

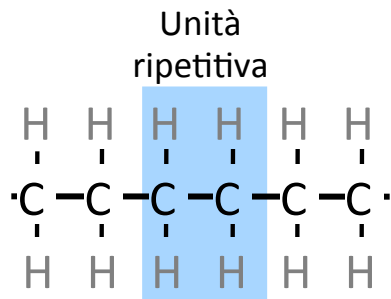
Materiali Polimerici

.....alcune definizioni

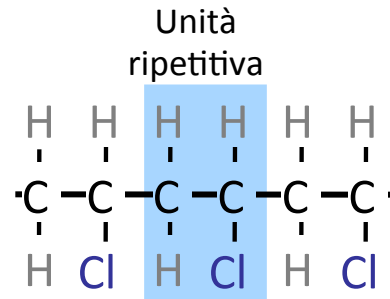
Che cosa è un polimero?

Poli **mero**
molte parti (unità ripetitive)

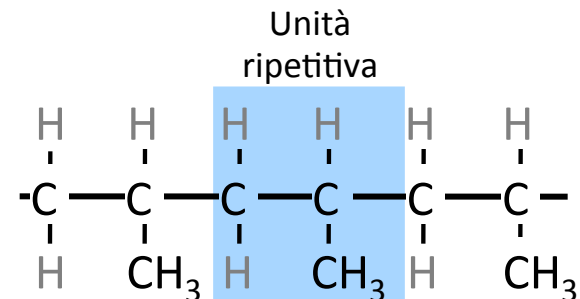
Il termine polimero identifica una sostanza costituita da molecole formate da un elevatissimo numero di raggruppamenti di atomi che si ripetono sempre uguali tra loro



Polietilene (PE)



Polivinilcloruro (PVC)



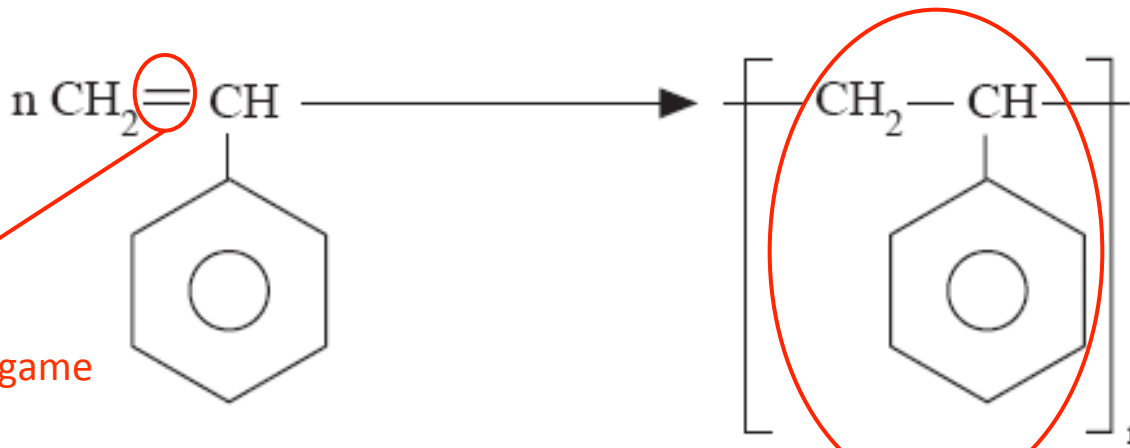
Polipropilene (PP)

Con materiale polimerico si intende una sostanza costituita da molecole organiche di grandi dimensioni (*macromolecole*) miscelate eventualmente ad altri componenti ma nella quale le macromolecole costituiscono la fase continua. Nel linguaggio comune il materiale polimerico prende il nome di *materia plastica* o più semplicemente *plastica*.

Tutti gli atomi che costituiscono una molecola polimerica sono legati tra loro da legami chimici covalenti, mentre il legame tra le varie macromolecole è di tipo secondario (idrogeno, van der Waals)

La definizione di polimero non include un numero minimo di unità costituenti ma solo il fatto che nella molecola è riconoscibile una struttura che si ripete un certo numero di volte. Il numero di volte che la struttura si ripete per formare l'intera molecola è definito **grado di polimerizzazione** (*DP = degree of polymerisation*)

- oligomeri: $DP < 10$ (non solidi a T ambiente → liquido viscoso → vernici, additivi ecc.)
- bassi polimeri: $DP < 100$
- alti polimeri $DP > 1000$



Apertura doppio legame

Stirene (monomero)

Polistirene (polimero)

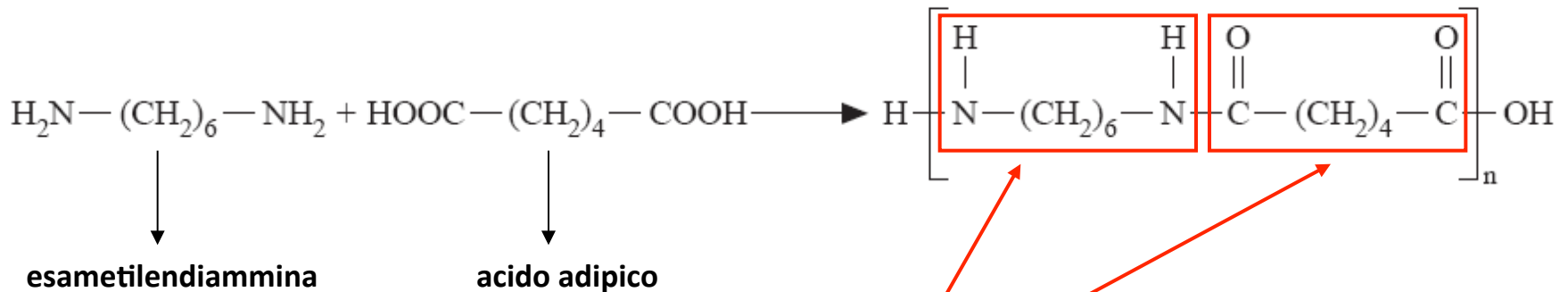
Monomero = qualunque molecola che può essere convertita in un polimero mediante combinazione con altre molecole dello stesso tipo o differenti

