiana, Serie 8, Vol. 4-A—La Matematica nella Società e nella Cultura (2001), n.3 (Fascicolo Tesi di Dottorato), p. 543–546.

Unione Matematica Italiana

[<http://www.bdim.eu/item?id=BUMI_2001_8_4A_3_543_0>](http://www.bdim.eu/item?id=BUMI_2001_8_4A_3_543_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

La matematica nel processo di cristallizzazione di polimeri: modelli stocastici e deterministici.

CLAUDIA SALANI

1. – Introduzione.

La cristallizzazione di polimeri avviene durante il raffreddamento del materiale a partire da una temperatura superiore a quella di fusione. Questo fenomeno può essere visto come la sovrapposizione di tre processi, tutti di natura stocastica, in principio: la *nucleazione*, cioè l'apparizione nel materiale di *nuclei* durante il raffreddamento; la *crescita*, sviluppo di un cristallo (*sferulita*) a partire da ogni nucleo; la *cristallizzazione secondaria*, completamento della struttura cristallina interna agli sferuliti. In molti modelli la cristallizzazione secondaria è trascurata, assumendo che la struttura cristallina rimanga costante dopo la sua formazione. Questo porta ad una corrispondenza biunivoca tra il *grado di cristallinità* (cioè la frazione di materiale cristallizzato) ed il volume occupato dalla fase cristallina. Quando due cristalli in crescita si incontrano, la crescita si arresta sulla superficie di contatto. Questo fenomeno è chiamato *impingement* ed influenza la morfologia del materiale. Alla fine del processo, quando tutto il materiale è cristallizzato, si ottiene una struttura nota come *tassellazione di Johnson-Mehl*.

2. – Il processo di cristallizzazione in un campo deterministico.

In questa Sezione, descriviamo un processo di cristallizzazione in uno spazio misurabile (E, \mathcal{E}) , $E \in \mathbb{R}^d$, che avviene con velocità di nucleazione $\alpha(t, x)$ e velocità di crescita $G(t, x)$, eterogenee in spazio e tempo, ma note e deterministiche.

Il processo di nucleazione viene rappresentato da un processo di punto marcato N su (E, \mathcal{E}) , con misura di conteggio $N(dt \times dx)$, somma di una parte prevedibile (il compensatore ν) e di una martingala a media nulla. Il compensatore è dato da

$$(1) \quad \nu(dt \times dx) = \alpha(t, x)(1 - I_{\Theta^t}(x)) dt dx,$$

in cui denotiamo con Θ^t la *fase cristallina* al tempo t , cioè l'unione di tutti i cristalli nati in E fino al tempo t .

La fase cristallina Θ^t può essere descritta da un *Modello Booleano dinamico*, cioè dall'unione di grani o RACS (random closed sets) $\Theta^t = \bigcup_{T_n \leq t} \Theta_{T_n}^t(X_n)$, in cui ogni RACS è associato ad un punto del processo di Poisson marcato $\Phi = \{(T_n, X_n)\}_{n=1, 2, \dots}$ di intensità $\alpha(t, x)$. Il grano $\Theta_{T_n}^t(X_n)$ rappresenta il cristallo nato nel punto X_n al tempo T_n e osservato al tempo t . Il processo di nucleazione N coincide con il processo di Poisson Φ , «sfolto» dei nuclei nati nella zona già cristallizzata.

Uno dei principali indicatori dell'evoluzione del processo di cristallizzazione è la cristallinità definita come segue:

DEFINIZIONE 1. – La cristallinità nel punto $x \in E$, al tempo $t > 0$, $\xi(t, x)$ è la probabilità che, al tempo t , x sia raggiunto dalla fase cristallina, cioè

$$(2) \quad \xi(t, x) := P(x \in \Theta^t) = E[I_{\Theta^t}(x)].$$

Si verifica che la probabilità che il punto x non appartenga alla fase cristallina Θ^t è uguale alla probabilità che non avvenga nessuna nucleazione in una regione spazio temporale nota come cono causale

DEFINIZIONE Il cono causale $A(t, x)$ di un punto $x \in E$ al tempo $t > 0$ è l'insieme delle coppie (s, y) tali che un cristallo nato in y al tempo s copra il punto x prima del tempo t

$$(3) \quad A(t, x) := \{(s, y) \in [0, t] \times E \mid x \in \Theta_s^t(y)\}$$

La cristallinità può quindi essere calcolata con la seguente formula

$$(4) \quad \xi(t, x) = 1 - \exp\left(-\int_{A(t, x)} \alpha(s, y) ds dy\right)$$

che può essere vista come un'estensione al caso eterogeneo della formula di Kolmogorov-Avrami.

