

Laurea triennale in Disegno industriale

Materiali e Tecnologie – Modulo Proprietà dei Materiali

MATERIALI POLIMERICI



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

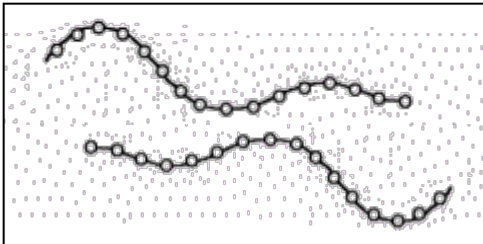
Ing. Francesco Marra

A.A. 2018/2019

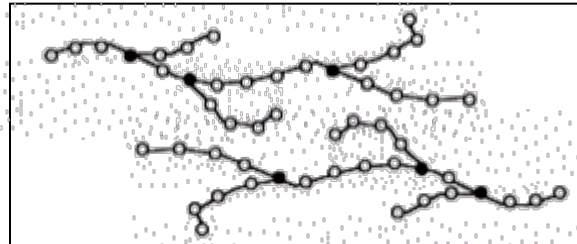
Materiali Polimerici

Polimero \longrightarrow *dal greco* “molte parti”

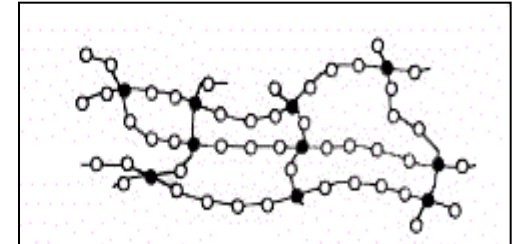
I materiali polimerici sono insiemi di *macromolecole* costituite da migliaia atomi connessi da *legami primari* di valenza ed organizzati in raggruppamenti che si ripetono per formare *catene lineari*, *ramificate* o strutture *reticolari*.



Catena lineare



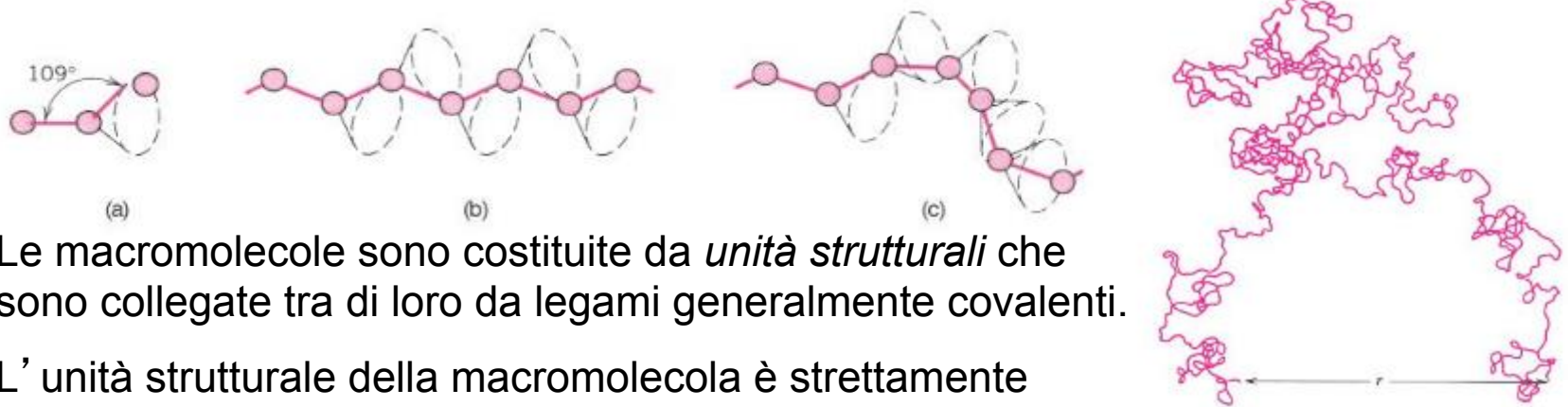
Catena ramificata



Struttura reticolare

Materiali Polimerici

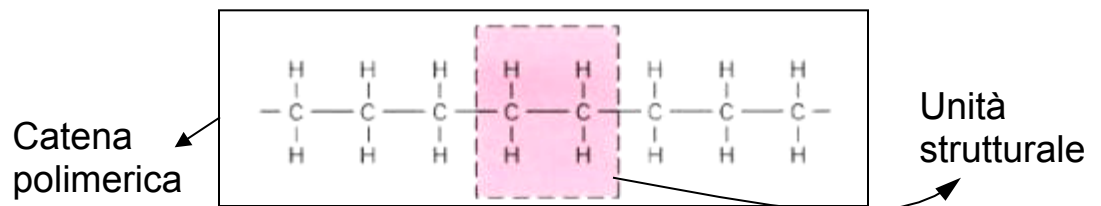
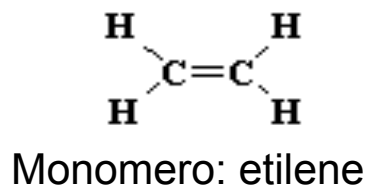
Le macromolecole interagiscono fortemente le une con le altre ed hanno di conseguenza forti limitazioni della mobilità (che dipende molto dalla temperatura) soprattutto per quanto riguarda i moti di traslazione dei baricentri molecolari.



Le macromolecole sono costituite da *unità strutturali* che sono collegate tra di loro da legami generalmente covalenti.

L'unità strutturale della macromolecola è strettamente correlata al *monomero* dal quale il polimero viene preparato o si può considerare derivato.

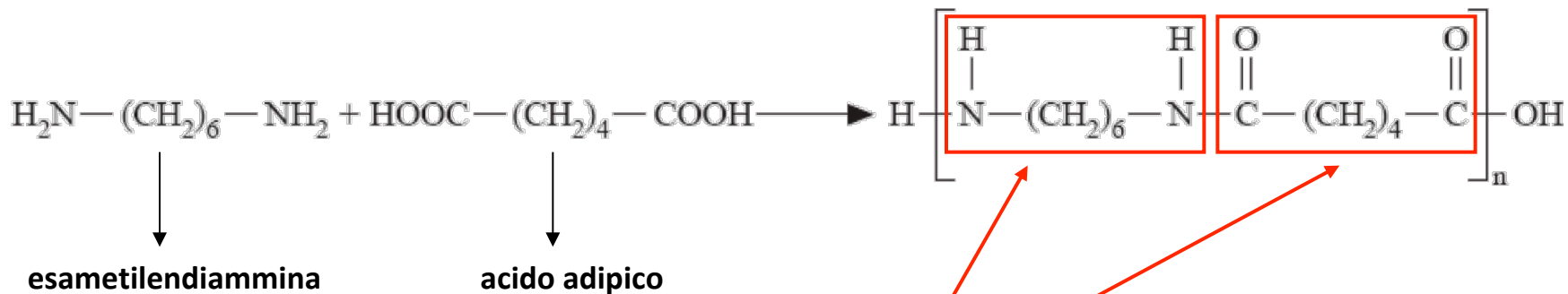
Esempio: il polietilene



Materiali Polimerici

Ciò che rimane dal monomero utilizzato nella preparazione di un polimero prende il nome di **unità strutturale**. Nel caso del polistirene, il polimero è ottenuto da un singolo monomero (stirene) e, di conseguenza, l'unità strutturale del polistirene coincide con l'unità ripetitiva. Altri esempi di questo comportamento sono rappresentati dal polietilene (PE), polipropilene (PP) ecc.

Tuttavia, alcuni polimeri sono ottenuti dalla reazione di due o più monomeri che sono chimicamente non identici. Ad esempio, la poli(esametilen adipammide) è ottenuta per reazione tra l'acido adipico e esametildiammina:



L'unità ripetitiva in questo caso consiste di **due unità strutturali**

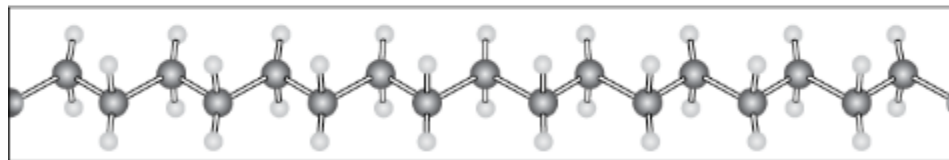
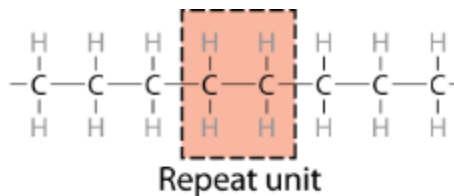
Materiali Polimerici

Le formule chimiche che definiscono il **monomero**, **l'unità strutturale** (cioè la struttura del monomero inserito nella catena polimerica) e **l'unità ripetitiva** (la struttura che si ripete n volte nella macromolecola), non necessariamente coincidono.

Esempio:

PE monomero \neq unità strutturale = unità ripetitiva (polietilene)

PET monomero \neq unità strutturale \neq unità ripetitiva (polietilentereftalato)



Polietilene

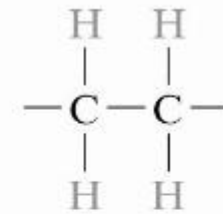


Polymer

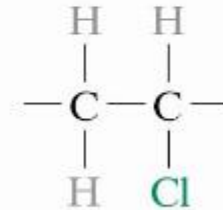
Repeat Unit



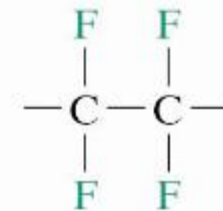
Polyethylene (PE)



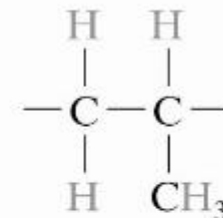
Poly(vinyl chloride) (PVC)



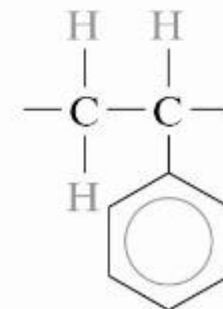
Polytetrafluoroethylene (PTFE)



Polypropylene (PP)



Polystyrene (PS)

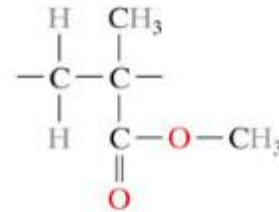


Polymer

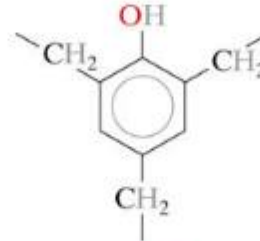
Repeat Unit



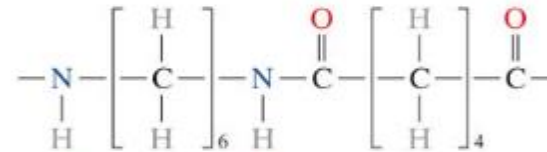
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)



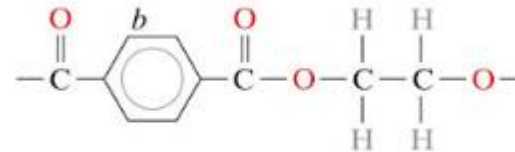
Phenol-formaldehyde (Bakelite)



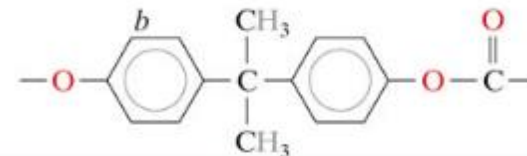
Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)




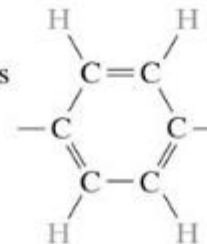
Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)













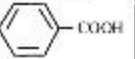
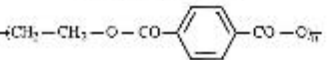


Polycarbonate (PC)



^b The  symbol in the backbone chain denotes an aromatic ring as



Materiali Polimerici

Alcuni dei più comuni polimeri termoplastici		
Monomero	Polimero	Impieghi
Etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polietilene $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Oggetti sagomati, tubi, film, isolatori elettrici
Propilene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Polipropilene $\text{-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-}$	Usi simili al polietilene, più leggero e rigido
Stirene $\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Polistirene $\text{-(CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{))}_n\text{-}$ 	Imballaggi, polimerizzato con butadiene dà materiali gommosi
Cloruro di vinile $\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Polivinilcloruro $\text{-(CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{))}_n\text{-}$ 	Tubi, impermeabili, finte pelli
Acrilonitrile $\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Poliacrilonitrile $\text{-(CH}_2\text{-CH(CN))}_n\text{-}$ 	Fibre tessili
Metil metacrilato $\text{CH}_2=\text{C}$  	Polimetilmetacrilato $\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{))}_n\text{-}$  	Fogli e lastre trasparenti, tubi
Glicole etilenico $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ Acido tereftalico 	Polietilentereftalato $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CO-O)}_n\text{-}$ 	Fibre tessili, film sottili, bottiglie
Esametildiammina $\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_6\text{NH}_2$ Acido sebacico $\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_{10}\text{COOH}$		
Butadiene $\text{CH}_2=\text{CH-CH=CH}_2$	Poliisoprene $\text{-(CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Da solo o in copolimeri per dare gomme
Cloroprene $\text{CH}_2=\text{CH-C(Cl)=CH}_2$ 	Policloroprene (Neoprene) $\text{-(CH}_2\text{-CH=C(Cl)-CH}_2\text{)}_n\text{-}$ 	Gomme





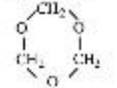











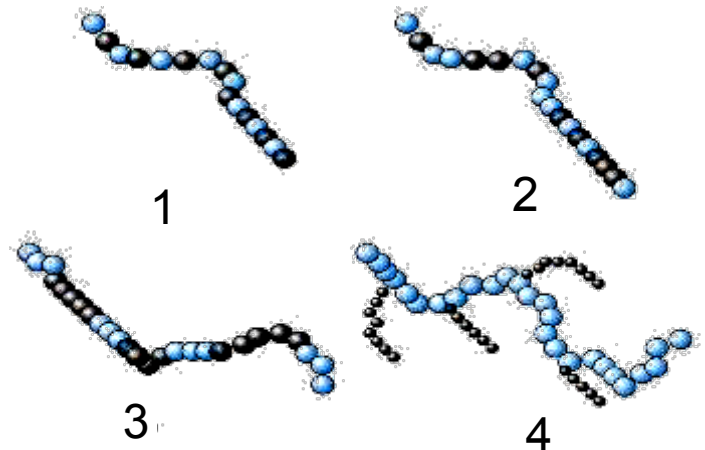
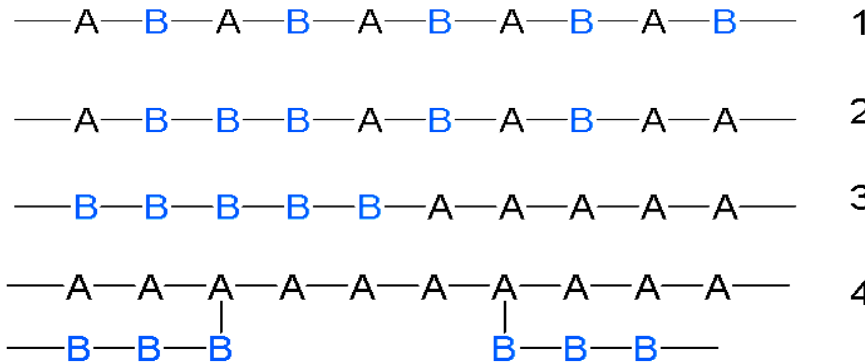
Monomero	Polimero	Impieghi
Glicole $\text{HO-(CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$ Diisocianato $\text{OCN-(R)}_2\text{NCO}$	Poliuretano $\text{-(O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-CO-NH-(R)}_2\text{NH-CO)}_n\text{-}$ dove R è un gruppo aromatico o alifatico	Impieghi molto diversificati
Dialcilsilandiolo $\text{HO-Si(CH}_3\text{)}_2\text{-OH}$  	Polidicilsilossano (silicone) $\text{-(O-Si(CH}_3\text{)}_2\text{)}_n\text{-}$  	Lubrificanti, materiali idrorepellenti, elastomeri
1,4-ossano 	Poliossimetilene $\text{-(O-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Parti meccaniche
Tetrafluoroetilene $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Poli tetrafluoroetilene PTFE o Teflon $\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-}$	Materiali con alta tenacità e resistenti al calore
Acetato di vinile $\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Poliacetato di vinile $\text{-(CH}_2\text{-CH(OCO-CH}_3\text{))}_n\text{-}$ 	Vernici, pitture, rivestimenti
Alcol vinilico $\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Poliidrossiacetato $\text{-(CH}_2\text{-CH(OH))}_n\text{-}$ 	Film impermeabili, adesivi, fibre
-A-A-A-A-A-A-A-A- -B-B-B-B-B-B-B-B-	Copolimeri lineari Copolimero alternato lineare Copolimero statistico lineare Copolimero a blocchi lineare	Impieghi molto diversificati
$\text{-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-}$		
$\text{-B-A-A-B-A-A-B-B-A-B-B-}$		
-A-A-A-A-A-A-A-  	Polimero ramificato	Impieghi molto diversificati
-A-A-A-A-A-A-A-   -A-A-A-A-A-A-A- 	Polimero reticolato	
-A-A-A-A-A-A-A-A-  	Copolimero ad innesto	Impieghi molto diversificati

FIGURA 1.2 - Esempi schematici di vari omopolimeri e copolimeri.

Omopolimeri e copolimeri

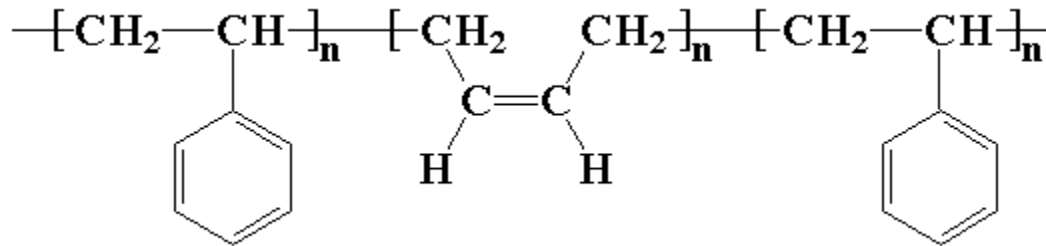
—A—A—A—A—A—A—A—A—A— **Omopolimero:** la macromolecola è ottenuta mediante la riproduzione di una singola unità strutturale

Coopolimero: la macromolecola è ottenuta mediante la polimerizzazione simultanea di due o più monomeri ottenendo catene con diversi tipi di unità strutturale, in rapporto che dipende dalle quantità relative dei monomeri di partenza.

