
BOLLETTINO

UNIONE MATEMATICA ITALIANA

Sezione A – La Matematica nella Società e nella Cultura

ALESSANDRA MICHELETTI

Problemi di geometria stocastica nei processi di cristallizzazione di polimeri. Aspetti modellistici, statistici e computazionali

*Bollettino dell'Unione Matematica Italiana, Serie 8, Vol. 1-A—La
Matematica nella Società e nella Cultura (1998), n.1S (Supplemento
Tesi di Dottorato), p. 193–196.*

Unione Matematica Italiana

http://www.bdim.eu/item?id=BUMI_1998_8_1A_1S_193_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/>

**Problemi di geometria stocastica
nei processi di cristallizzazione di polimeri.
Aspetti modellistici, statistici e computazionali.**

ALESSANDRA MICHELETTI

1. - Introduzione.

Questa tesi tratta della modellizzazione matematica del processo di cristallizzazione di polimeri, attraverso tecniche proprie della geometria stocastica, e della sua simulazione numerica, grazie ad una tecnica del tipo «processi di contatto».

Esiste una grande varietà di materiali polimerici cristallini, con utilizzi molto diversificati, che vanno dalla produzione di componenti destinate a tecnologie sofisticate, ad applicazioni biomediche, per l'impianto di protesi femorali. È evidente quindi quanto sia importante ottenere materiali con proprietà chimiche e fisiche ben definite. Tali proprietà dipendono dalla morfologia dei cristalli che si formano durante il processo, ossia dalla loro forma e dalle loro dimensioni. È quindi cruciale poter controllare lo sviluppo morfologico dei cristalli durante la trasformazione.

La cristallizzazione avviene per raffreddamento di una massa fusa di polimero allo stato amorfo. Schematicamente si assume che i cristalli siano sfere in un appropriato spazio n -dimensionale, $n=1, 2, 3$. I cristalli (sferuliti) appaiono («nucleano») nella fase amorfa con un raggio critico $r_0 \geq 0$ (solitamente si suppone che il raggio critico sia trascurabile rispetto alle dimensioni macroscopiche della trasformazione, per cui si assume $r_0 = 0$), e crescono con velocità radiale $\dot{R}(t) > 0$.

In molte trasformazioni, dopo una prima fase di rapido raffreddamento, la temperatura viene mantenuta costante da un termostato, fino a che il volume disponibile non viene interamente occupato dai cristalli in espansione. In questo caso la trasformazione viene detta isoterma, ed è il caso di cui ci siamo occupati in prevalenza in questa tesi. Quando la temperatura viene mantenuta costante, è realistico assumere che la velocità di crescita radiale dei cristalli $\dot{R}(t)$ e la velocità di nucleazione $\dot{N}(t)$ siano costanti nel tempo (in generale $\dot{R}(t)$ e $\dot{N}(t)$ sono funzioni di molti parametri chimici e fisici, quali temperatura, pressione, ecc...)

$$\dot{R}(t) = \dot{R}_0$$

$$\dot{N}(t) = \dot{N}_0.$$

Indicheremo con V il volume totale disponibile per la trasformazione, con $\tilde{\omega}(t)$ la

frazione stocastica di volume occupato dalla fase cristallina al tempo $t \geq 0$ e con $\omega(t)$ il valore atteso $E(\tilde{\omega}(t))$. Ovviamente $0 \leq \tilde{\omega}(t) \leq 1$, $\forall t \in \mathbf{R}_+$ e si assume che $\tilde{\omega}(0) = 0$, ossia che all'istante in cui si inizia ad osservare il processo il polimero sia completamente amorfo.

Quando due sferuliti si incontrano, essi smettono di crescere nei punti di contatto. Tale fenomeno viene chiamato *impingement*. Esso rallenta il processo di crescita dei cristalli ed è la causa della tipica forma sigmoideale del grafico di $\omega(t)$. Sempre a causa dell'impingement, al termine della cristallizzazione il volume disponibile risulta diviso in un insieme di celle C_i , a due a due disgiunte e tali che $C_i = \text{cl}(\text{int}(C_i))$ (dove con $\text{cl}(A)$ indichiamo la chiusura di A e con $\text{int}(A)$ l'interno di A). Tale struttura viene detta *tassellazione*.