Unità ripetitiva

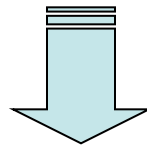
Si noti che la struttura dell'unità ripetitiva non è esattamente identica a quella del monomero anche se entrambe possiedono gli stessi atomi che occupano posizioni simili. Il passaggio da monomero a polimero implica un riarrangiamento di elettroni

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:

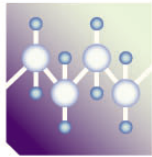


L'unità ripetitiva in questo caso consiste di **due unità strutturali**

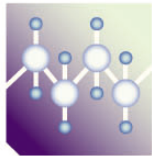
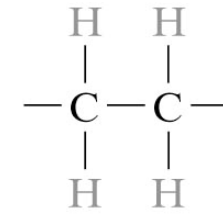


Polymer

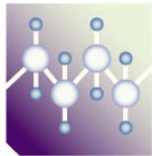
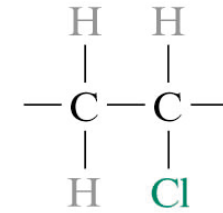
Repeat Unit



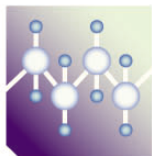
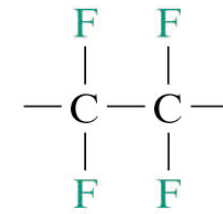
Polyethylene (PE)



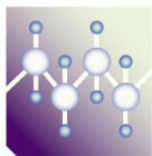
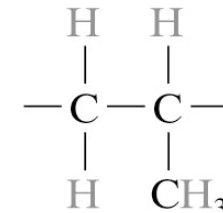
Poly(vinyl chloride) (PVC)



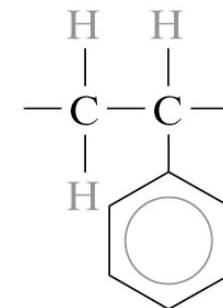
Polytetrafluoroethylene (PTFE)



Polypropylene (PP)



Polystyrene (PS)

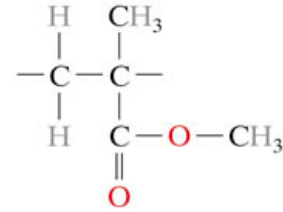


Polymer

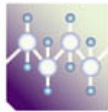
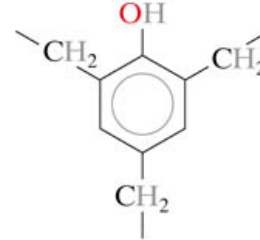
Repeat Unit



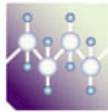
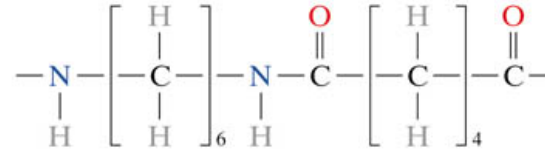
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)



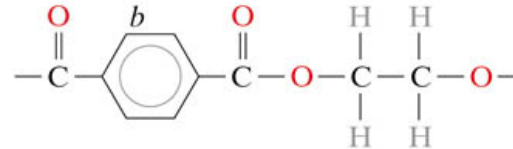
Phenol-formaldehyde (Bakelite)



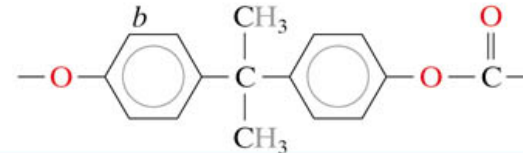
Poly(hexamethylene adipamide) (nylon 6,6)




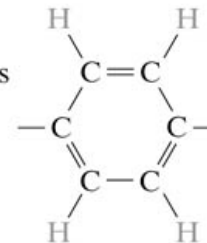
Poly(ethylene terephthalate) (PET, a polyester)



Polycarbonate (PC)



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



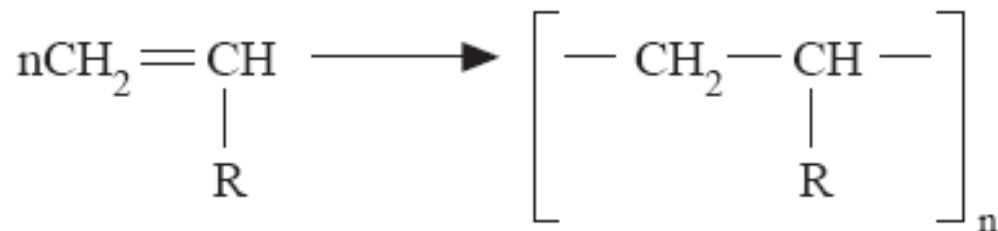
Sintesi di polimeri

Il monomero o la miscela di monomeri precursori del polimero sono messi in condizione di polimerizzare mediante contatto con agenti chimici, come iniziatori o catalizzatori, oppure fisici, come calore o radiazioni. In tutti i casi, la reazione procede secondo i due meccanismi fondamentali che distinguono le polimerizzazioni:

- policondensazione o reazione a stadi
- poliaddizione o reazione a catena

Poliaddizione o reazione a catena

- 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.
- La polimerizzazione è innescata dalla reazione del monomero con un iniziatore che lo converte in una specie intermedia attiva, un radicale, in grado di reagire con il monomero in modo sequenziale.
- Presenza di un doppio legame tra due atomi di C.