3. – Accoppiamento con la temperatura.

Il limite del modello appena descritto è che, in una situazione sperimentale, il processo di cristallizzazione è fortemente correlato con il campo di temperatura $T(t, x)$. Infatti, durante la cristallizzazione viene rilasciata una certa quantità di calore latente, che influenza il campo termico, in maniera stocastica, secondo l'equazione del calore

$$(5) \quad T_t = \sigma \Delta T + h(I_{\Theta^t})_t$$

dove la derivata della funzione indicatrice va intesa in senso debole e σ e h sono costanti dipendenti dal materiale. D'altra parte velocità di nucleazione e crescita sono funzioni della temperatura e, di conseguenza, sono esse stesse stocastiche. In questo contesto, anche il cono causale diventa una quantità stocastica e, per esempio, non può essere utilizzato in Eq.(4) per definire la probabilità ξ .

Si può però verificare che, nelle applicazioni, la crescita dei cristalli è molto lenta rispetto alla diffusione del calore. Ciò significa che ci sono due scale significative: una microscala per la crescita, in cui la variazione di temperatura può localmente essere trascurata e una macroscala per la diffusione del calore, in cui gli effetti di crescita dei singoli cristalli non sono importanti. La scala di interesse nel processo di cristallizzazione dei polimeri è una *mesoscala*, intermedia tra le due sopra citate. A questo livello è possibile definire i due modelli descritti nelle Sezioni 3.1 e 3.2.

3.1. - *Modello ibrido.*

In questo modello, si considera l'evoluzione «in avanti» dei cristalli (in contrapposizione alla visione «all'indietro» del cono causale).

Sia f^j la funzione indicatrice del j -mo cristallo Θ_t^j , nato al tempo $T_j < t$ in posizione X_j . L'evoluzione di f^j dipende da u^j e v^j , densità della superficie del cristallo, definite, per ogni funzione ϕ sufficientemente liscia,

$$(6) \quad \langle u^j, \phi \rangle = \int_{\partial\Theta_t^j} \phi(x) d\sigma(x), \quad \langle v^j, \phi \rangle = - \int_{\partial\Theta_t^j} \phi(x) n(t, x) d\sigma(x),$$

dove $d\sigma$ è l'elemento di superficie del cristallo e $n(t, x)$ è la normale uscente dalla superficie. Si dimostra che, in senso debole,

$$(7) \quad u_t^j = \nabla \cdot (Gv^j) + S_j^d, \quad v_t^j = \nabla(Gu^j),$$

dove S_j^d è la funzione generalizzata, che rappresenta la nucleazione, in dimensione $d = 1, 2, 3$, cioè $S_j^d \phi = \frac{\partial}{\partial t} \langle u^j, \phi \rangle |_{t=T_j}$.

Definendo la somma delle densità $u = \sum_{T_j < t} u^j, v = \sum_{T_j < t} v^j$, e accoppiando con l'equazione del calore, si ottiene il sistema

$$(8) \quad \begin{aligned} T_t &= \sigma \Delta T + hf_t & f_t &= (1 - f) G(T) u \\ v_t &= \nabla(G(T) u) & u_t &= \nabla \cdot (G(T) v) + \sum_{T_j < t} S_j^d(T) \end{aligned}$$

la cui unica fonte di stocasticità è data dalla nucleazione $\sum_{T_j < t} S_j^d(T)$.

A livello di mesoscala, possiamo sempre trovare una regione B abbastanza piccola da poterla considerare a temperatura costante, ma grande abbastanza da contenere un numero di nuclei che renda applicabile la legge dei grandi numeri. In questa regione possiamo sostituire nell'Eq. (8) il termine della nucleazione con il suo valore atteso, ottenendo un sistema deterministico la cui soluzione, con opportune condizioni iniziali e al contorno, dà l'evoluzione della cristallizzazione e del campo di temperatura.

3.2. - *Approccio particellare.*

In questa sezione, assumiamo che la nucleazione sia molto più veloce della crescita, in modo tale da poter rappresentare i cristalli semplicemente con punti di \mathbb{R}^d . Associamo ad ogni nucleo una marca che rappresenta la massa cristallizzata nel punto. In questo modo si perde la dimensione geometrica della crescita, ma, per la prima volta, si considera la cristallizzazione secondaria.