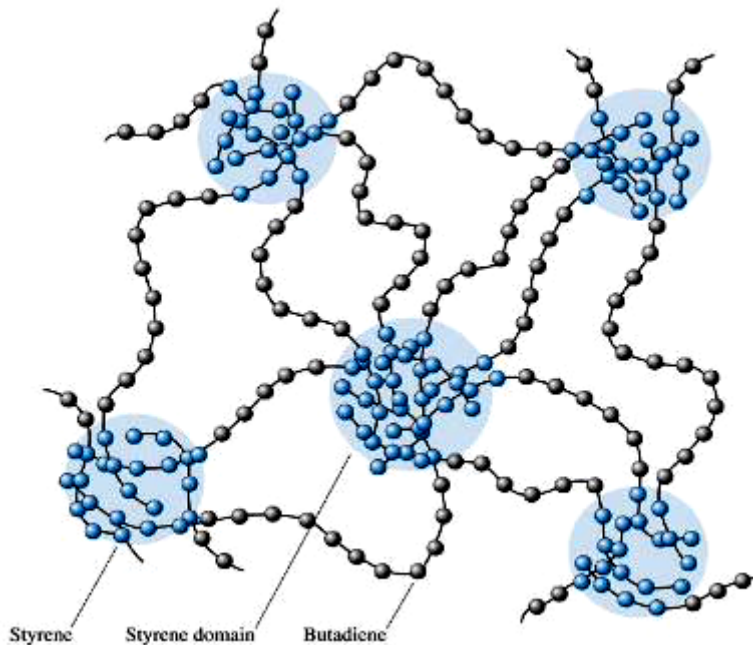


4 tipologie di copolimeri: (1) alternati, (2) statistici (o casuali), (3) a blocchi, e (4) ad innesto.

Esempio di copolimero

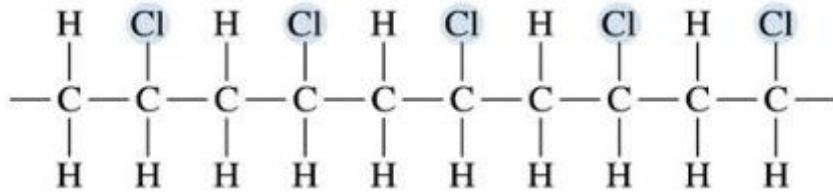


SBS

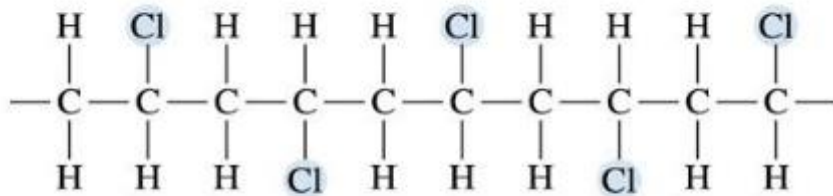


La struttura del copolimero stirene-butadiene-stirene (elastomero termoplastico). A temp. ambiente i domini di polistirene sono rigidi ($T < T_g$) mentre il polibutadiene è viscoelastico. I domini di polistirene funzionano come unità di reticolazione.

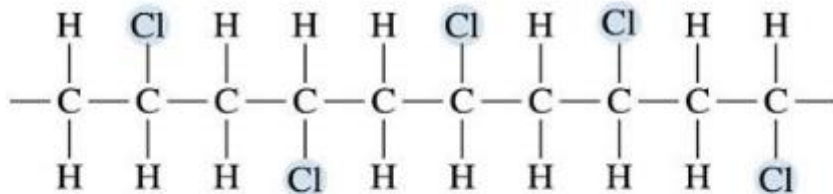
Configurazione delle macromolecole: stereoisomeria



(a)



(b)



(c)

**Tre possibili
configurazioni:**

(a) isotattico

(b) sindiotattico

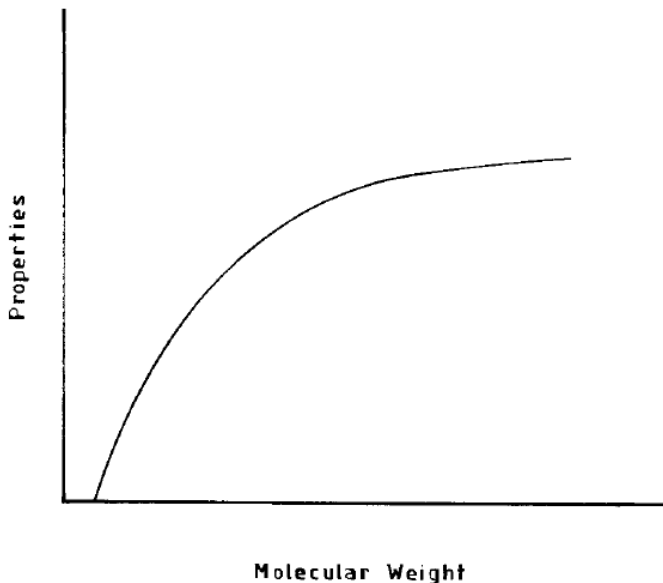
(c) atattico.

Peso molecolare e grado di polimerizzazione

I polimeri non sono formati da molecole tutte uguali. Ogni macromolecola è caratterizzata da un certo peso molecolare.

Durante il processo di polimerizzazione, non tutte le catene polimeriche avranno la stessa lunghezza: questo si traduce in una distribuzione di pesi molecolari.

Si considera perciò un *peso molecolare medio*.

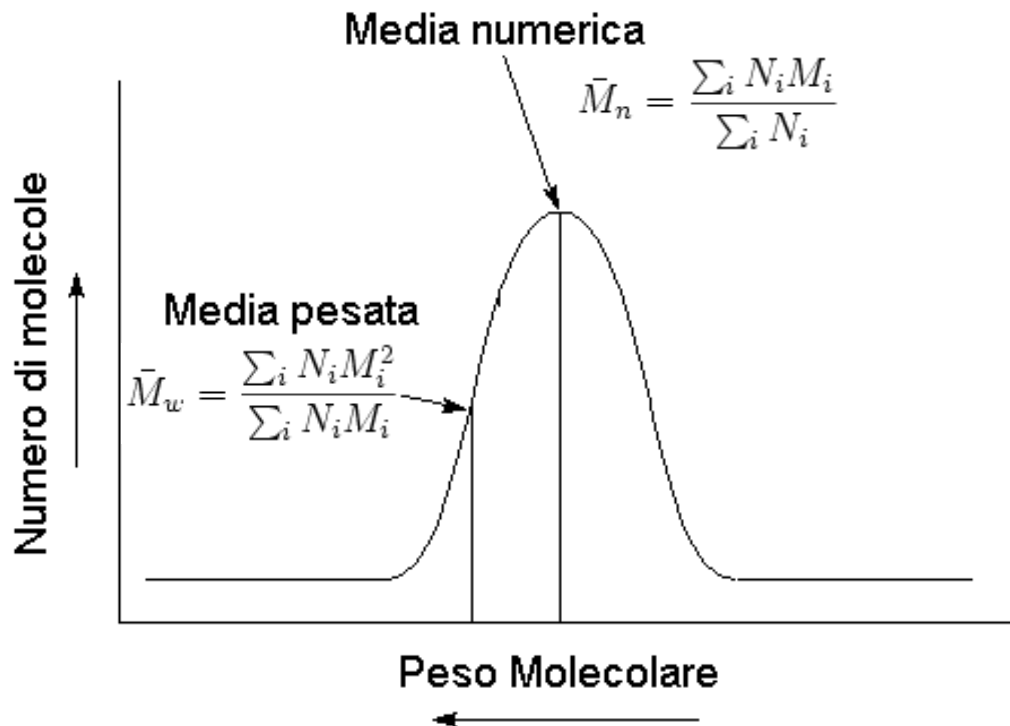


Il valore del peso molecolare medio influenza le proprietà meccaniche del polimero che, in generale, migliorano all' aumentare di esso

Proprietà come: resistenza a trazione, allungamento a rottura, modulo elastico, resistenza all' impatto, viscosità, solubilità

Peso molecolare e grado di polimerizzazione

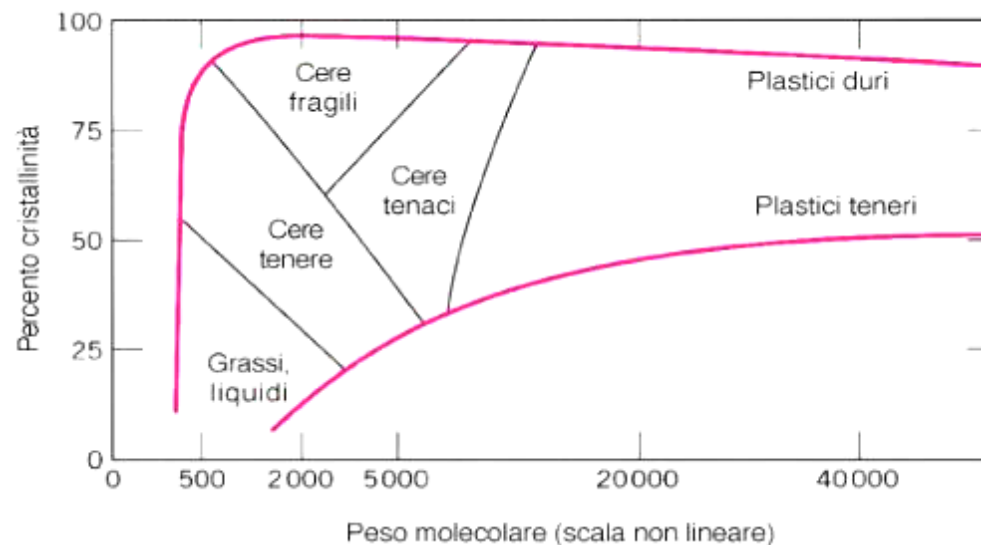
In un materiale polimerico il peso (o meglio la massa) molecolare non è un valore univocamente definito, ovvero non tutte le catene hanno la stessa lunghezza: i pesi molecolari seguono una funzione di distribuzione



Il grado di polimerizzazione è definito come il rapporto tra peso molecolare del polimero e peso molecolare dell'unità strutturale: anche in questo caso esiste un valore medio numerico ed uno ponderale

Peso molecolare e grado di polimerizzazione

Grado di Polimerizzazione [n]	Peso Molecolare	Consistenza	Temperatura di rammollimento [°C]	Viscosità a 130°C [Poise]
70	1000	oleoso	37.5	0.4
280	4000	ceroso	93	5.2
500	7000	solido malleabile	98	120
850	12000	solido rigido	104	3000
1500	21000	solido rigido	110	$1 \cdot 10^6$
2700	38000	solido rigido	112	$3 \cdot 10^8$

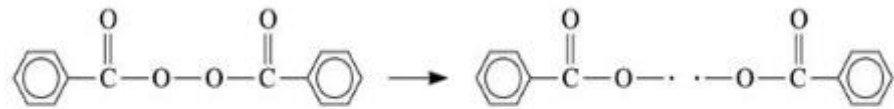
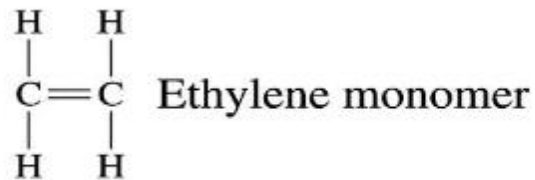


Sintesi di polimeri: poliaddizione

Si parla di poliaddizione quando i monomeri entrano nella catena polimerica senza che vi sia alcuna variazione di peso molecolare a seguito di reazioni di eliminazione di prodotti secondari

ESEMPIO: IL POLIETILENE

1. Iniziazione o apertura



Radicale primario

Primo monomero

Macroradicalo in accrescimento

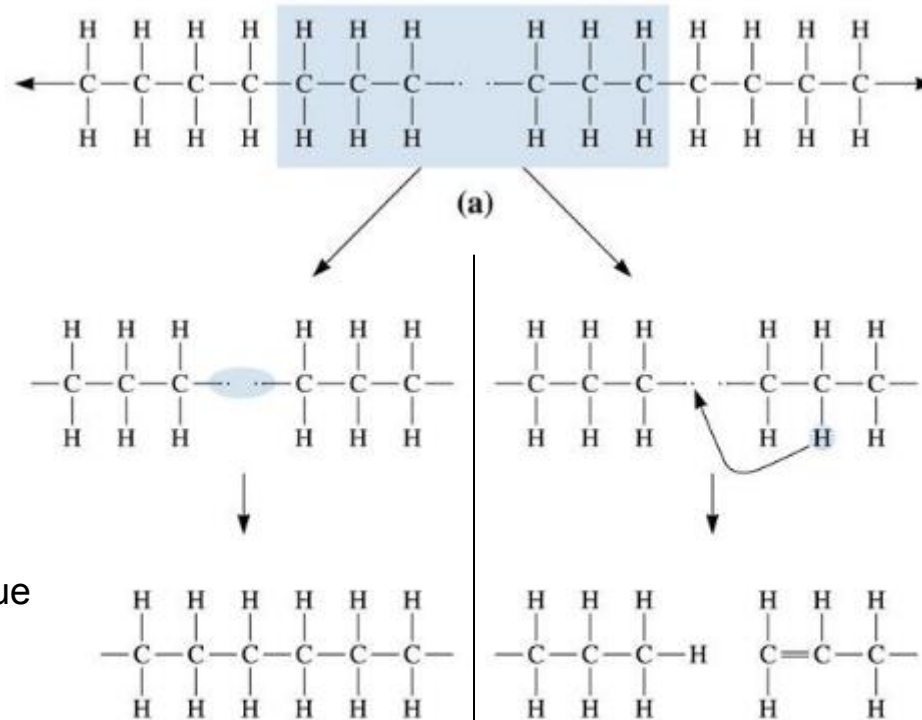


Sintesi di polimeri: poliaddizione

2. Propagazione



3. Chiusura



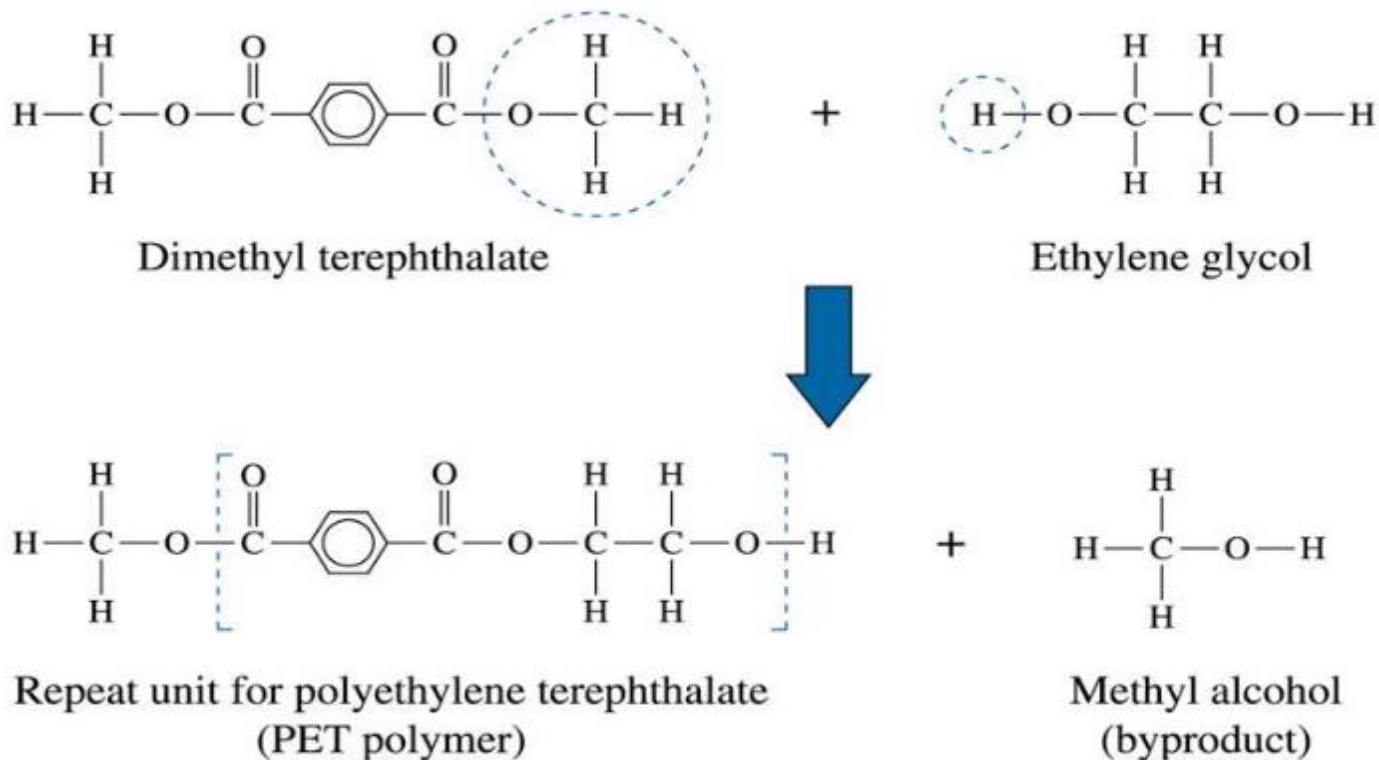
Accoppiamento di due macroradicali in accrescimento