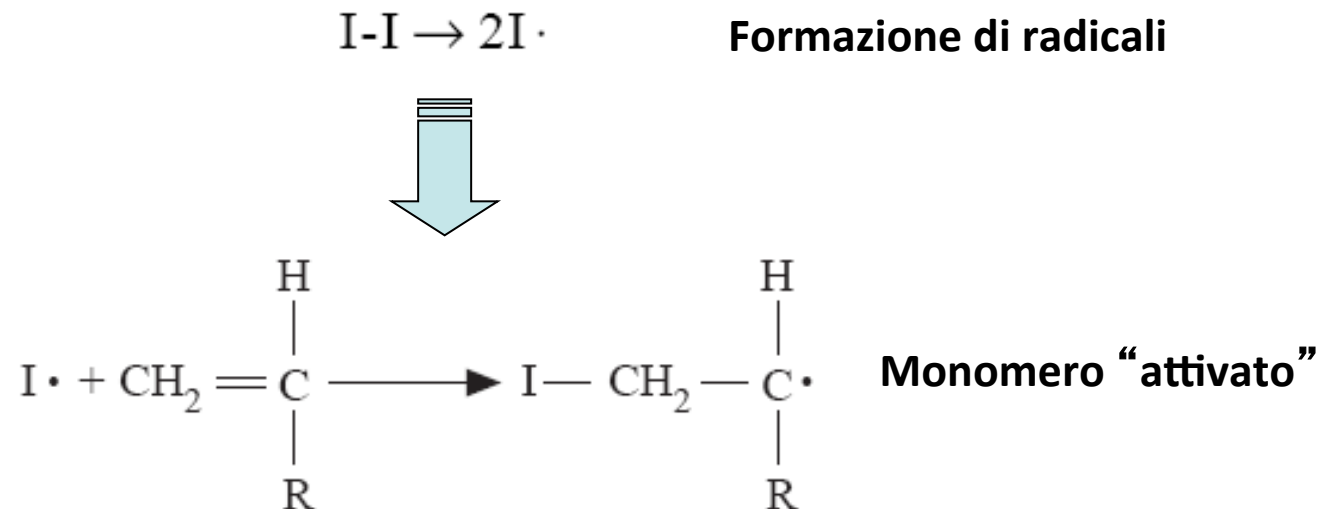


PE, PP, PVC,
PS, PMMA, PTFE

Come tutte le reazioni a catena, tale polimerizzazione si articola in tre stadi: inizio, propagazione e terminazione.

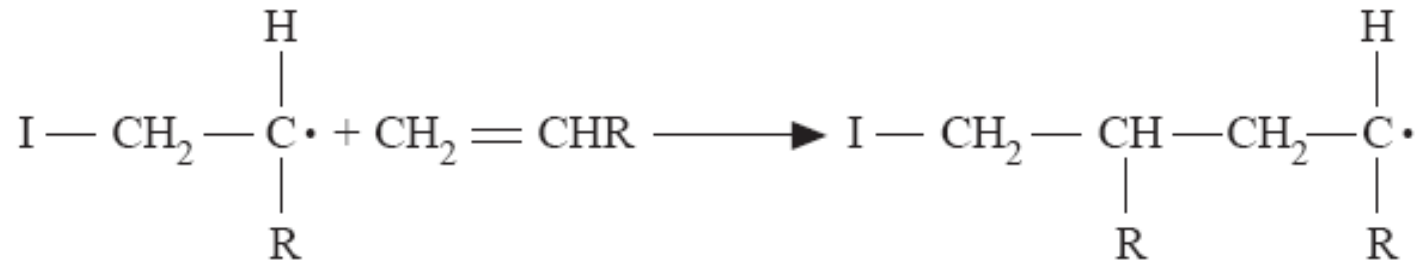
- **INIZIO**

Tale fase comporta la creazione di un sito attivo che può avvenire spontaneamente per assorbimento di luce, calore ecc.. Molto più frequente è l'uso di piccole quantità di composti detti iniziatori che sono deboli composti organici che producono radicali liberi (molecole che contengono atomi con elettroni spaiati).



• PROPAGAZIONE

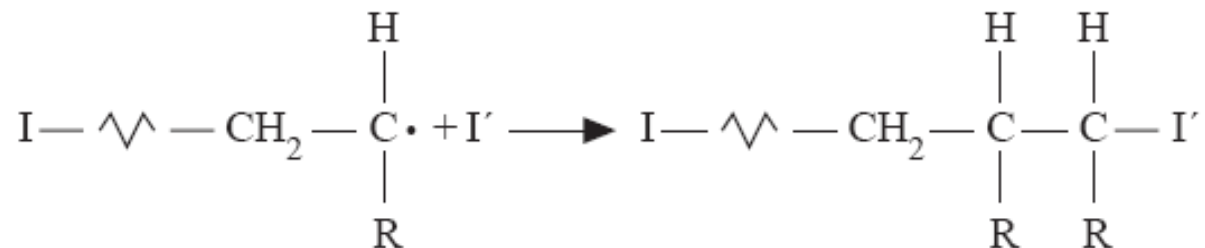
Durante la propagazione, il monomero “attivato” unisce a sé altri monomeri (di solito migliaia) in rapida successione. Ciò implica l’aggiunta di un radicale libero al doppio legame del monomero, con la creazione di un altro radicale. Il centro attivo viene perciò continuamente spostato alla fine della catena polimerica in crescita.