2. - La modellizzazione matematica del processo di cristallizzazione.

Se non si è interessati alla morfologia della tassellazione finale, ma solo all'evoluzione temporale della frazione di volume occupato, è conveniente trascurare il fenomeno dell'impingement. In questo caso il processo di cristallizzazione, ad un istante t fissato, può essere rappresentato da un *modello Booleano*, che è un particolare tipo di *insieme aleatorio chiuso*. Un insieme aleatorio chiuso è una variabile aleatoria a valori nello spazio \mathcal{F} dei chiusi di \mathbf{R}^d , dotato di un'opportuna topologia, detta *topologia hit or miss* (cfr. [3]). Un modello Booleano è un insieme

$$\Theta = \bigcup_{n=1}^{\infty} (\Theta_n + \mathbf{x}_n)$$

dove \mathbf{x}_i sono punti di \mathbf{R}^d che costituiscono un processo di punto di Poisson spaziale $\phi = \{\mathbf{x}_i\}_{i \in \mathbf{N}}$; essi sono detti *germi* del modello Booleano e nel nostro modello, rappresentano i centri di nucleazione dei cristalli. Gli elementi $\{\Theta_i\}_{i \in \mathbf{N}}$ sono insiemi aleatori chiusi (detti *grani* del modello Booleano) indipendenti e identicamente distribuiti, tutti distribuiti come un insieme aleatorio chiuso Θ_0 , detto *grano primario*. Nella nostra modellizzazione tali insiemi sono sfere d -dimensionali di raggio aleatorio, poiché, in assenza dell'impingement, i cristalli hanno forma approssimativamente sferica.

La distribuzione di un insieme aleatorio chiuso (e quindi, in particolare, anche quella di un modello Booleano), è completamente caratterizzata dalla cosiddetta *hitting function*, che è un funzionale definito da

$$T_{\Theta}(K) = P(\Theta \cap K \neq \emptyset)$$

dove K è un compatto di \mathbf{R}^d . Per descrivere il processo di cristallizzazione, abbiamo definito il *modello Booleano dinamico*, che accoppia il modello Booleano classico, tipicamente statico, all'evoluzione temporale del processo di cristal-

lizzazione. Tale modello, benchè sia già stato implicitamente usato da alcuni autori [5], non è mai stato formulato in letteratura in modo rigoroso.

Poichè il modello Booleano viene costruito a partire da un processo di punto spaziale, si possono utilizzare le proprietà di tali processi per determinare un'espressione esplicita della hitting function.

Nell'ipotesi che le velocità di crescita e di nucleazione dei cristalli siano costanti, accoppiando tale espressione al concetto di *cono causale* (il cono causale di base A è la regione spazio-temporale in cui deve avvenire almeno una nucleazione affinché al tempo t l'insieme $A \subset \mathbf{R}^d$ intersechi la fase cristallina) è possibile determinare degli stimatori dei parametri caratteristici \dot{R}_0 e \dot{N}_0 , grazie ad uno stimatore non parametrico della hitting function.

Un'altro stimatore della sola velocità di nucleazione può essere ottenuto anche attraverso un metodo semiparametrico, basato sulla stima dell'intensità di un particolare processo di punto spaziale, quello dei *Lower tangent points* [4].

Particolare rilevanza riveste la determinazione della frazione di volume occupato da un modello Booleano in termini della hitting function. Un Teorema di convergenza locale e globale viene dimostrato con un procedimento originale.