Disproporzione

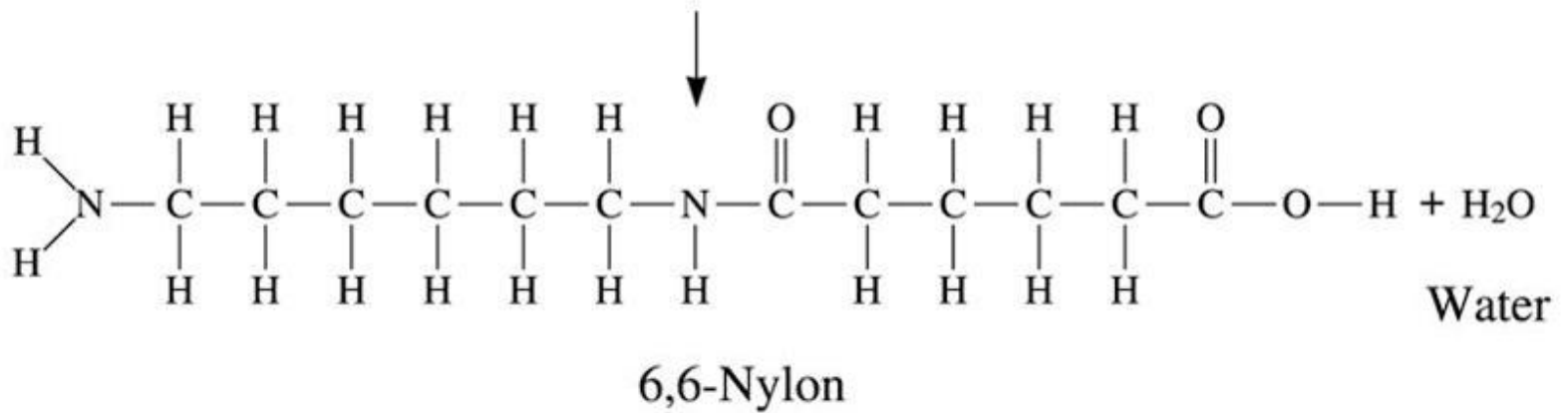
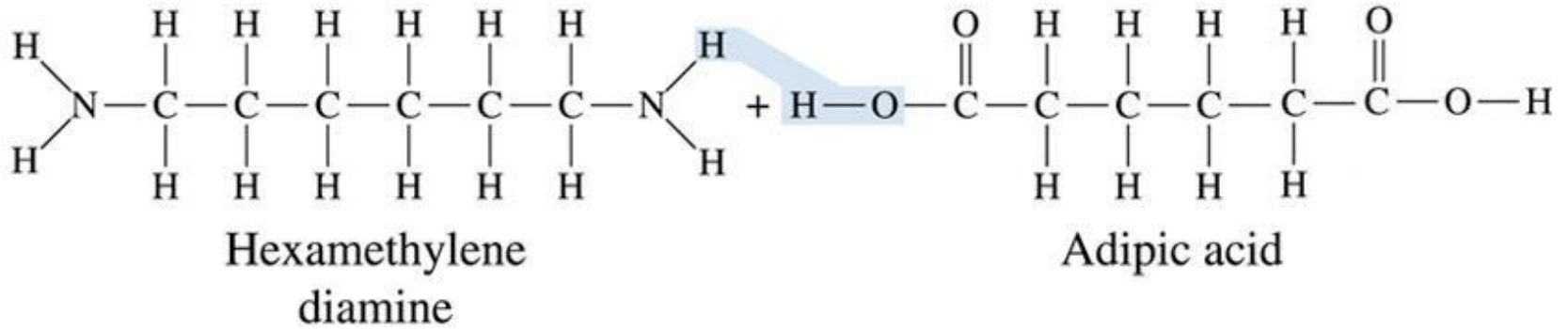
Sintesi di polimeri: policondensazione

Si parla di policondensazione quando i monomeri si combinano tra loro per formare la catena polimerica con variazione di peso molecolare a seguito di eliminazione di prodotti secondari

ESEMPIO: IL POLIETILENTERFTALATO (PET)



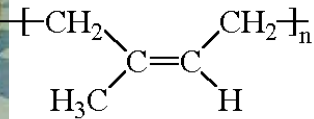
Sintesi di polimeri: policondensazione



Impiego dei polimeri



SBS, poliisoprene e poliisobutilene.



Poliisoprene o gomma naturale



PE, PS



poliisoprene e polibutadiene.

Per le lenti: **policarbonato.**



N e o p r e n e
(policloroprene)

PVC



Poliestere



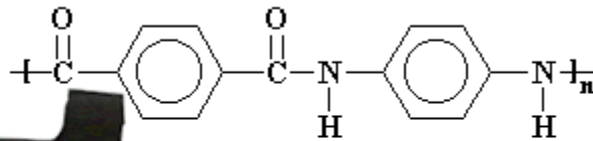
Impiego dei polimeri



Nylon



ABS



Kevlar



Suola in SBS

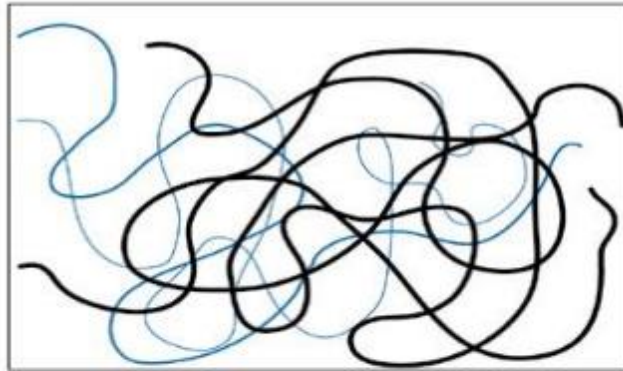
Classificazione dei materiali polimerici

- **Termoplastici** – Polimeri lineari o ramificati nei quali le catene molecolari *non* sono interconnesse le une alle altre con legami primari. Rammolliscono per effetto del riscaldamento e quindi sono facilmente lavorabili e modellabili.
- **Termoindurenti** – Polimeri fortemente caratterizzati da legami primari (covalenti) tra le catene, così da formare una struttura tridimensionale di macromolecole legate da legami forti (strutture reticolari). Sono ottenuti da precursori facilmente lavorabili che reticolano quando riscaldati. Una volta reticolata, la resina termoindurente non rammollisce per effetto del calore e non può più essere rimodellata.
- **Elastomeri** - Polimeri (termoplastici o termoindurenti poco reticolati) che hanno una deformazione elastica $> 200\%$.

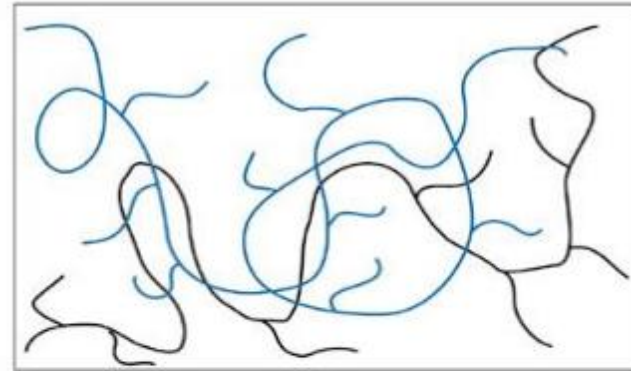
Materiali polimerici

Macromolecole in polimeri termoplastici (a, b) e termoindurenti (c, d).

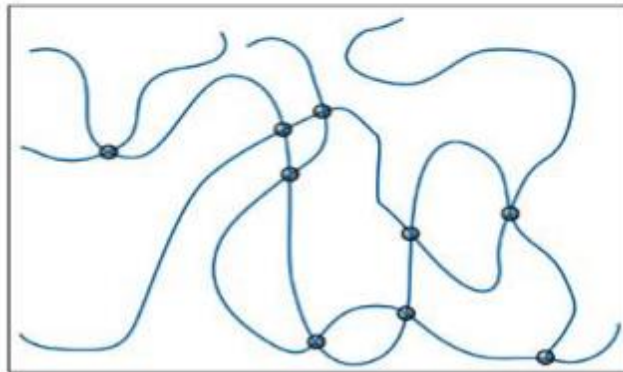
Nei termoindurenti sono visibili i legami primari incrociati (cross-linking) tra le catene.



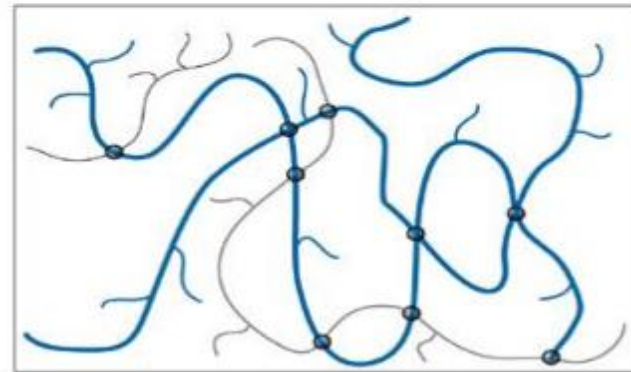
(a)



(b)



(c)

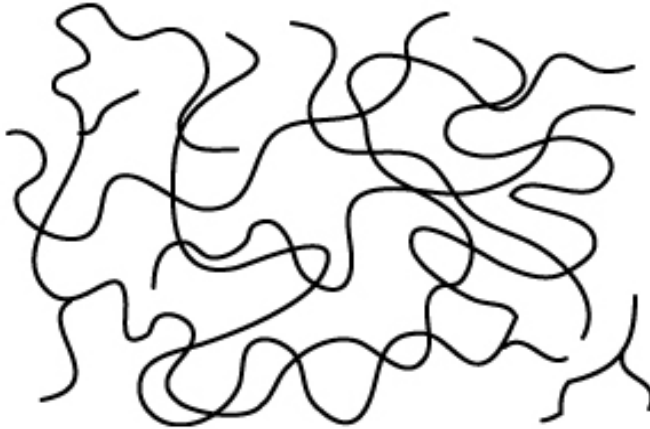


(d)

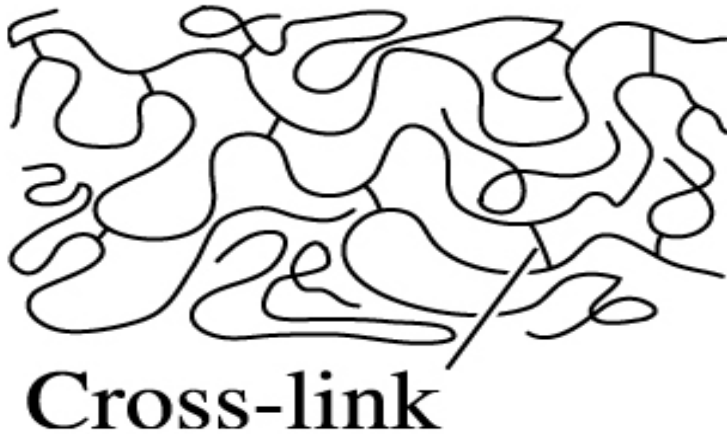
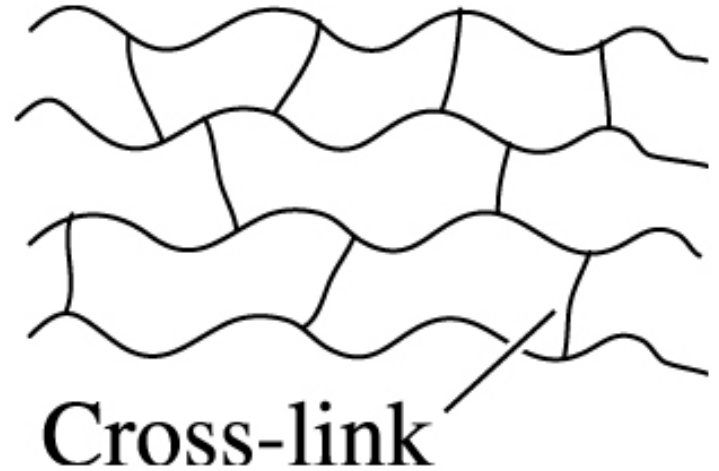
Sia i termoplastici che i termoindurenti possono essere a catena ramificata.

Materiali polimerici

Polimero termoplastico



Polimero termoindurente



Elastomero

Materiali polimerici

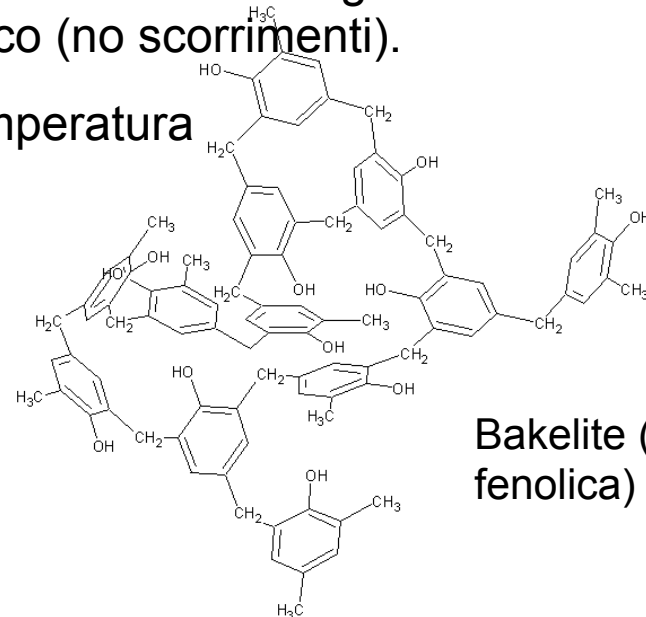
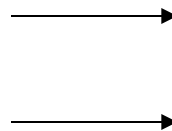
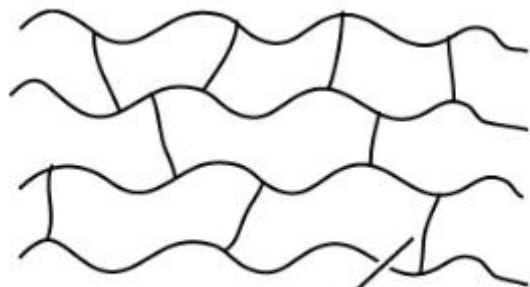
Interazione tra le macromolecole nei polimeri termoindurenti

Il comportamento dei polimeri **termoindurenti** è fortemente dipendente dal grado di reticolazione, dalla densità dei legami tra catene e dalla forza di tali legami.

La mobilità dei baricentri delle macromolecole è fortemente ridotta per la presenza dei legami primari incrociati.

Le catene non possono scorrere tra di loro, quindi questi polimeri mostrano scarsa deformabilità, sempre minore all'aumentare del grado di reticolazione. Il comportamento è elastico (no scorrimenti).

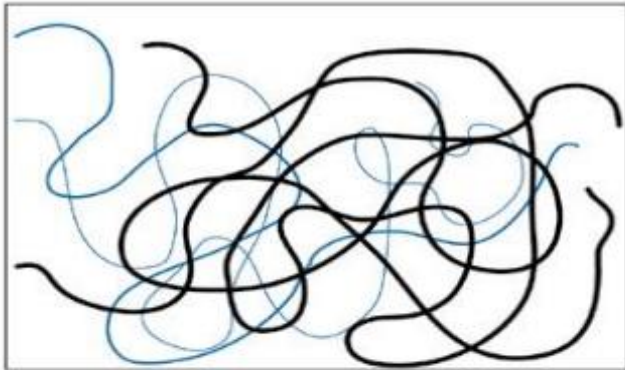
Questi materiali all'aumentare della temperatura si decompongono (rottura legami) ma non rammoliscono.



Bakelite (resina fenolica)

Materiali polimerici

Interazione tra le macromolecole nei polimeri termoplastici e negli elastomeri



Le catene dei polimeri termoplastici amorfi e degli elastomeri tendono ad assumere (massimo disordine) una configurazione a “gomitolo”. L’interazione tra le macromolecole, e quindi il comportamento macroscopico del materiale è fortemente condizionato dagli “aggrovigliamenti” che si formano tra le macromolecole.

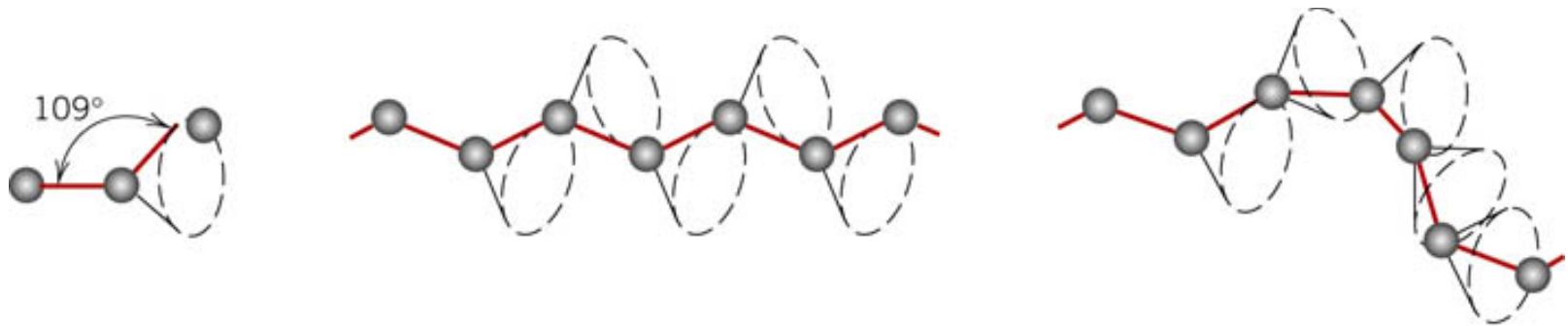
Ma le macromolecole interagiscono tra di loro anche con legami secondari (forze di Van der Waals, attrazione tra dipoli elettrici permanenti, temporanei o indotti)

Se la struttura della macromolecola è molto regolare (per es. isotattica) è possibile la formazione di una fase cristallina nella massa polimerica, con conseguente diminuzione delle distanze intermolecolari (> coesione molecolare).

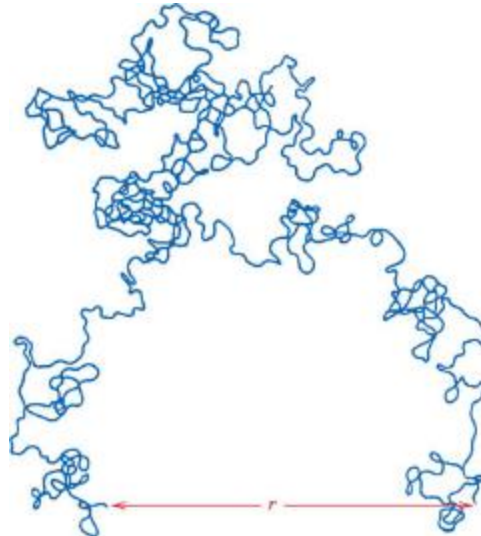
Questo non avviene negli elastomeri, che solitamente non sono cristallini.