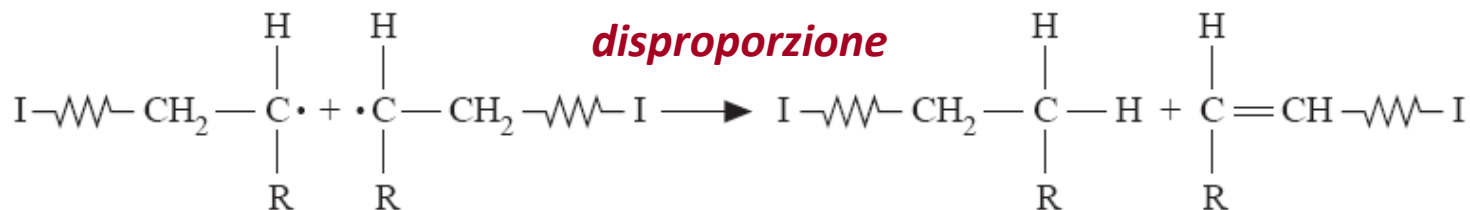
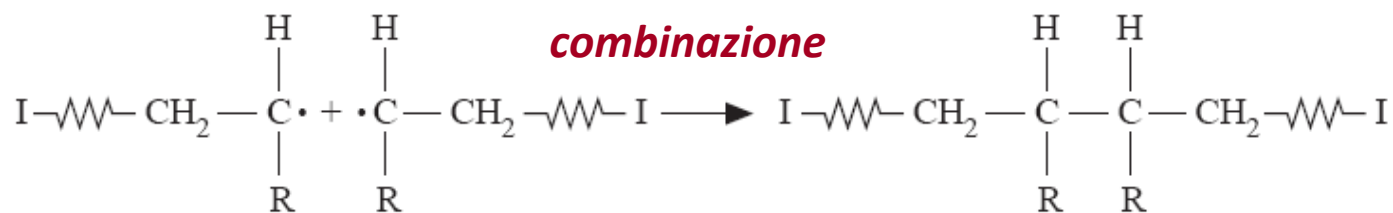
• TERMINAZIONE

In questa fase, la capacità di crescita della catena polimerica radicalica è ostacolata dalla reazione con un altro radicale libero del sistema.

La fine della fase di propagazione può avvenire per reazione del radicale polimerico con un iniziatore radicalico. Tale processo può essere limitato mantenendo una bassa velocità di inizio reazione.

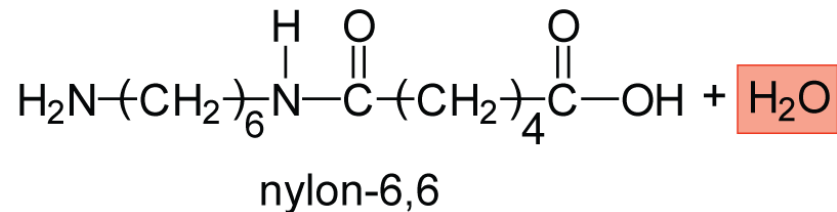
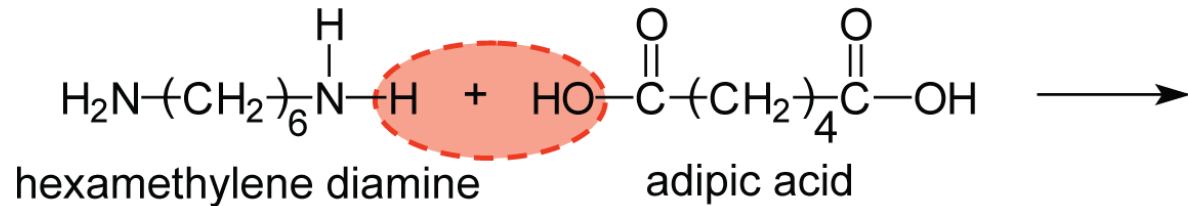


I due processi di fine reazione più importanti sono la **combinazione** e la **disproporzione**. Nel primo caso, due catene polimeriche in crescita reagiscono provocando la mutua distruzione della capacità di crescita, mentre nel secondo caso un atomo instabile (di solito idrogeno) viene trasferito da un radicale polimerico all'altro.



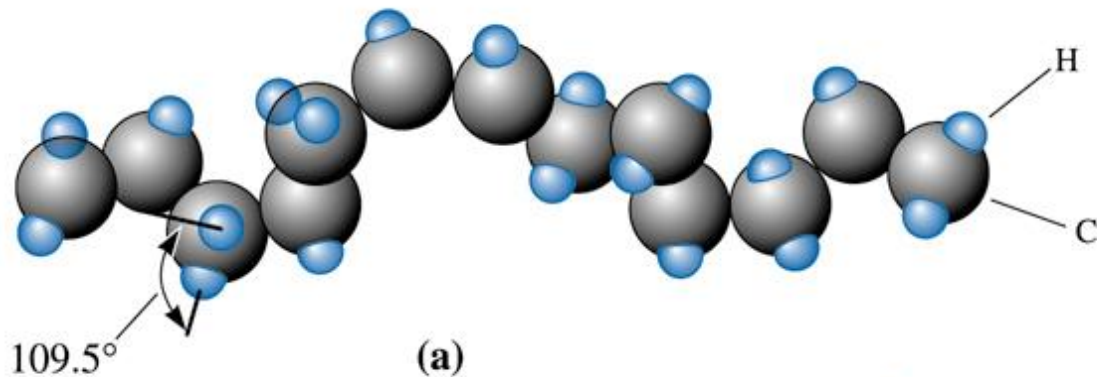
Policondensazione o reazione a stadi

- La reazione è innescata dalla presenza di un catalizzatore o da un aumento di temperatura.
- Si ha reazione tra i gruppi funzionali di due monomeri come primo stadio, poi fra monomero e macromolecole in crescita o tra queste ultime come stadi successivi – continua ripetizione della stessa reazione elementare tra i gruppi funzionali. Ad ogni reazione di un gruppo funzionale del monomero corrisponde l'aggiunta di un'ulteriore unità strutturale alla catena polimerica.
- Il polimero che si ottiene non ha sempre la stessa composizione dei monomeri da cui deriva in quanto la polimerizzazione può comportare formazione di sottoprodotti.