TEOREMA 1. – Sia $\tilde{\omega}^V(t)$ la frazione stocastica di volume occupato in una regione di volume V al tempo t .

a) Per $V \rightarrow \infty$,

$$\tilde{\omega}^V(t) \rightarrow \omega(t) \quad \text{q.c.}$$

per ogni $t \in \mathbf{R}_+$.

b) Se $\tilde{\omega}^V(t)$ e $\omega(t)$ sono funzioni continue e crescenti, allora

$$\sup_{t \in \mathbf{R}} |\tilde{\omega}^V(t) - \omega(t)| \rightarrow 0 \quad \text{q.c.}$$

quando $V \rightarrow \infty$.

Esso riveste una particolare importanza nelle applicazioni alla stima dei parametri, poiché consente di dimostrare la consistenza e l'asintotica normalità di uno stimatore di massima verosimiglianza della velocità di nucleazione [1]. Inoltre questo risultato giustifica l'utilizzo di modelli deterministici, che forniscono espressioni per $\omega(t)$, per approssimare risultati sperimentali, che sono, invece, tipicamente aleatori. Infatti, se il volume V in cui avviene la trasformazione è grande rispetto alle dimensioni dei cristalli, il Teorema 1 garantisce che la curva stocastica $\tilde{\omega}^V(t)$ possa essere «ben approssimata» dal suo valore atteso $\omega(t)$.

3. – Stima dei parametri.

Sono state utilizzate due tecniche di stima dei parametri per il caso di crescita e nucleazione costanti. La prima tecnica, non parametrica, è basata su uno stima-

tore della hitting function accoppiato al concetto di cono causale. Poichè in dimensioni superiori a 1 gli stimatori ottenuti per \hat{R}_0 e \hat{N}_0 risultano distorti, sono stati corretti applicando una tecnica di *correzione di bordo*, che tiene conto della discrepanza concettuale fra la teoria dei modelli Booleani, formulata per insiemi che possono estendersi in tutto \mathbf{R}^d , e le trasformazioni reali, o le simulazioni numeriche, che avvengono invece in regioni limitate. Poichè sono possibili diversi tipi di correzione di bordo, è stata scelta quella che aveva costi computazionali più bassi pur non abbassando la «qualità» delle stime ottenute.

Il secondo stimatore analizzato, semiparametrico, è uno stimatore della sola velocità di nucleazione basato sulla stima dell'intensità del processo dei *lower tangent points* [4]. Anche questo stimatore sembra risentire della correzione di bordo, anche se in misura minore dei precedenti.

4. - Un simulatore stocastico.

È stato realizzato un nuovo tipo di simulatore, più versatile di quelli già presenti in letteratura, poiché consente di simulare anche la crescita non isotropa dei cristalli, tipica di trasformazioni in cui sia presente un gradiente di temperatura.

Il simulatore qui costruito sfrutta tecniche del tipo *processi di contatto* [2]. Nel caso isotropo, un *teorema di forma*, fornito dalla teoria della percolazione e i risultati sperimentali avvallano l'ipotesi che la forma asintotica di un cristallo in libera espansione sia sferica, confermando così la validità della tecnica utilizzata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAPASSO V., MICHELETTI A., DE GIOIA M. and MININNI R., *Stochastic modelling and statistics of polymer crystallization processes*, Surv. Math. Ind., **6** (1996), 109-132.
- [2] DURRETT R., *Lecture Notes on Particle Systems and Percolation*, Wadsworth & Brooks/Cole, California (1988).
- [3] MATHERON G., *Random sets and Integral Geometry*, Wiley, New York (1975).
- [4] MOLCHANOV I., *Statistic of the Boolean model: from the estimation of means to the estimation of distributions*, Adv. Appl. Prob., **27** (1995), 63-86.
- [5] MØLLER J., *Random Johnson-Mehl tessellations*, Adv. Appl. Prob., **24** (1992), 814-844.

Dipartimento di Matematica, Università degli studi di Milano
e-mail: micheletti@miriam.mat.unimi.it

Dottorato di ricerca in Matematica Computazionale e Ricerca Operativa
(sede amministrativa: Milano) - Ciclo IX
Direttore di ricerca: Prof. Vincenzo Capasso