Conformazione della catena polimerica

Possibili rotazioni intorno ai legami semplici



Una macromolecola può, per effetto della rotazione intorno ai legami semplici, assumere una infinità di disposizioni nello spazio: si va da catene giacenti su un piano (conformazione detta a “catena distesa”) a macromolecole avvolte su se stesse in modo casuale.



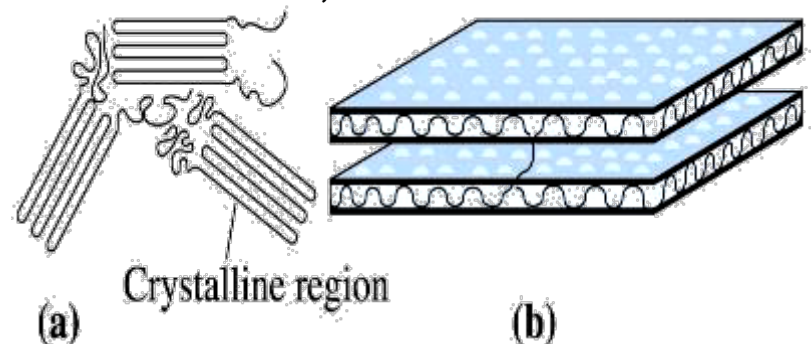
Per alcuni polimeri, la rotazione all'interno del cono può essere ostacolata dalla presenza di gruppi laterali “ingombranti”

Materiali polimerici

Interazione tra le macromolecole nei polimeri termoplastici

Quindi l'interazione tra le macromolecole dipende da:

- Lunghezza delle catene: all'aumentare della lunghezza aumenta la rigidità del materiale (più aggrovigliamento, maggior numero di legami secondari, > difficoltà di scorrimento);
- Configurazione totalmente amorfa a gomitolo o parzialmente cristallina: dipende dalla regolarità della catena e da fattori sterici;
- Forze elettrostatiche tra le catene.



La rigidità del materiale dipende fortemente dalle interazioni intermolecolari; ma queste interazioni (relativamente deboli, legami secondari) dipendono altrettanto fortemente dal moto di agitazione termica degli atomi delle macromolecole:

Le proprietà reologiche dei polimeri termoplastici e degli elastomeri sono dunque fortemente dipendenti dalla temperatura

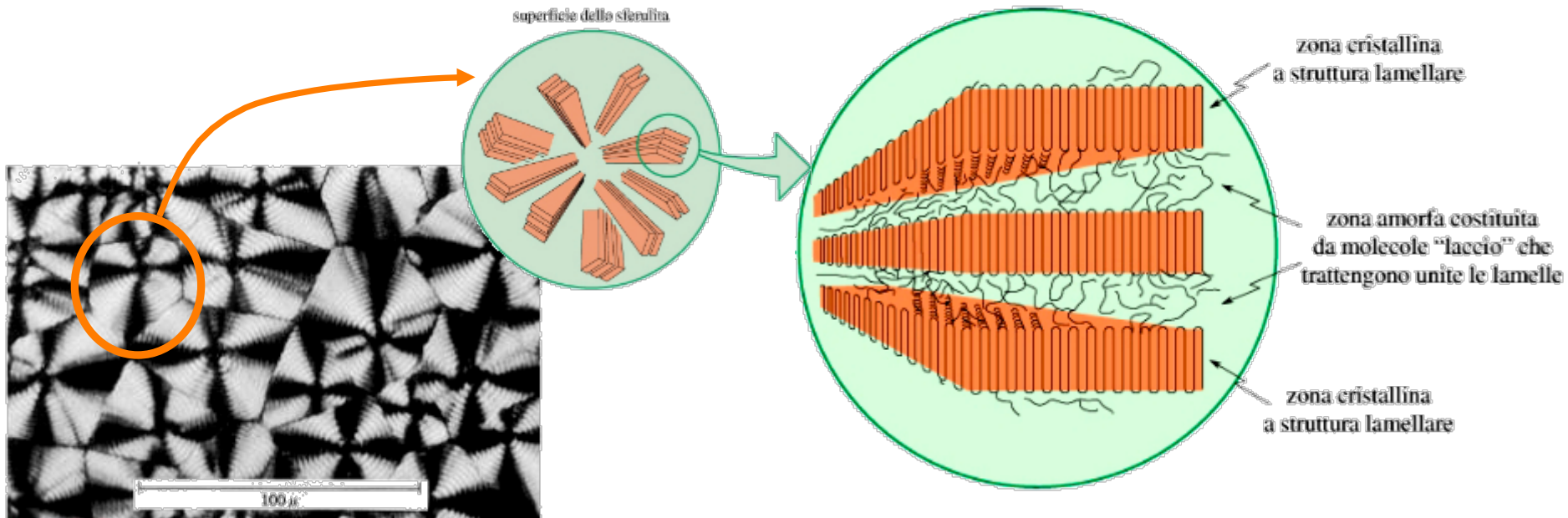
Solidi polimerici cristallini

Nei liquidi, nei liquidi sottoraffreddati e nei solidi amorfi l'ordine strutturale è a CORTO RAGGIO

Nei solidi cristallini la struttura è regolare e l'ordine è a LUNGO RAGGIO

I polimeri caratterizzati da sistemi tattici sono in grado di cristallizzare; i sistemi atattici hanno irregolarità molecolari tali da impedire solitamente la cristallizzazione: questi polimeri, indipendentemente dalla temperatura, hanno sempre la struttura "disordinata" del liquido (ordine a corto raggio) ovvero sono solidi amorfi.

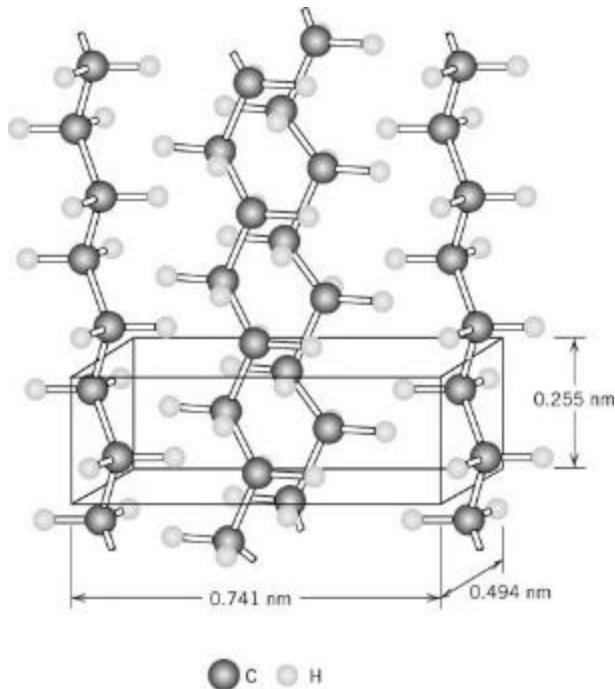
Anche i polimeri cristallini contengono una percentuale di fase amorfa.



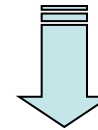
Solidi polimerici cristallini

- Importante perché influenza le proprietà meccaniche, termiche e ottiche dei polimeri
- I polimeri non sono mai completamente cristallini: coesistenza di regioni cristalline all'interno di una fase amorfa

PE



Celle unitarie molto complesse!!



Disposizione di macromolecole e non ioni o atomi

Solidi polimerici cristallini

La porzione di materia, morfologicamente definita cristallina, può coesistere con una porzione amorfa, in una quantità relativa che dipende dalla struttura delle macromolecole e dalla “storia termica” del materiale.

Il **grado di cristallinità** di un polimero dipende dalla **velocità di raffreddamento** durante la solidificazione e dalla **configurazione della catene**.

La cristallinità tende ad aumentare al diminuire della velocità di raffreddamento (maggiore tempo a disposizione per allineare e distribuire le catene).

Nel processo di associazione delle macromolecole per formare un solido polimerico, le molecole devono avvicinarsi il più possibile le une alle altre. Ne deriva che qualunque caratteristica delle catene polimeriche che impedisce tale processo ostacolerà il raggiungimento di un elevato grado di cristallinità.

Solidi polimerici cristallini

- la cristallizzazione non è favorita in polimeri che sono formati da strutture ripetitive complesse. Per esempio, la cristallizzazione è difficilmente impedita in polimeri semplici come il PE, anche per velocità di raffreddamento elevate;
- all' aumentare della complessità dei gruppi laterali, diminuisce la tendenza a cristallizzare (es. polistirene con anello benzenico vs. polietilene con H);
- polimeri con molecole lineari tendono a cristallizzare più facilmente visto che non ci sono particolari restrizioni all' allineamento delle macromolecole (HDPE vs LDPE); la presenza di ramificazioni ostacola la cristallizzazione → strutture altamente reticolate sono totalmente amorfe;
- polimeri atattici cristallizzano con difficoltà, mentre la cristallizzazione è favorita per polimeri isotattici e sindiotattici dove la regolarità della disposizione dei gruppi laterali consente un migliore impacchettamento delle catene.

Sono un ostacolo alla cristallinità:

Monomeri complessi

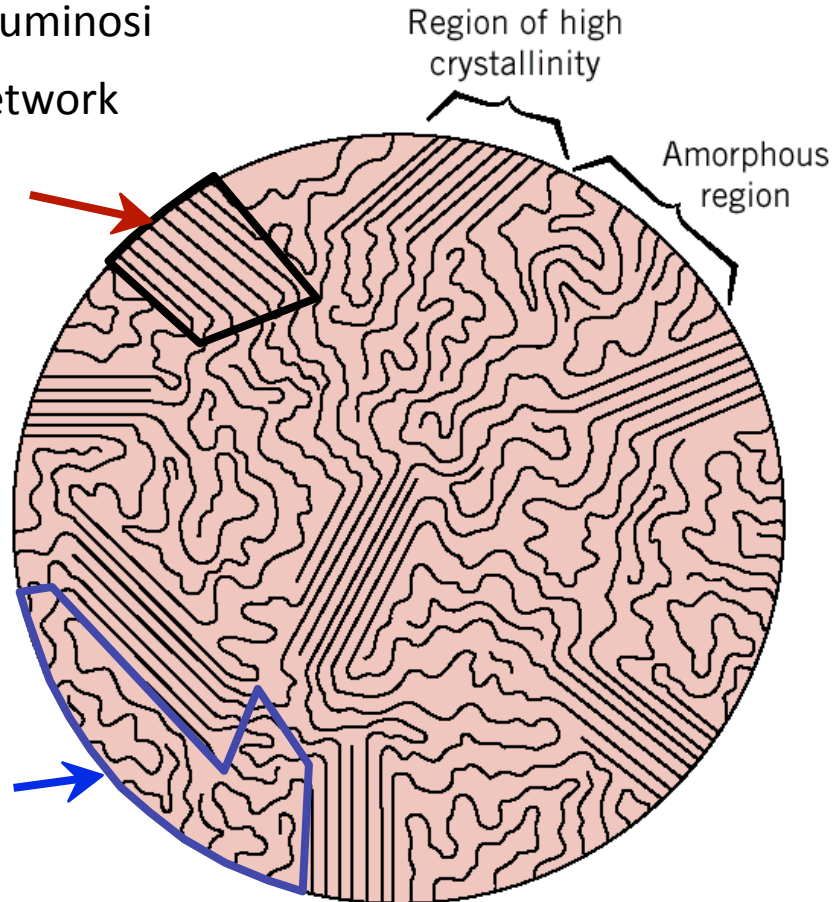
Presenza di gruppi laterali voluminosi

Ramificazioni, crosslinking, network

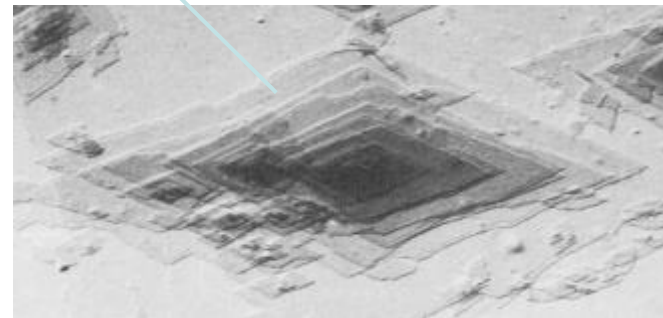
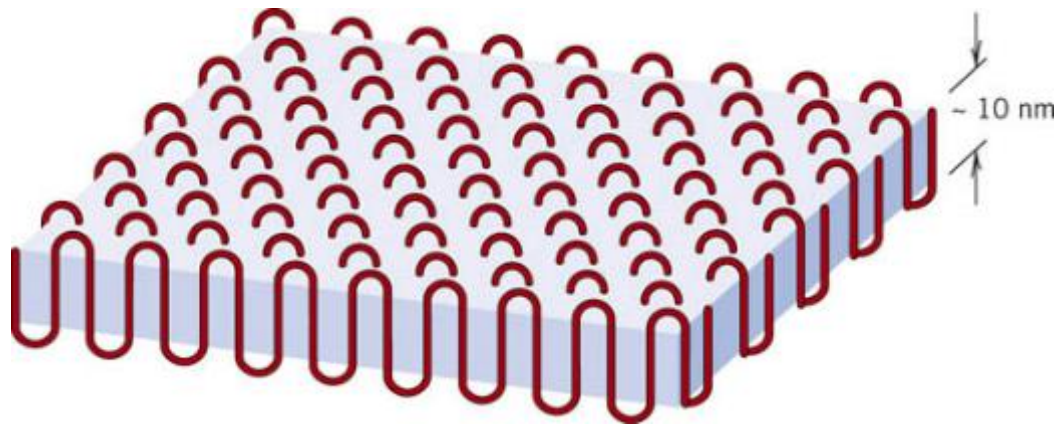
Atatticità

regione
cristallina

regione
amorfa

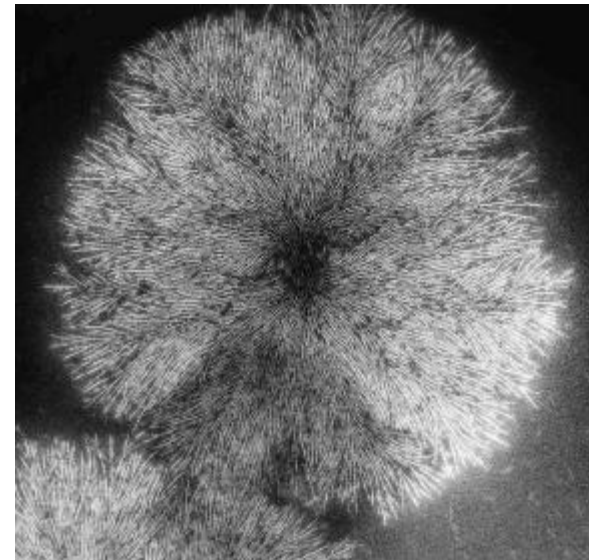
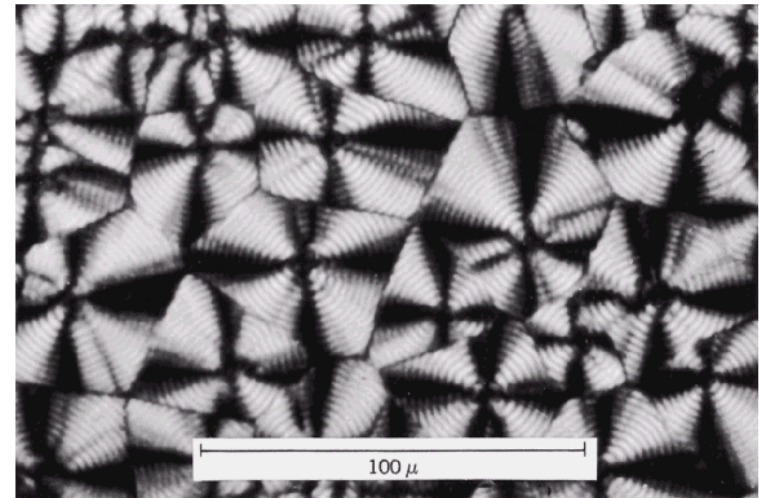
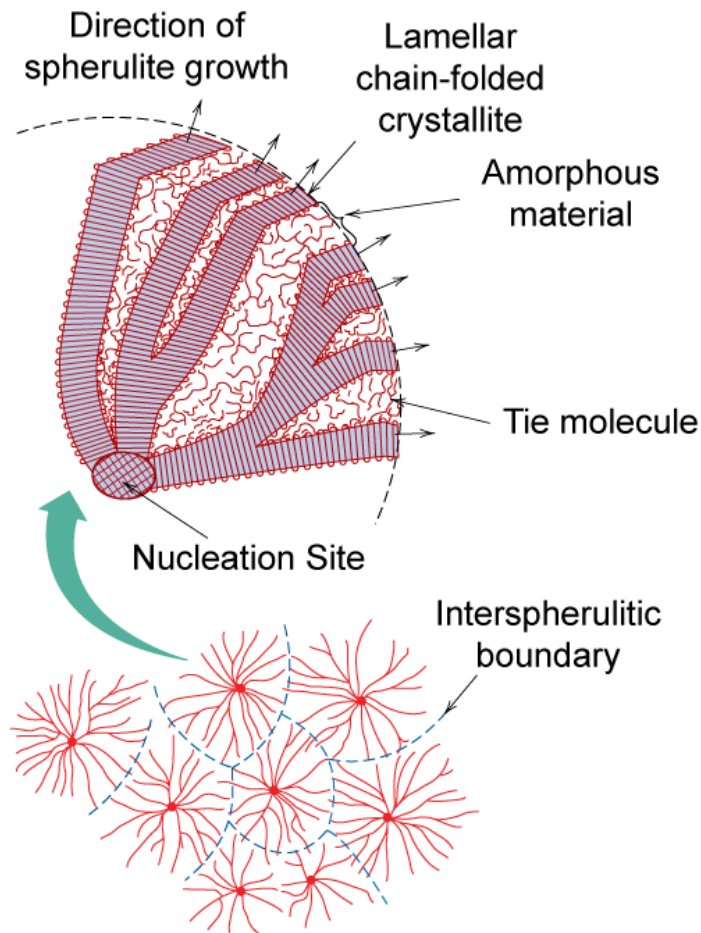


L'unità fondamentale che caratterizza la morfologia dei cristalli polimerici è la *lamella*, un arrangiamento regolare in cui le macromolecole sono ripiegate su loro stesse