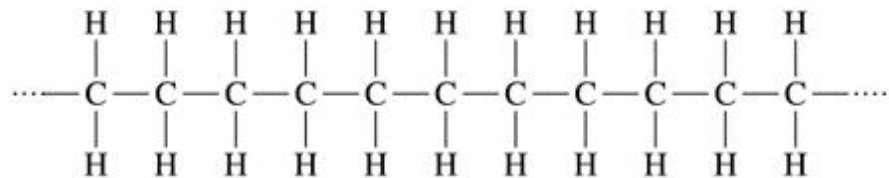
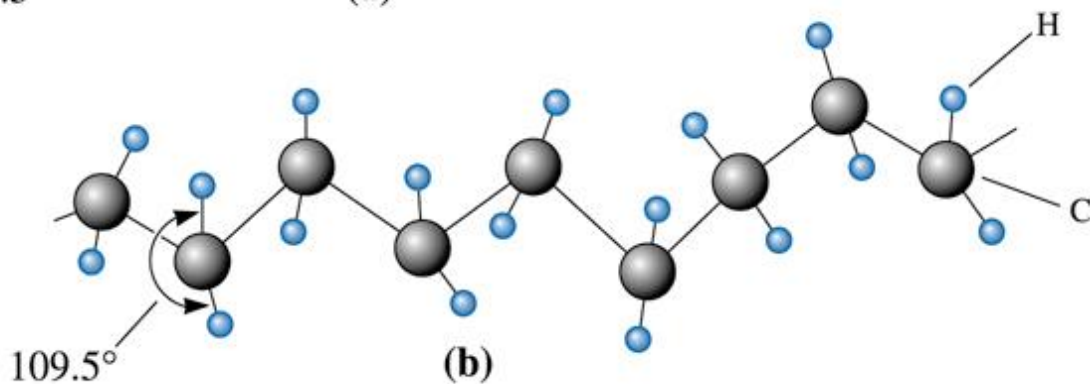


PET, PEEK, PU, PA6

Forma molecolare dei polimeri



I polimeri sono 3-D



(c)

Polietilene

Polimeri: struttura secondaria

Per poter comprendere le proprietà dei polimeri è necessario conoscere la loro **struttura secondaria**, cioè la **dimensione** e la **forma** di una macromolecola. La **dimensione** è ben descritta in termini di **peso molecolare**.

La forma di una molecola polimerica è influenzata dalla natura dell'unità ripetitiva e dal modo in cui tali unità sono legate insieme. È perciò conveniente considerare la forma del polimero in due diversi contesti:

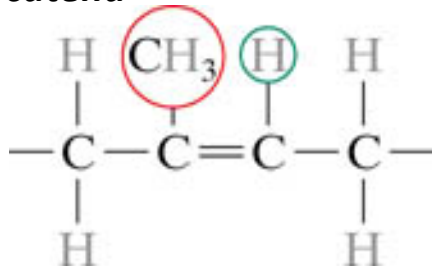
- **Configurazione** della catena polimerica – disposizioni delle unità lungo l'asse della catena o posizioni degli atomi che non possono essere alterate se non per rottura e nuova formazione dei legami primari (è fissata dai legami primari)
- **Conformazione** della catena polimerica – disposizioni che possono essere alterate da rotazioni degli atomi della catena intorno ai legami primari

Configurazione della catena polimerica

Isomeria geometrica cis/trans

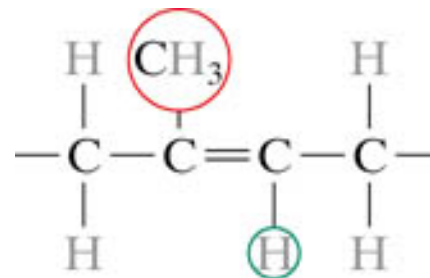
Questa isomeria riguarda i polimeri che hanno dei doppi legami nella catena principale. Tali polimeri derivano dalla polimerizzazione di monomeri che contengono due doppi legami (dieni). Poiché la rotazione degli atomi di carbonio intorno all'asse del doppio legame è impedita dal doppio legame stesso, la presenza di questi legami può portare a strutture macromolecolari di configurazione diversa anche con composizione identica.

stesso lato della catena



cis

(gomma naturale)



trans

(guttaperca)

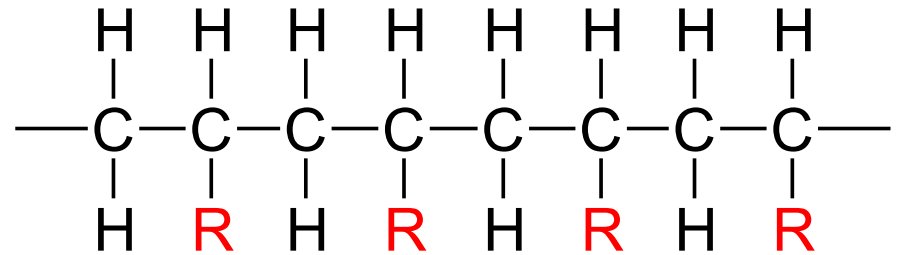
1,4-poliisoprene

Configurazione della catena polimerica

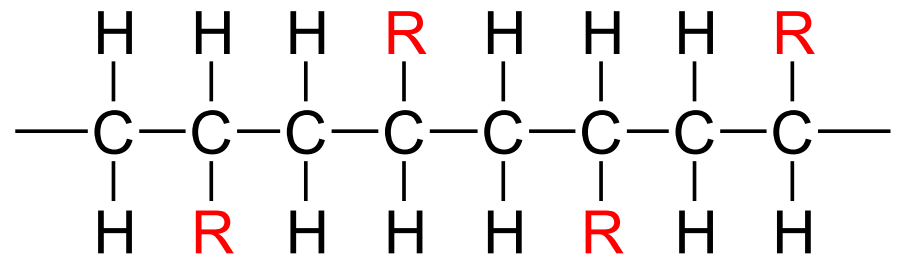
Stereoisomeria

Stereoisomeria denota la situazione nella quale gli atomi sono legati insieme nello stesso ordine (testa-coda) ma differiscono nella loro disposizione spaziale.