Abbiamo così un sistema di particelle interagenti di dimensione N fissato (N è il numero di particelle che devono essere presenti perchè il modello abbia senso), in cui, per ogni $t > 0, A_N(t)$ è il numero di nuclei nati fino al tempo t , per $j = 1 \dots A_N(t), X_{N(t)}^j$ è la posizione del j -mo nucleo e $Y_{N(t)}^j$ la massa ad esso associata. $X_N(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1} \varepsilon_{X_{N(t)}^j}$ e $Y_N(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1} Y_{N(t)}^j \varepsilon_{X_{N(t)}^j}$ sono le distribuzioni empiriche dei nuclei e della massa al tempo t .

Nucleazione e crescita dalla massa cristallizzata sono processi stocastici con

intensità α_N e G_N che dipendono dalla massa già cristallizzata presente in un opportuno intorno e dal campo di temperatura T_N :

$$\alpha_N(t, x; \mathbb{Y}_N(t)) = N\kappa((\mathbb{Y}_N(t) * \phi_N)(x)) b_b(T_N(t, x))$$

$$G_N(t, x; \mathbb{Y}_N(t)) = \lambda_N \beta((\mathbb{Y}_N(t) * \phi_N)(x), v) b_g(T_N(t, x)),$$

dove β è funzione dell'intero processo e della massa v nel punto x .

Il nucleo di interazione è dato dal riscaldamento di una densità di probabilità ϕ : $\phi_N(x) = N^b \phi(N^{b/d}x)$, con $0 < b < 1$, in modo da avere un'interazione moderata, nel senso che il raggio dell'interazione tende a zero per N che tende all'infinito, pur restando abbastanza grande da contenere un numero di nuclei sufficiente ad applicare la legge dei grandi numeri. Notiamo che $\lim_{N \rightarrow \infty} \phi_N = \delta_0$.

Assumendo che le misure $\mathbb{X}_N(t)$ e $\mathbb{Y}_N(t)$ ammettano limite $\mathbb{X}(t)$ e $\mathbb{Y}(t)$ per $N \rightarrow \infty$, assolutamente continuo rispetto alla misura di Lebesgue, con densità $\varrho(t, \cdot)$ e $y(t, \cdot)$ rispettivamente, è possibile ricavare la dinamica limite, almeno nel caso $\beta(u, v) = \tilde{\beta}(u)(v + v_1)$

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(t, x) = \kappa(y(t, x)) b_b(T(t, x))$$

$$\frac{\partial}{\partial t} y(t, x) = \tilde{\beta}(y(t, x)) b_g(T(t, x)) [y(t, x) + v_1 \varrho(t, x)] + v_0 \kappa(y(t, x)) b_b(T(t, x))$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T(t, x) = \sigma \Delta T(t, x) + a_g \tilde{\beta}(y(t, x)) b_g(T(t, x)) [y(t, x) + v_1 \varrho(t, x)],$$

dove v_0 è la massa del nucleo appena nato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAPASSO M., MICHELETTI A., DE GIOIA M. e MININNI R., *Stochastic modelling and statistics of polymer crystallization processes*, Surv. Math. Ind., **6** (1996), 109-135.
- [2] EDER E. e JANESCHITZ-KRIEGL H., *Structure Development During Processing: Crystallization*, in Materials Science and Technology, **18** (edited by H. Meijer), Verlag Chemie, Weinheim (1997).
- [3] KOLMOGOROV A. N., *On the statistical theory of the crystallization of metals*, Bull. Acad. Sci. USSR, Math. Ser., **1** (1937), 355-359.
- [4] OELSCHLÄGER K., *Many-Particle Systems and the continuum Description of their Dynamics*, Habilitationsschrift, Faculty of Mathematics, University of Heidelberg, Germany (1989).
- [5] *Mathematical modelling for Polymer Processing, Polymerization, Crystallization, Manufacturing* (edited by V. Capasso), Springer (2001).

Dipartimento di Matematica, Università di Milano
e-mail: salani@mat.unimi.it

Dottorato in Matematica Computazionale e Ricerca Operativa
(sede amministrativa: Milano) - Ciclo XII

Direttore di ricerca: Prof. Vincenzo Capasso, Università di Milano