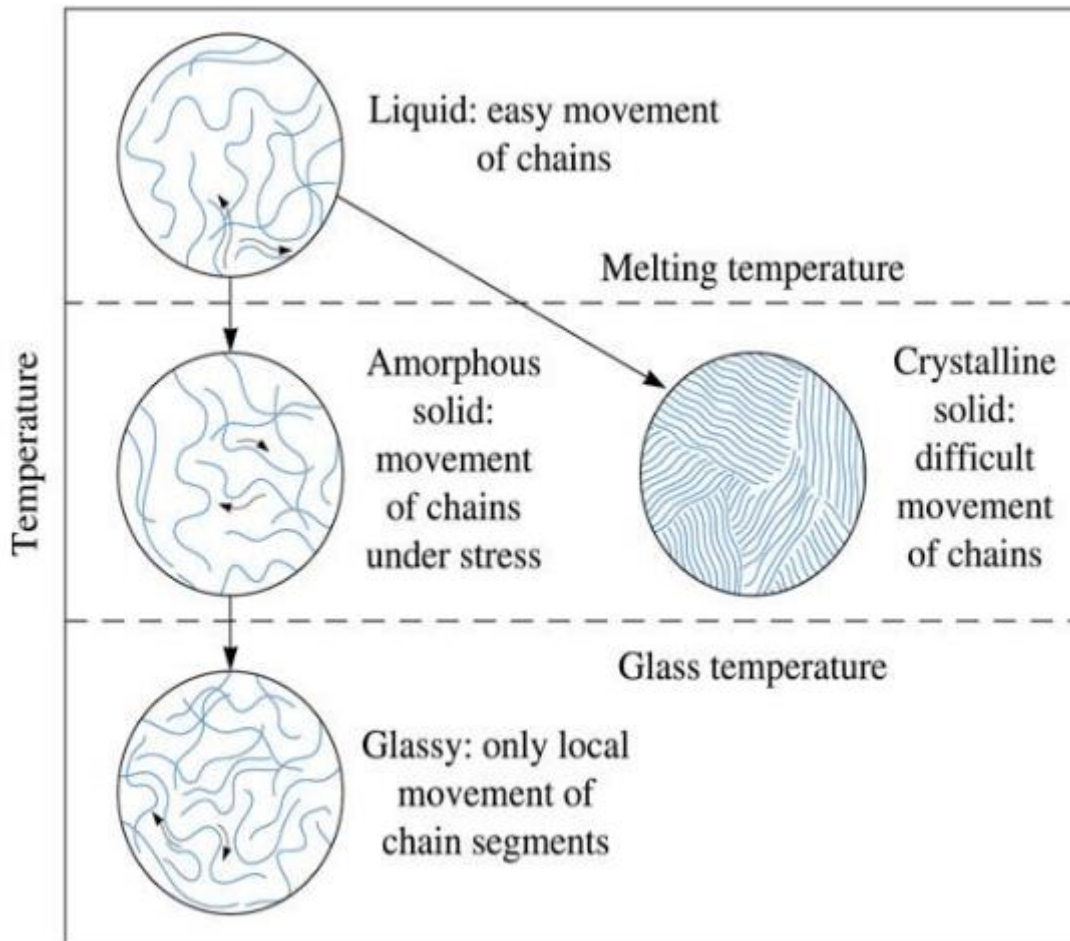
PE

I polimeri sono altresì in grado di organizzare le lamelle in strutture più complesse, come gli *sferuliti*. Lo sferulita contiene un insieme di cristalli lamellari orientati con l'asse della catena perpendicolare alla direzione radiale di crescita dello sferulita.



Transizioni termiche nei polimeri

Struttura dei solidi polimerici



Molecole semplici e piccole tendono a cristallizzare rapidamente se raffreddate alle temperature opportune. Molecole più grandi e complesse (come i polimeri) devono subire riarrangiamenti traslazionali e conformazionali per organizzarsi in cristalli e la loro velocità di cristallizzazione può essere ridotta a tal punto da formare un materiale rigido e allo stato "vetroso". In molti casi la struttura dei polimeri è talmente irregolare (polimeri atattici, ad esempio) che non si possono formare delle strutture cristalline.

Se un polimero è amorfo, la transizione solido-liquido si verifica in modo graduale, passando attraverso uno stato intermedio “gommoso” (rubbery state). La transizione dallo stato duro e fragile vetroso in uno stato gommoso si verifica in un ristretto intervallo di temperature noto come ***transizione vetrosa***. Nel caso di un polimero semicristallino, tale trasformazione si verifica solo nelle regioni amorfe, perché le regioni cristalline rimangono inalterate. Se si prosegue il riscaldamento, si raggiunge la ***temperatura di fusione*** delle regioni cristalline. Al contrario dei materiali “semplici”, il valore di T_m dipende dal grado di cristallinità e dalla distribuzione dimensionale dei cristalliti.

RIASSUMENDO

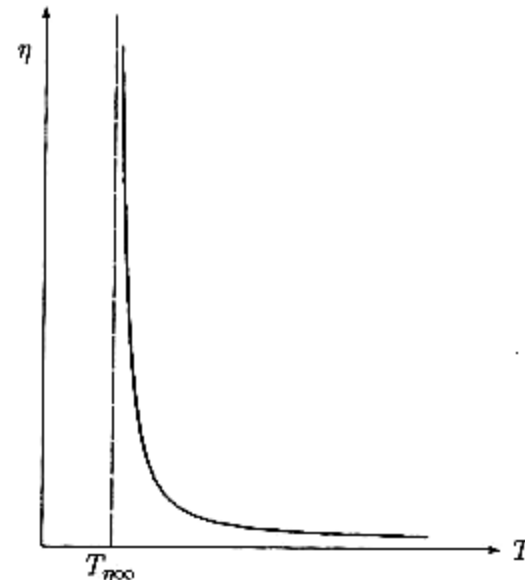
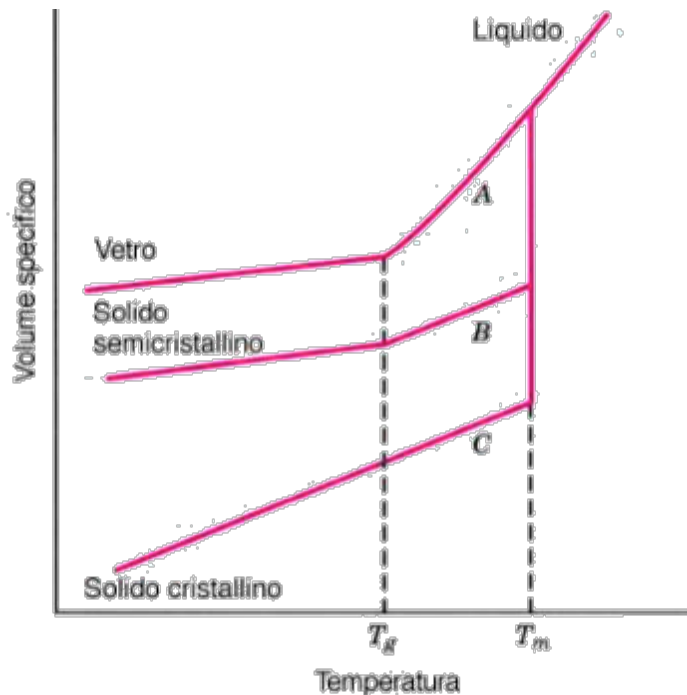
Quando si diminuisce la temperatura di un polimero che si trova allo stato fluido diminuisce con continuità il suo volume specifico e, di conseguenza, diminuisce anche gradualmente la mobilità delle catene fino a quando si raggiunge una temperatura alle quale i movimenti di lunghi segmenti molecolari risultano essere impediti. Poiché gli unici movimenti molecolari possibili rimangono quelli a corto raggio di piccoli gruppi atomici, il comportamento del polimero passa da gommoso a vetroso. La temperatura alla quale avviene questa transizione è la *temperatura di transizione vetrosa*.

La temperatura di transizione vetrosa T_g

Riducendo la temperatura di un liquido sottoraffreddato si assiste ad un rapido incremento della sua viscosità η in un ristretto intervallo di temperatura: al di sotto di un valore critico di temperatura (T_g caratteristico del materiale) la viscosità tende asintoticamente all'infinito.

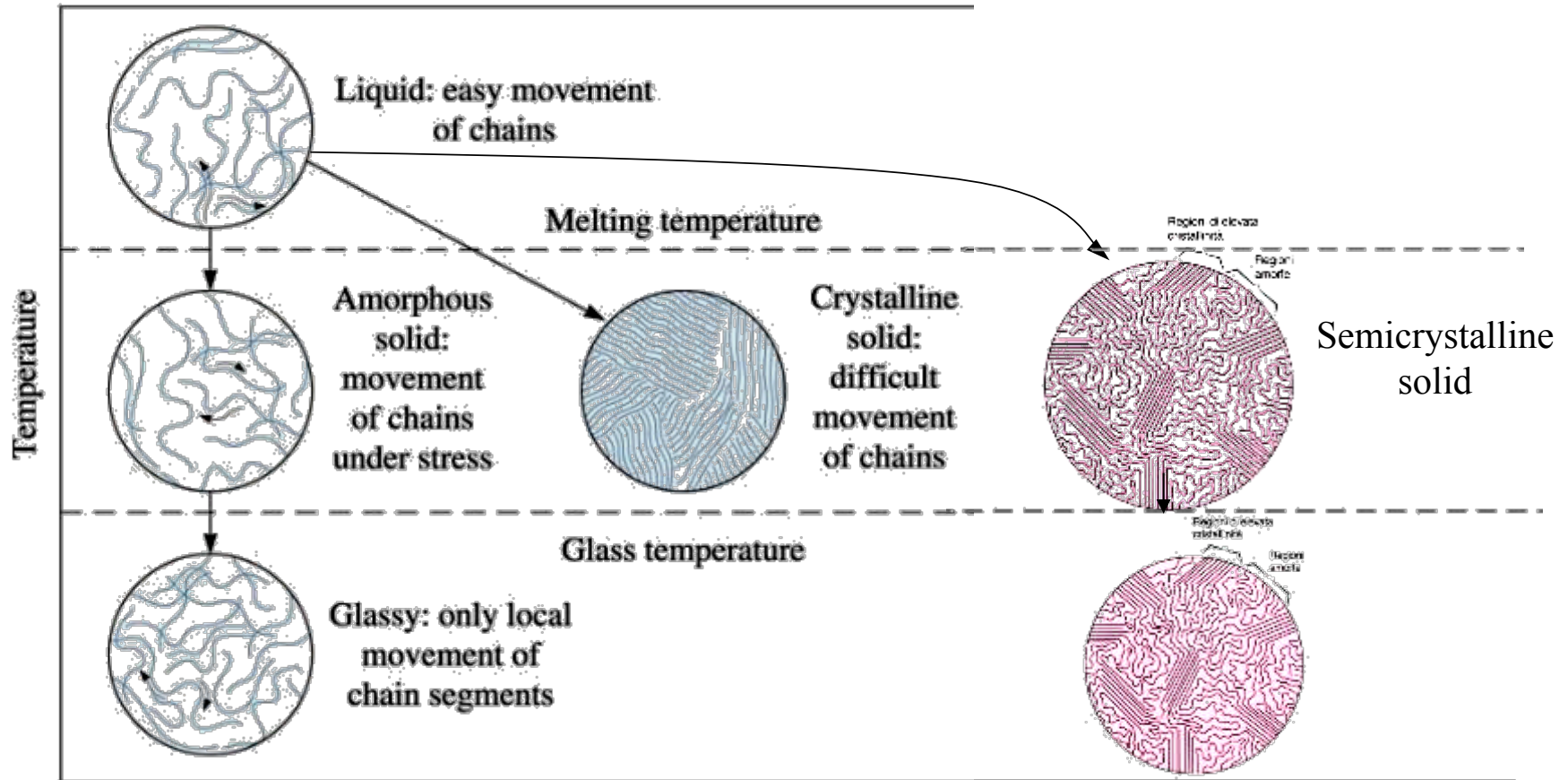
Questo fenomeno è indice della transizione del sistema da stato di liquido sottoraffreddato a solido amorfo dalle caratteristiche vetrose.

Nel solido vetroso gli elementi strutturali sono bloccati: sono possibili i movimenti di vibrazione attorno alle posizioni di equilibrio ma non si ha praticamente alcuna possibilità di traslazione all'interno del sistema, che è congelato in una situazione di non equilibrio.



Andamento della viscosità di un liquido in funzione della temperatura.

Struttura dei solidi polimerici



La temperatura di transizione vetrosa T_g

Il passaggio da liquido sottoraffreddato a solido amorfo dipende dalle velocità di raffreddamento e di riarrangiamento strutturale.

Sopra T_g il sistema è in grado di adeguare la propria struttura alle condizioni termodinamiche variabili durante il raffreddamento; al di sotto di T_g la velocità di modifica strutturale è minore della v. di variazione della temperatura del sistema, quindi non si è più in condizioni di equilibrio.

Si vede che il valore di T_g dipende anche da V_R :
all' aumentare della V_R aumenta la T_g (se V_R aumenta di un ordine di grandezza, T_g aumenta di 5-10 °C)

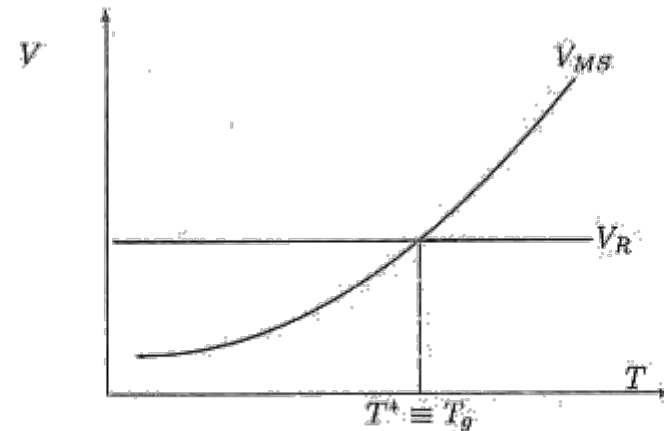
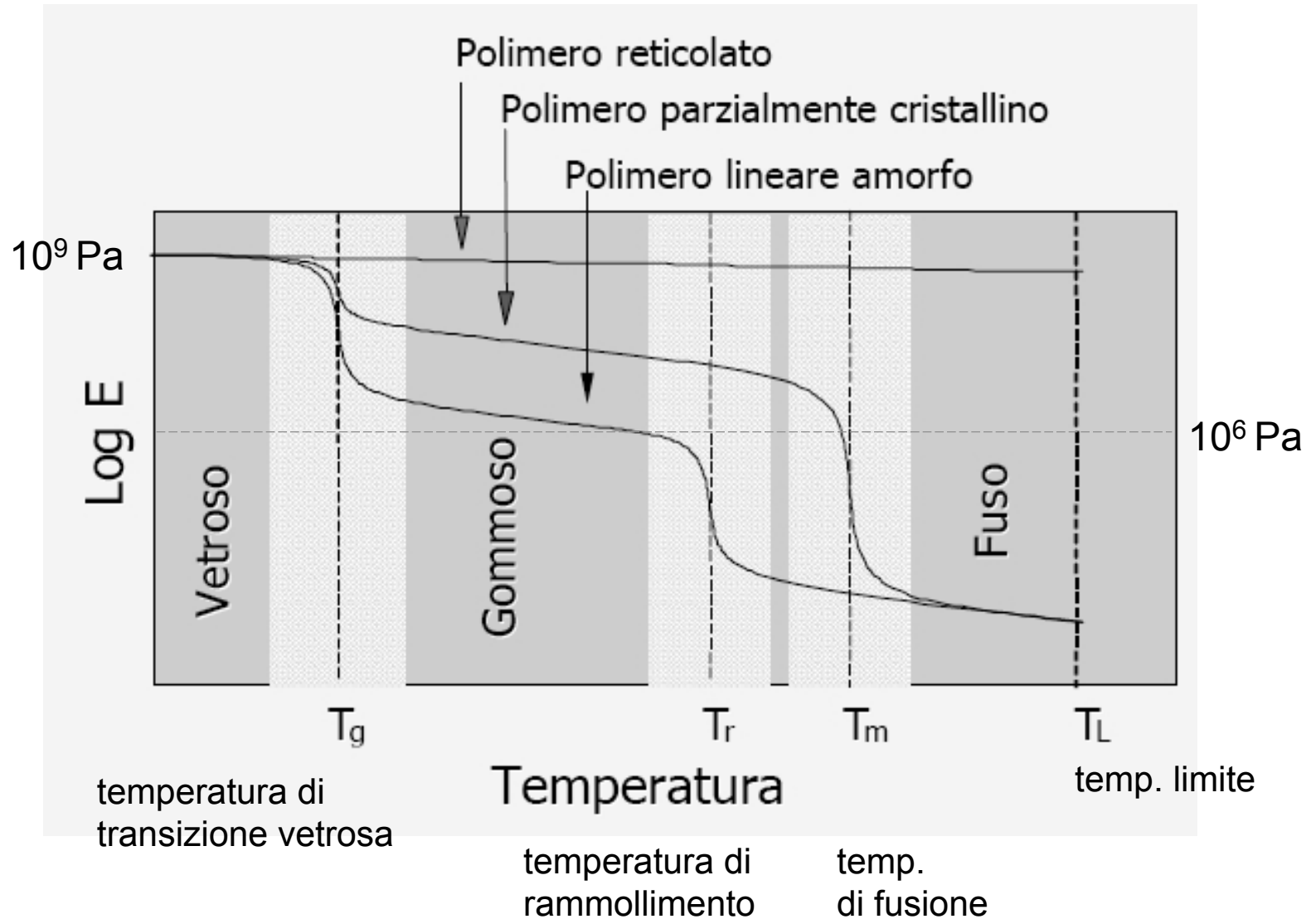


Figura 7.3. Andamento relativo della velocità di raffreddamento V_R e della velocità delle modificazioni strutturali V_{MS} durante una esperienza.

Modulo elastico e temperatura di transizione vetrosa T_g



Fattori che influenzano la T_g di un polimero

In corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa si verifica un movimento cooperativo di segmenti di catene su larga scala. È perciò da attendersi che qualunque fattore (strutturale o esterno) in grado di modificare la mobilità delle catene avrà effetto sul valore della T_g . Alcuni di questi fattori strutturali sono:

- flessibilità della catena
- impedimento sterico
- polarità
- peso molecolare
- ramificazioni
- reticolazioni
- cristallinità

Flessibilità della catena

La flessibilità della catena è determinata dalla facilità con la quale si verifica la rotazione intorno ai legami primari. Polimeri con minore impedimento alla rotazione interna hanno bassi valori di T_g . La presenza di strutture cicliche irrigidisce la catena principale.