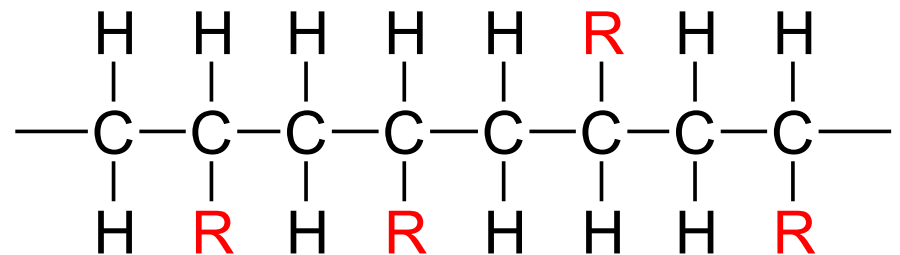
Isotattico – tutti i gruppi **R** sullo stesso lato della catena



Sindiotattico – gruppi **R** in posizioni alternate

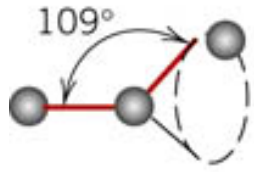


Atattico – gruppi **R** disposti casualmente

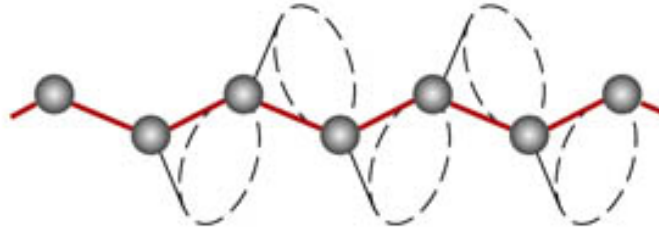


Conformazione della catena polimerica

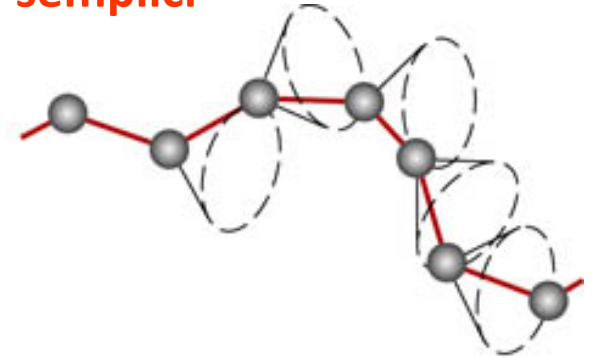
Possibili rotazioni intorno ai legami semplici



(a)

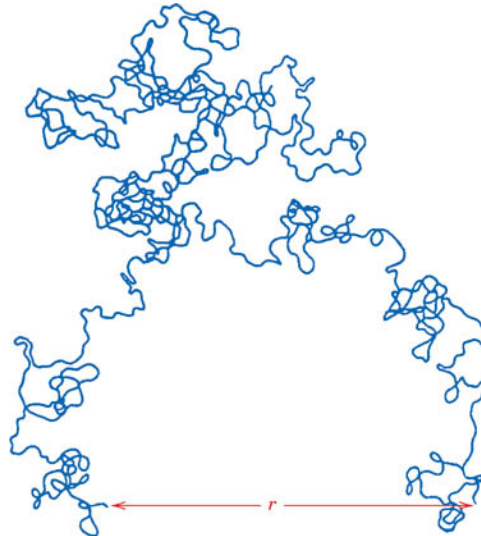


(b)



(c)

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.



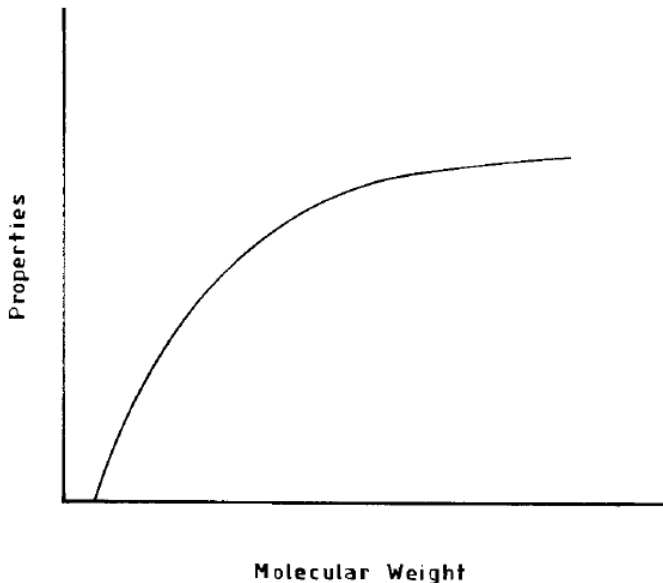
Per alcuni polimeri, la rotazione all'interno del cono può essere ostacolata dalla presenza di gruppi laterali “ingombranti”

Peso molecolare

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.

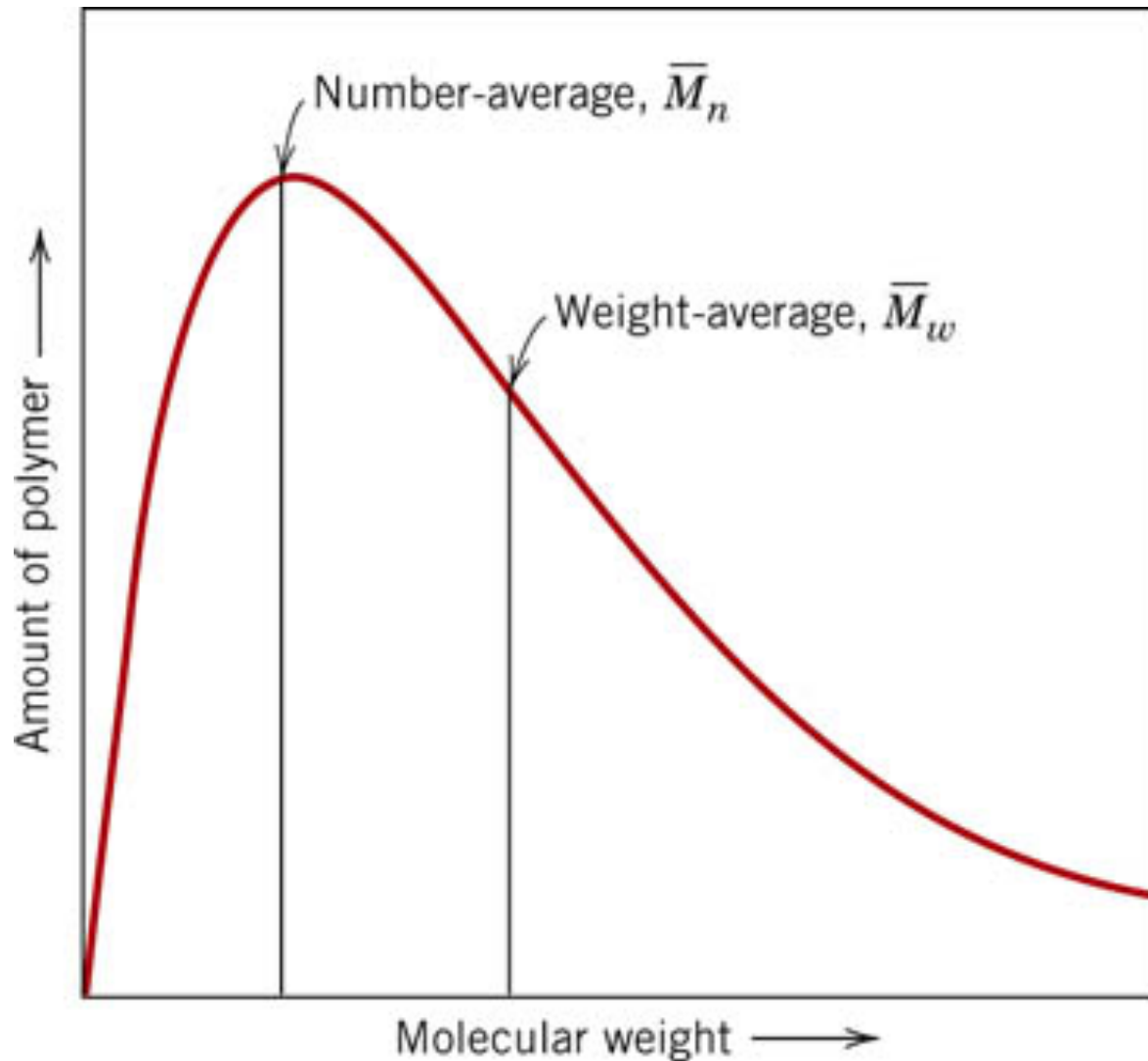
Si considera perciò un *peso molecolare medio*.



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

Per caratterizzare i polimeri si ricorre perciò a una ***curva di distribuzione dei pesi molecolari***.



Il peso molecolare è quindi un valore numerico che caratterizza le singole macromolecole, mentre il peso molecolare della massa di polimero è solo definibile come media dei pesi molecolari delle singole macromolecole.

Esistono due modi principali di definire il peso molecolare medio:

- **peso molecolare medio numerico**, definito come:

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i$$

M_i = peso molecolare medio dell' intervallo i-esimo

x_i = frazione di catene con peso molecolare appartenente all' intervallo i-esimo

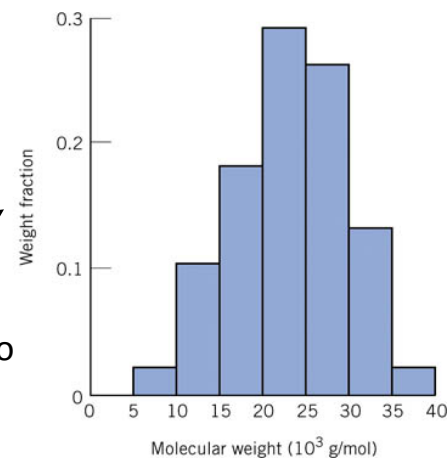
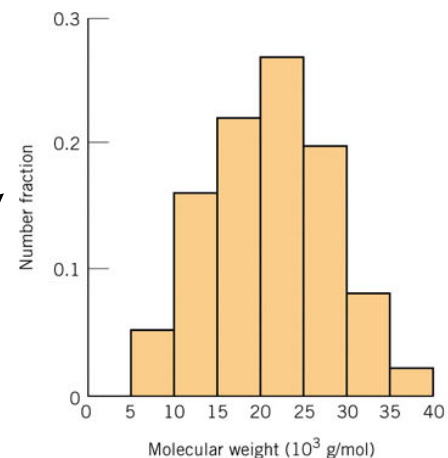
Si dividono le catene in una serie di intervalli dimensionali e si determina la “frazione numerica” di catene all' interno di ciascun intervallo

- **peso molecolare medio ponderale**, definito come:

$$\overline{M}_w = \sum f_i M_i$$

M_i = peso molecolare medio dell' intervallo i-esimo

f_i = frazione in peso di catene con peso molecolare appartenente all' intervallo i-esimo