La presenza di gruppi laterali voluminosi che sono rigidi e vicini alla catena principale causano impedimento sterico, diminuendo la mobilità della catena ed aumentando la T_g .


Table 4.2 *Enhancement of T_g by Steric Hindrance*

Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
→ Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-120
→ Polypropylene	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-10
→ Polystyrene	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	100
Poly(α -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	192
Poly(<i>o</i> -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)}{\text{CH}}-$	119
Poly(<i>m</i> -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)}{\text{CH}}-$	72


Forze attrattive intercatena

I legami intercatena nei polimeri sono legami di tipo secondario. Di conseguenza, è da attendersi che la presenza di forze intermolecolari forti comporti un aumento della T_g . Effetto della polarità:

Table 4.6 *Effect of Polarity on T_g*



Polymer	Repeat Unit	Dielectric Constant at 1kHz	$T_g(^{\circ}\text{C})$
Polypropylene	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CH_3	2.2–2.3	-10
Poly(vinyl chloride)	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ Cl	3.39	87
Polyacrylonitrile	$\text{---CH}_2\text{---CH---}$ CN	5.5	103



effetto sterico
simile ma
aumento
della polarità

Peso molecolare

Le estremità delle catene sono vincolate solo ad una estremità, al contrario di quanto accade per i segmenti interni di catena e perciò mostrano una maggiore mobilità. All' aumentare del numero di estremità delle catene (che significa una diminuzione del peso molecolare) ci sarà un miglioramento della mobilità e quindi una diminuzione della T_g . L' effetto è più marcato in corrispondenza dei bassi pesi molecolari

Reticolazione

La reticolazione implica la formazione di legami primari intermolecolari. Questo processo necessariamente comporta una riduzione della mobilità delle catene quindi T_g aumenta. Per sistemi altamente reticolati (resine termoindurenti, come fenoliche ed epossidiche) la temperatura di transizione è molto elevata (virtualmente infinita) perché sono consentiti solo movimenti di scorrimento tra le catene altamente localizzati.

Cristallinità

Nei polimeri semicristallini, i cristalliti possono essere considerati come dei cross-links di natura fisica che tendono ad irrigidire la struttura. La T_g tende perciò ad aumentare con l' aumentare del grado di cristallinità.

Temperatura di fusione

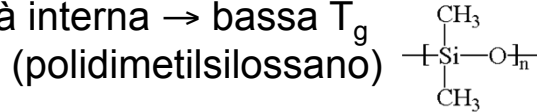
Durante la fusione di un polimero si dovrà necessariamente verificare una riorganizzazione delle molecole nel passaggio da uno stato ordinato a uno disordinato. Per la T_m valgono le stesse considerazioni fatte per la T_g .

**Sia T_m e T_g aumentano all'aumentare della rigidità della catena.
Rigidità della catena è aumentata da**

- **Gruppi laterali voluminosi**
- **Gruppi polari**
- **Doppi legami o gruppi aromatici**

Fattori che influenzano la T_g di un polimero

- Nei polimeri lineari la flessibilità della catena è il fattore più importante per la T_g : alta mobilità interna \rightarrow bassa T_g



- La T_g aumenta se alla catena principale sono legati gruppi voluminosi (vedi differenze tra PE, PP e PS)
- La T_g diminuisce se i gruppi laterali sono flessibili;
- La T_g aumenta all' aumentare delle forze intermolecolari (diminuzione della mobilità): quindi la presenza di gruppi polari e legami a idrogeno innalza la T_g (-Cl, -OH, -CN, vedi differenze tra PVC e PP);
- La T_g aumenta all' aumentare della cristallinità (minore mobilità, ma attenzione al PE);
- La T_g aumenta all' aumentare del grado di reticolazione (per polimeri molto reticolati non c'è transizione vetrosa);
- La T_g aumenta all' aumentare della massa molecolare del polimero fino a valori di massa molecolare pari a $M = 3 \cdot 10^4$; oltre questo valore la T_g rimane costante.

Polimero	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Polidimetilsilossano	- 130
Polietilene	- 110
Poli-1,4-cis-butadiene	- 108
Poli-1,4-trans-butadiene	- 83
Poli(etilenossido)	- 70
Polivinil-N-butil etere	- 55
Poliviniledene fluoruro	- 40
Poli-1-butene	- 25
Poliisobutil etere	- 18
Polipropilene	- 10
Poli- <i>n</i> -esil metacrilato	- 5
Poli(metilacrilato)	+ 10
Poli- <i>n</i> -butil metacrilato	+ 21
Poli(vinil acetato)	+ 32
Poli(etilene tereftalato)	+ 69
Poli(vinil cloruro)	+ 85
Polistirene	+ 100
Polimetilmetacrilato	+ 105
Policarbonato(bisfenolo A)	+ 145
Poli- α -metilstirene	+ 192
Poli(vinil carbazolo)	+ 202
Poli-2,4-dimetil-fenilenossido	+ 210
Poli(acenaftilene)	+ 321

Comportamento meccanico dei *polimeri*

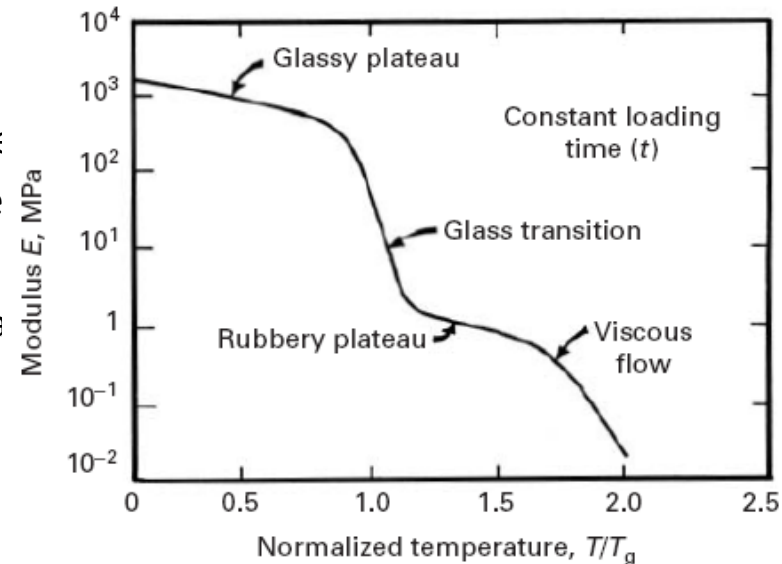
Le proprietà meccaniche dei polimeri dipendono da:

- **Velocità di deformazione**
- **Temperatura**
- **Natura dell' ambiente (presenza di acqua, ossigeno, solventi organici, ecc..)**

Comportamento viscoelastico dei polimeri

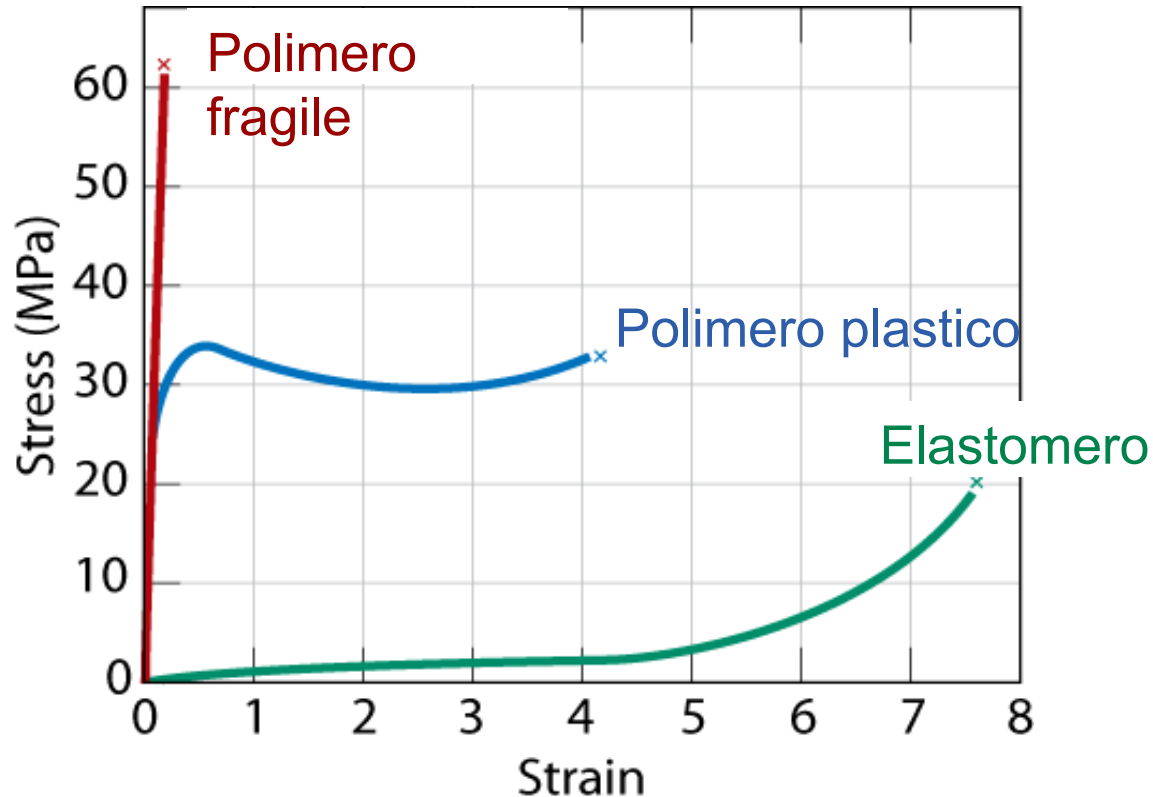
Il comportamento elastico dei materiali polimerici è più difficile da descrivere di quello dei metalli o dei ceramici, perché è fortemente dipendente sia dalla **temperatura** che dal **tempo**. Questo comportamento è detto **viscoelastico**.

Nella maggior parte dei polimeri, esistono delle variazioni “drammatiche” del modulo elastico tra 20°C e 200°C; per la maggior parte dei metalli e dei ceramici, le variazioni di modulo elastico in questo intervallo di temperatura possono essere trascurate. La temperatura di transizione vetrosa gioca un ruolo fondamentale nei polimeri. Per $T > T_g$ il modulo elastico è considerevolmente basso ed il comportamento può essere descritto come gommoso e viscoso. Per $T < T_g$ il modulo di elasticità è sensibilmente maggiore ed il comportamento è simile a quello di un solido elastico lineare.



Il modulo di elasticità varia da 10^3 a 10^{-1} MPa

Tipiche curve sforzo-deformazione per polimeri

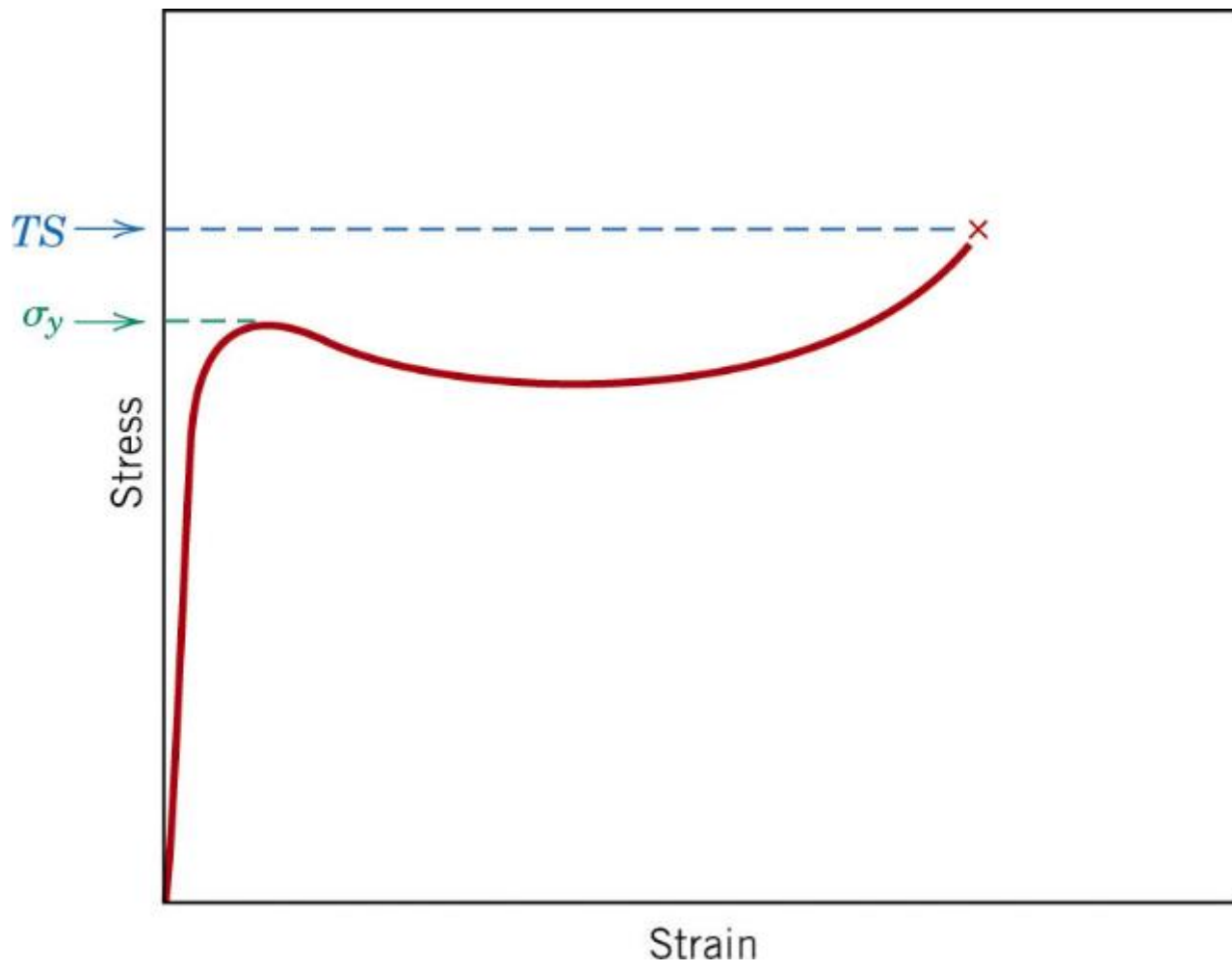


Da “zero assoluto” a punto di fusione → variazione $E \sim$ fattore 5

METALLI

ΔT anche di 30°C → variazione di $E \sim$ fattore 1000!!

POLIMERI

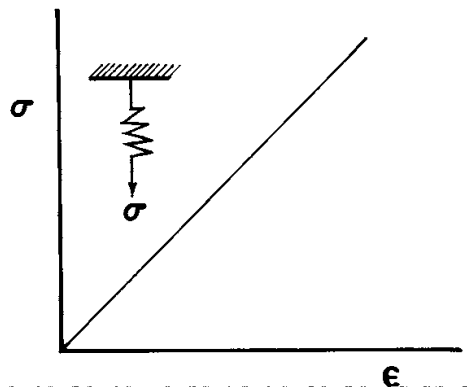
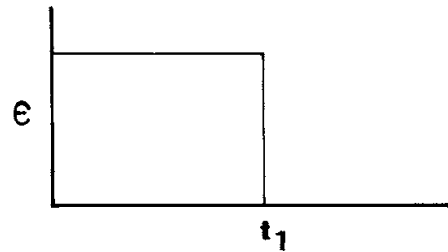


<i>Material</i>	<i>Specific Gravity</i>	<i>Tensile Modulus [GPa (ksi)]</i>	<i>Tensile Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Yield Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Elongation at Break (%)</i>
Polyethylene (low density)	0.917–0.932	0.17–0.28 (25–41)	8.3–31.4 (1.2–4.55)	9.0–14.5 (1.3–2.1)	100–650
Polyethylene (high density)	0.952–0.965	1.06–1.09 (155–158)	22.1–31.0 (3.2–4.5)	26.2–33.1 (3.8–4.8)	10–1200
Poly(vinyl chloride)	1.30–1.58	2.4–4.1 (350–600)	40.7–51.7 (5.9–7.5)	40.7–44.8 (5.9–6.5)	40–80
Polytetrafluoroethylene	2.14–2.20	0.40–0.55 (58–80)	20.7–34.5 (3.0–5.0)	—	200–400
Polypropylene	0.90–0.91	1.14–1.55 (165–225)	31–41.4 (4.5–6.0)	31.0–37.2 (4.5–5.4)	100–600
Polystyrene	1.04–1.05	2.28–3.28 (330–475)	35.9–51.7 (5.2–7.5)	—	1.2–2.5
Poly(methyl methacrylate)	1.17–1.20	2.24–3.24 (325–470)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	53.8–73.1 (7.8–10.6)	2.0–5.5
Phenol-formaldehyde	1.24–1.32	2.76–4.83 (400–700)	34.5–62.1 (5.0–9.0)	—	1.5–2.0
Nylon 6,6	1.13–1.15	1.58–3.80 (230–550)	75.9–94.5 (11.0–13.7)	44.8–82.8 (6.5–12)	15–300
Polyester (PET)	1.29–1.40	2.8–4.1 (400–600)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	59.3 (8.6)	30–300
Polycarbonate	1.20	2.38 (345)	62.8–72.4 (9.1–10.5)	62.1 (9.0)	110–150

I materiali polimerici mostrano una combinazione di proprietà elastiche e viscose

In generale, la deformazione dipendente dal tempo si verifica nei materiali a temperature tra $0,3$ e $0,5 T_m$. Nel caso dei materiali polimerici, che hanno temperature di fusione relativamente basse, si osserva una considerevole deformazione dipendente dal tempo anche a temperatura ambiente. Ciò è da ascrivere alle forze di van der Waals che esistono tra le catene polimeriche. Visto che tali forze sono relativamente deboli, una significativa deformazione dipendente dal tempo si può verificare per scorrimenti relativi tra macromolecole.

Comportamento elastico ideale



Il materiale elastico ideale non mostra dipendenza dal tempo. Il materiale risponde istantaneamente all'applicazione di una sollecitazione. Quando la sollecitazione è rimossa, il materiale recupera le sue dimensioni originali in modo completo ed istantaneamente. Inoltre, la deformazione indotta è sempre proporzionale alla sollecitazione applicata ed è indipendente dalla velocità alla quale il corpo è deformato (legge di Hooke) – Tale comportamento è schematizzabile con una molla.

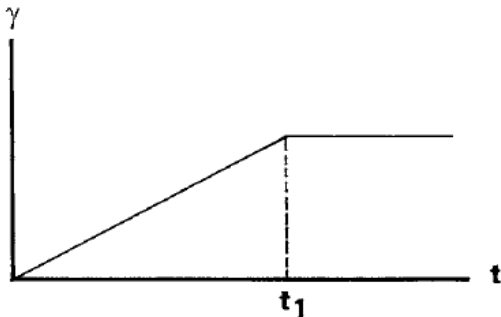
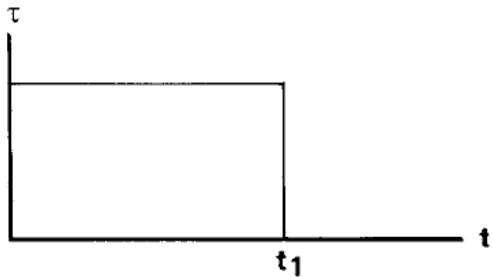
$$\sigma = E \epsilon$$

Comportamento viscoso ideale

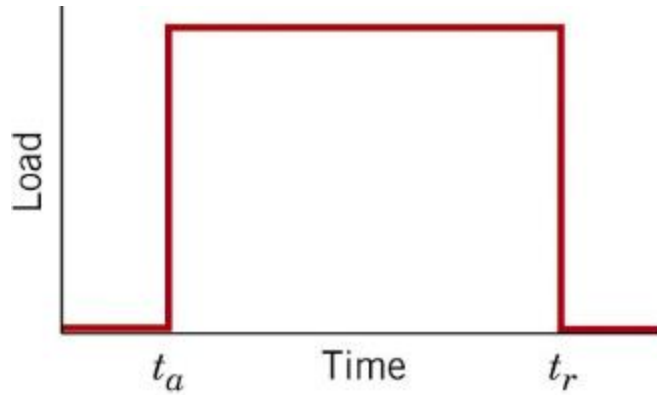
I fluidi non hanno carattere elastico: non possono sopportare una deformazione. La caratteristica dominante di un fluido è la viscosità. Secondo la legge di Newton, la risposta di un fluido ad una sollecitazione di taglio (τ) è un flusso viscoso dato da

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

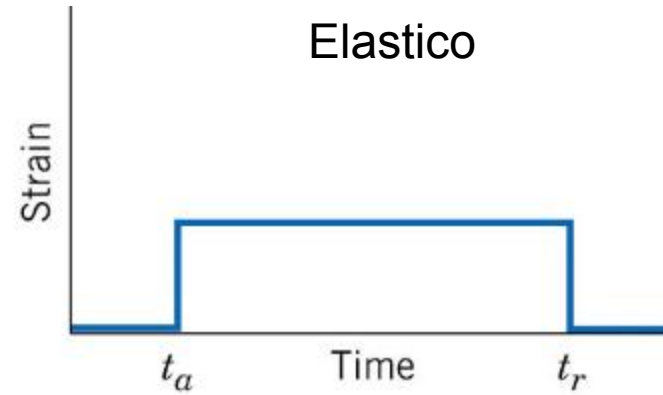
ove η è la viscosità. In questo caso dunque la deformazione è una funzione lineare del tempo per una sollecitazione applicata. Quando la sollecitazione applicata viene rimossa, rimane una deformazione permanente. Tale comportamento è schematizzabile con un ammortizzatore (un pistone che si muove all'interno di un cilindro contenente un fluido newtoniano) che non ha un modulo ma la resistenza al movimento è proporzionale alla velocità di deformazione.



Viscoelasticità

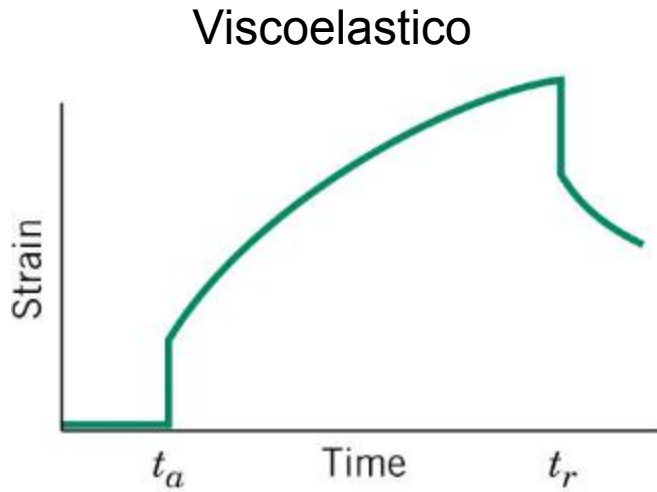


(a)



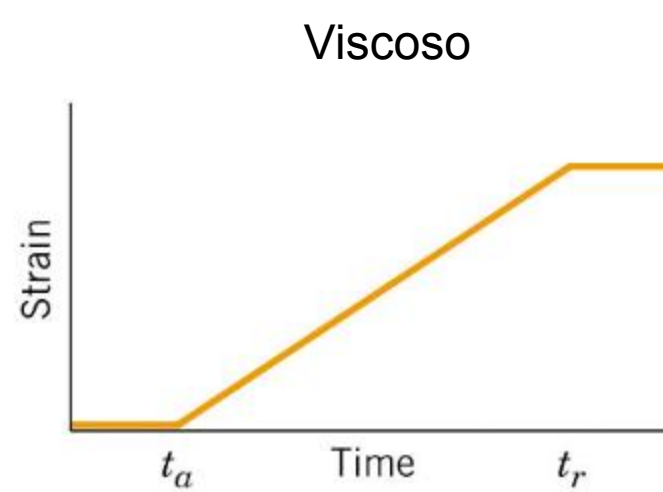
Elastico

(b)



Viscoelastico

(c)



Viscoso

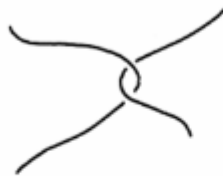
(d)

Proprietà viscoelastiche dei polimeri

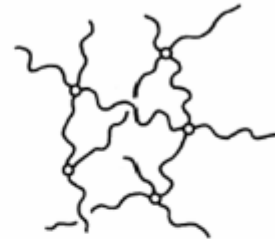
Perchè i polimeri sono viscoelastici *punto di vista microscopico*

macromolecole legate a formare un reticolo tridimensionale

legami non permanenti
(*entanglement*)



reticolo tipo elastomeri



LEGAME TOPOLOGICO

MODELLO RETICOLARE

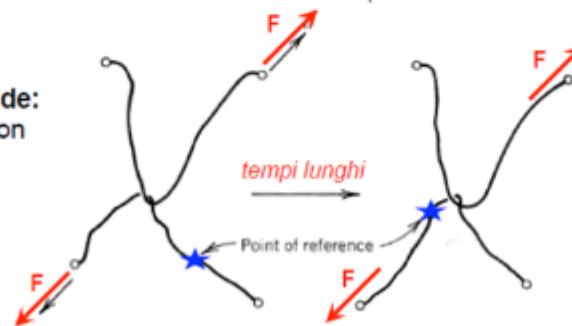
macromolecole mutuamente concatenate



effetti cooperativi
(le molecole si influenzano l' un l' altra)

deformazioni rapide:
gli *entanglement* non si dipanano

risposta elastica



deformazioni lente:
le catene scorrono,
gli *entanglement* si dipanano

risposta viscosa

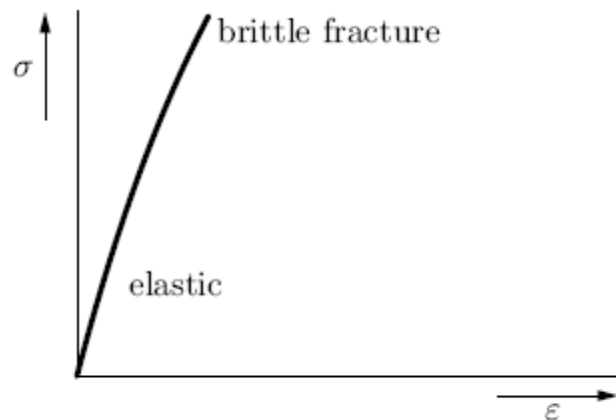
Figure 10.1 An illustration of reversible motion in a trapped entanglement under stress. The marked point of reference moves with time. When the stress is released, entropic forces return the chains to near their original positions.

Deformazione plastica dei polimeri

Il comportamento elastico è determinato dalla deformazione reversibile delle macromolecole ma i polimeri possono anche deformarsi plasticamente, con scorrimenti relativi tra le macromolecole anche su lunghe distanze.

Termoplastici amorfi

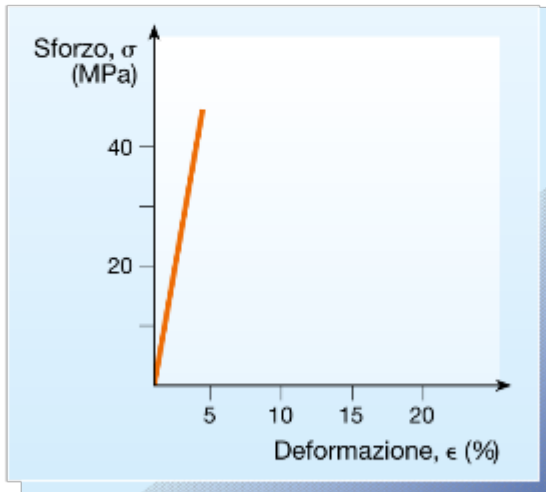
Molto lontano dalla T_g



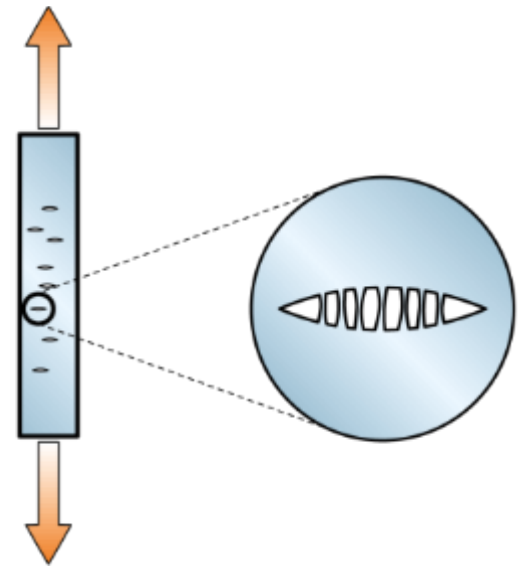
(a) $T < 0.8T_g$

A temperature inferiori di circa 80% della T_g , i legami tra le molecole sono così forti ed il volume specifico così piccolo che le macromolecole non possono scorrere le une rispetto alle altre. Sotto l'applicazione di una sollecitazione, le molecole sono stirate e se il carico è ulteriormente aumentato ne segue una frattura fragile per rottura dei legami.

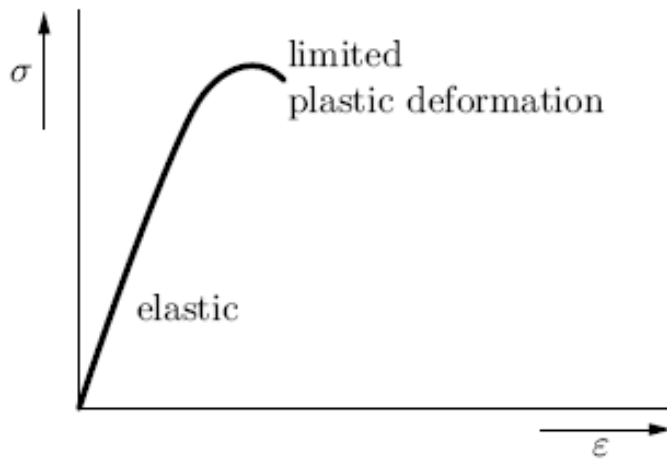
curva sforzo deformazione



fenomenologia



a - Snervamento per crazing



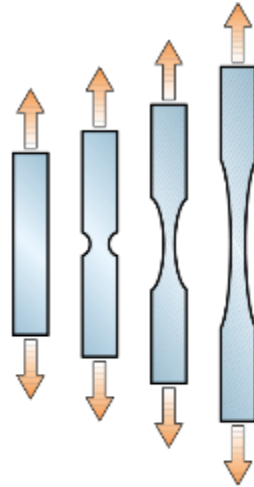
(b) $T \approx 0.8T_g$

A temperature prossime a 80% della T_g , i polimeri termoplastici amorfi hanno una limitata duttilità dovuta ad una maggiore possibilità di scorrimento delle catene.

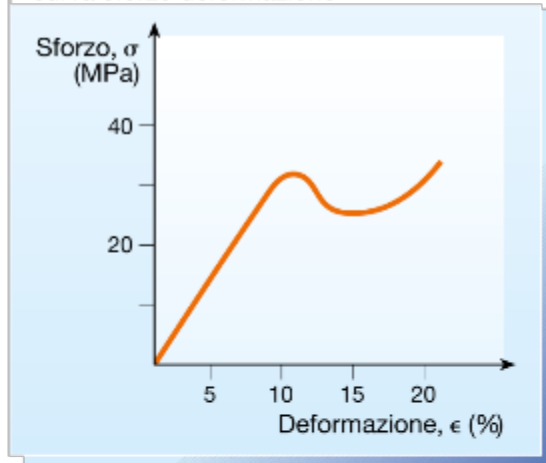
Vicino alla T_g

Se la temperatura è prossima alla T_g , le catene diventano sempre più mobili e possono riorganizzarsi (stiramento) in seguito all'applicazione della sollecitazione. Dopo che si è raggiunto lo snervamento, il campione comincia a manifestare la comparsa della strizione. Se la deformazione continua, sempre più molecole vengono stirate parallelamente. Il progressivo allinearsi delle catene comporta un locale "incrudimento" del materiale. Tale incrudimento può compensare la riduzione della sezione trasversale e precludere ulteriore strizione. Al contrario, la regione strizionata tende a crescere fino a che l'intero campione non è occupato da molecole stirate ed allineate.

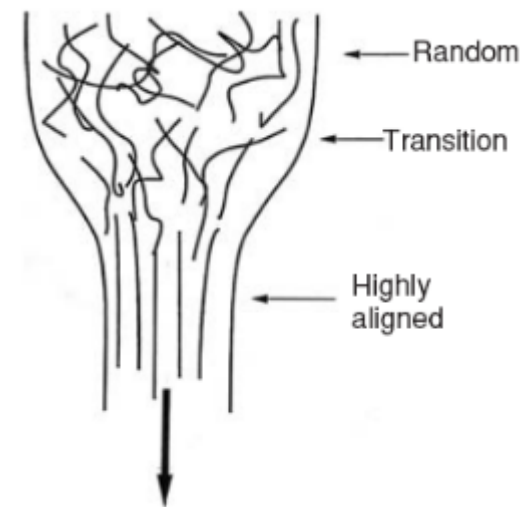
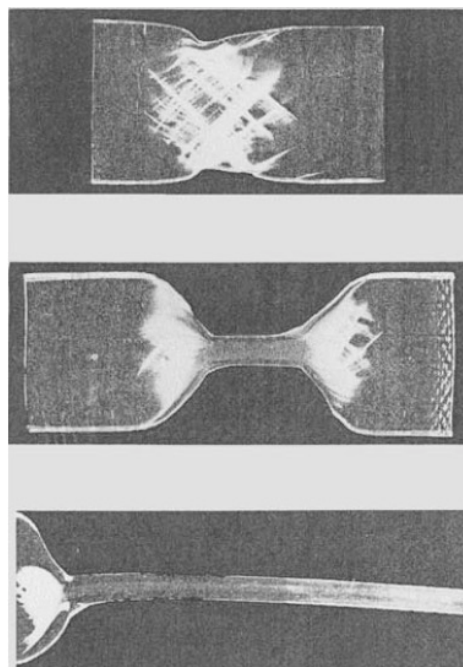
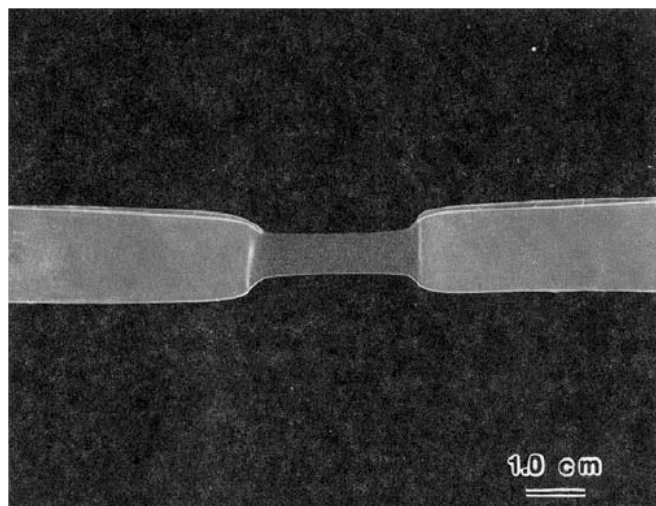
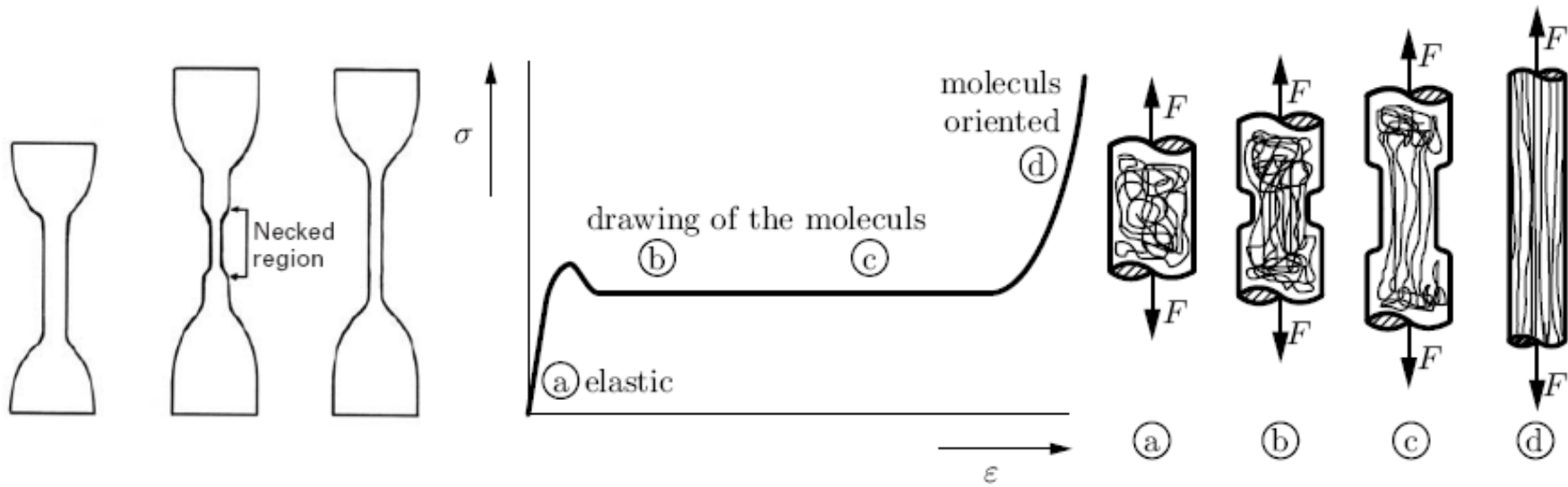
fenomenologia



curva sforzo deformazione



b - Snervamento per scorrimento



$$T > T_g$$

Se la temperatura supera la T_g , le catene possono facilmente scorrere le une rispetto alle altre a causa dell'aumento di volume specifico. Durante la deformazione plastica i termoplastici si comportano come liquidi altamente viscosi. La loro resistenza è perciò molto bassa.

Termoplastici semicristallini

La forza di legame tra le catene molecolari è maggiore nelle regioni cristalline che nelle regioni amorfe a causa delle minori distanze di legame e maggiore densità di legami. Ciò aumenta il modulo di Young ed anche la resistenza, anche a temperature superiori alla T_g .

Gli elastomeri e i termoindurenti consentono solo poca deformazione plastica perché i cross-links impediscono lo scorrimento relativo delle macromolecole. Gli elastomeri al di sopra della T_g mostrano deformazioni elastiche molto elevate; i termoindurenti sono invece fragili, con i legami covalenti che cedono causando rottura fragile.

Proprietà meccaniche

Comportamento sforzo deformazione per un polimero semicristallino

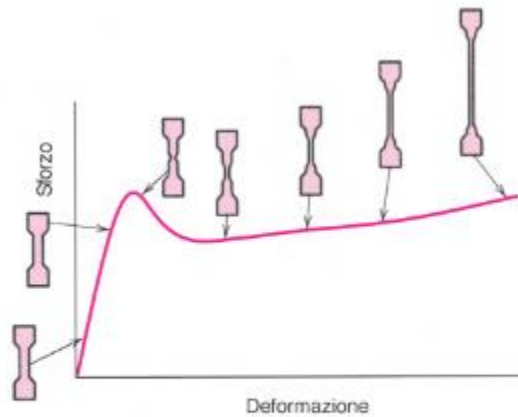


FIGURA 16.5 Curva sforzo-deformazione per un polimero semicristallino. Sono riportati anche i profili del provino durante vari stadi della deformazione. (Da Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Copyright © 1974, p.

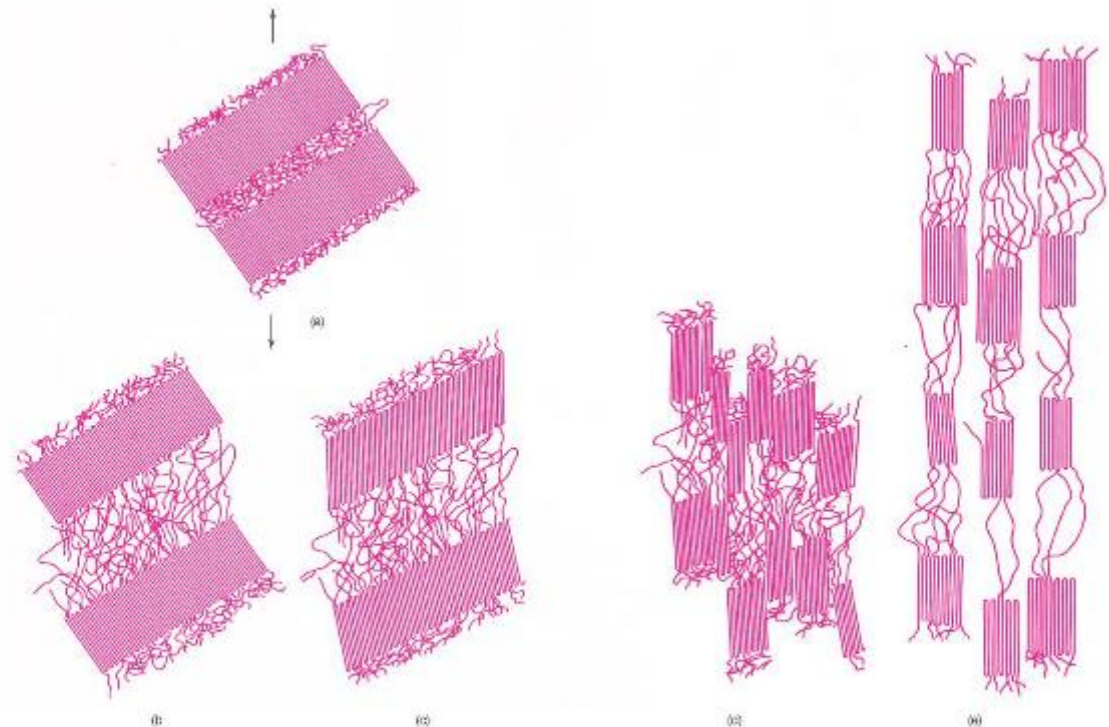
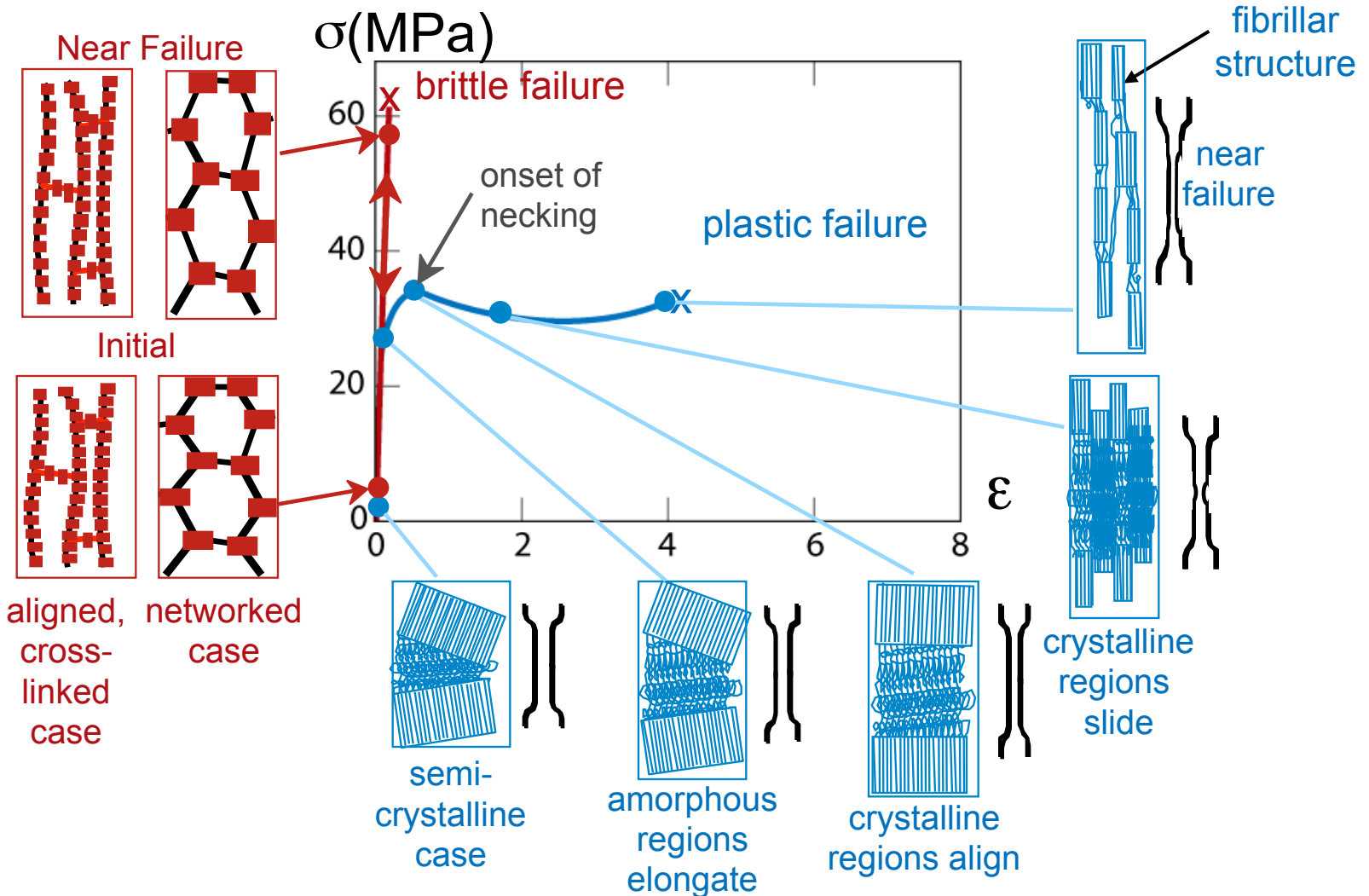


FIGURA 16.4 Stadi della deformazione di un polimero semicristallino. (a) Due lamelle a catene ripiegate, adiacenti a materiale amorfo interlaminare, prima della deformazione. (b) Allungamento delle catene della regione amorfa nel primo stadio della deformazione. (c) Rotazione delle lamelle durante il secondo stadio. (d) Separazione dei blocchi cristallini nel corso del terzo stadio. (e) Orientazione dei blocchi e delle catene della regione amorfa con l'asse di trazione nello stadio finale della deformazione. (Da Jerold M. Schultz, *Polymer Materials Science*, copyright © 1974, pp. 500-501. Ristampa autorizzata da Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.)

Proprietà meccaniche

Comportamento sforzo deformazione per un polimero semicristallino



Elastomeri

Definizione di elastomero (ASTM)

“un materiale che a temperatura ambiente può essere allungato ripetutamente per almeno due volte la sua lunghezza originale e dopo la cessazione della sollecitazione, ritorna immediatamente con forza alla sua approssimativa lunghezza originale”

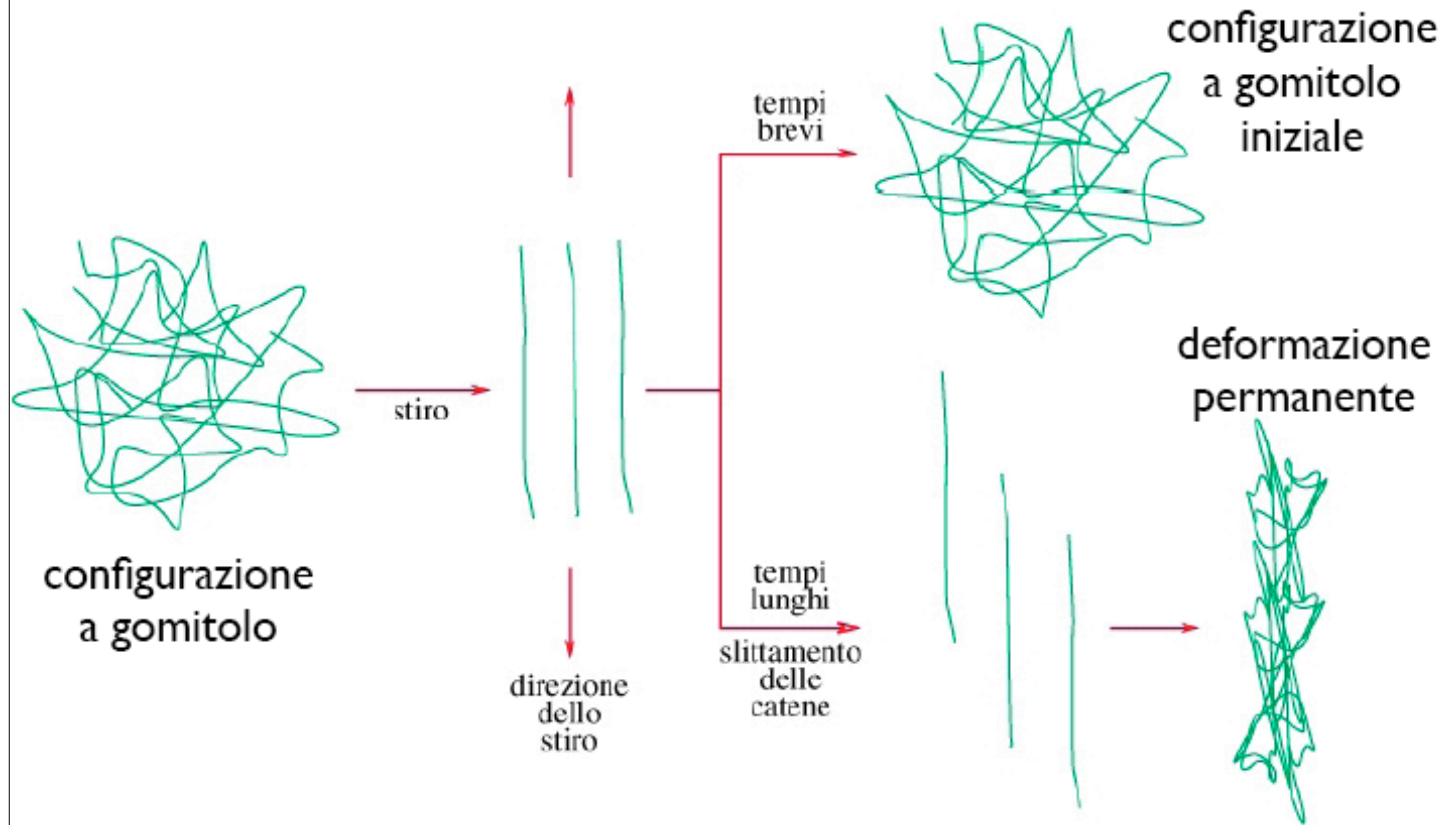
Le proprietà delle gomme dipendono:

- dalle caratteristiche delle catene individuali del polimero;
- dalla presenza di legami intercatena (cross-link), il cui numero influenza la flessibilità del materiale.

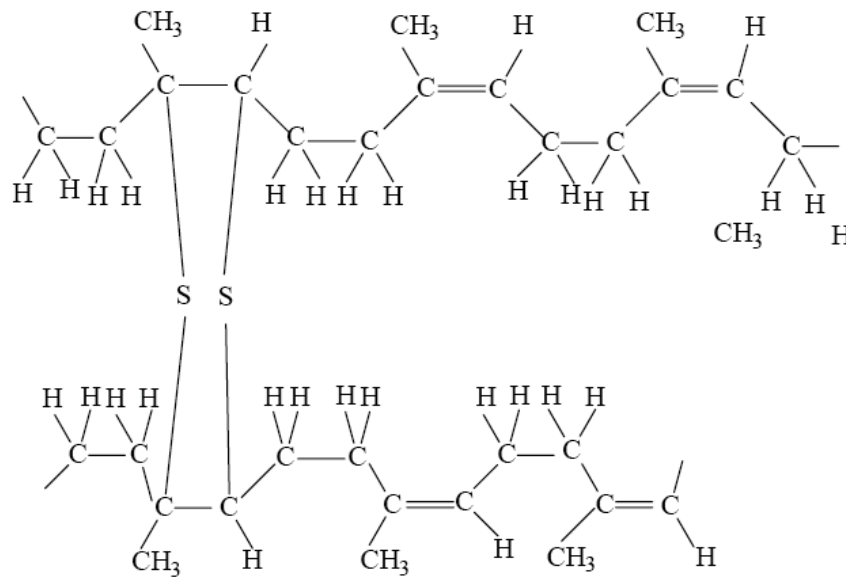
Processo di vulcanizzazione della gomma naturale:

- consiste nell'aggiunta di un 2,3% di zolfo al prodotto non trattato
 - conduce alla produzione di un materiale flessibile;
- (se la quantità di zolfo è del 30%, il materiale risulta duro)

un elastomero sottoposto ad una forza subisce una
deformazione che dura fino a quando non cessa
l'azione della forza stessa



Vulcanizzazione



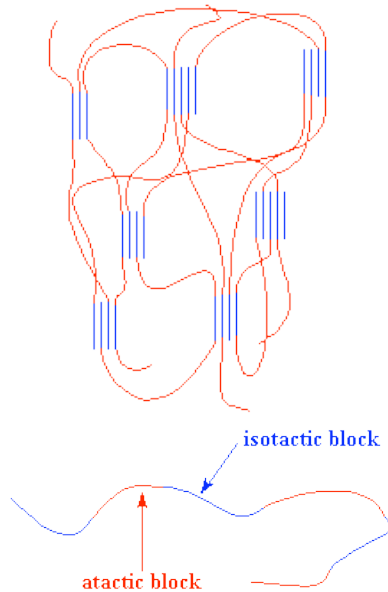
La reticolazione, realizzata con ponti fra atomi di S impedisce lo scorrimento plastico delle catene conferendo rigidità al sistema.

25-30 % di S : ebanite, polimero duro e fragile

70% di S nei pneumatici

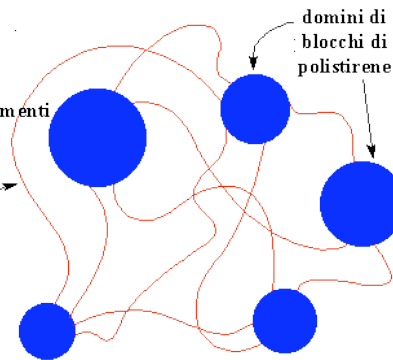
30% di S nei nastri trasportatori, rivestimento cavi elettrici, articoli sportivi, articoli espansi, adesivi.

Elastomeri termoplastici



Polipropilene a blocchi

domini di polibutadiene, legati insieme dai gruppi di polistirene. I domini di polistirene agiscono da reticolazione. Raggruppamenti di blocchi di polistirene



Gomma SBS

Gli elastomeri termoplastici possono essere lavorati se portati ad una temperatura superiore a quella di fusione della parte cristallina che funziona da punto di reticolazione reversibile

Elastomeri

- Elastomeri termoindurenti (gomma naturale *Hevea Brasiliensis*)
- Elastomeri termoplastici