Una informazione immediata, anche se approssimata, della distribuzione dei pesi molecolari può essere ottenuta dal valore dell' **indice di polidispersità** (i.p.), rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e quello numerico:

$$i.p. = \frac{\overline{M}_w}{M_n} \geq 1$$

Tanto più questo valore si discosta dall'unità tanto più è ampia la curva di distribuzione dei pesi molecolari

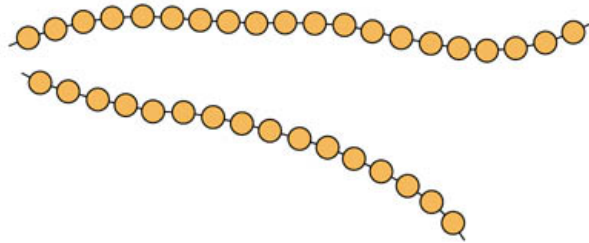
Un altro modo di esprimere la dimensione media di catena di un polimero è il **grado di polimerizzazione** (indicato con DP o n), che rappresenta il numero di unità ripetitive in una catena. Il grado di polimerizzazione è definito come il rapporto tra peso molecolare del polimero e peso molecolare dell'unità ripetitiva: anche in questo caso esiste un valore medio numerico ed uno ponderale.

$$n_n = \frac{\overline{M}_n}{\overline{m}}$$

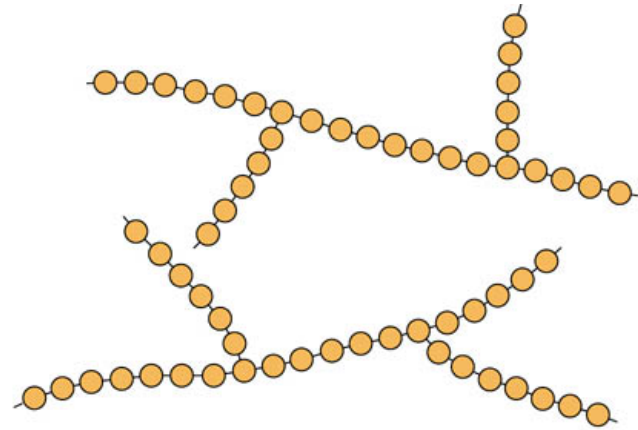
$$n_w = \frac{\overline{M}_w}{\overline{m}}$$

Strutture molecolari

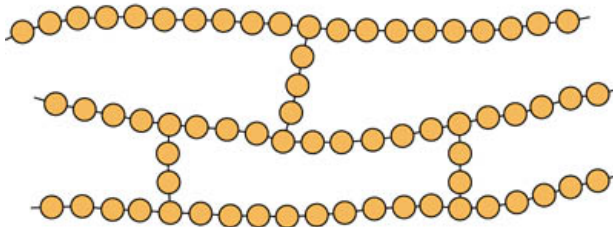
Le proprietà dei polimeri dipendono non solo dal peso molecolare e dalla forma ma anche dalla struttura delle catene molecolari.



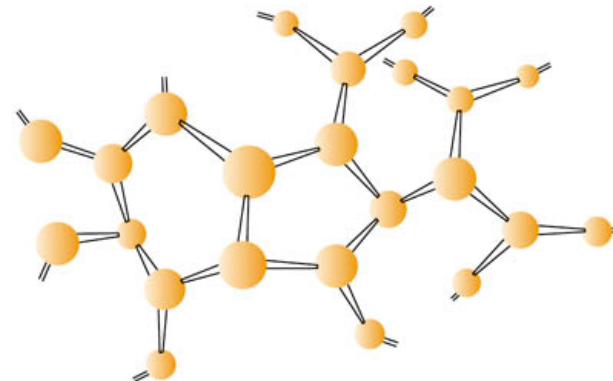
Lineare (a)



Ramificato (b)

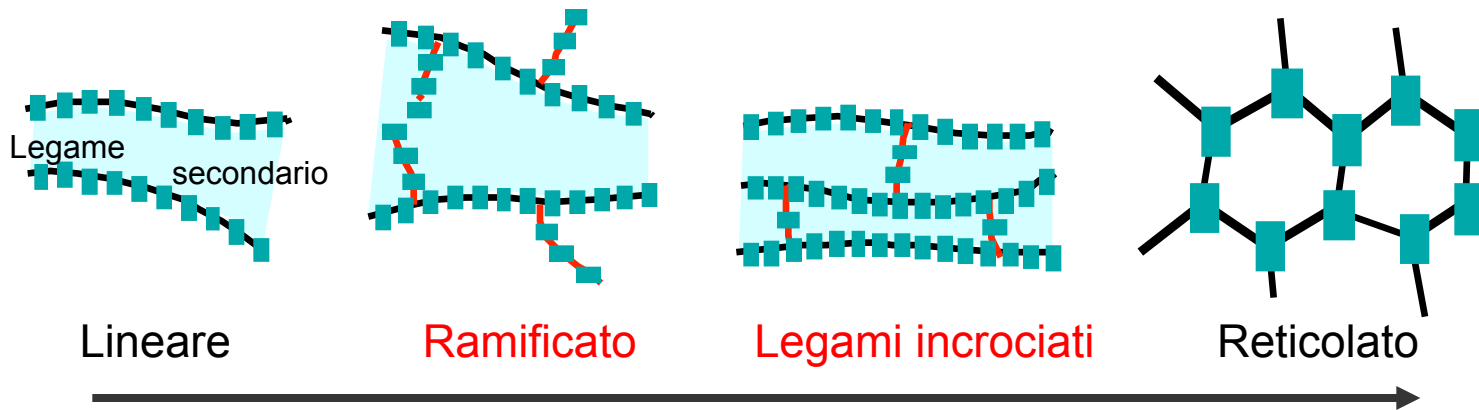


A legami incrociati (c)



(d) **Reticolato (network)**

Strutture Molecolari



Lineare

Ramificato

Legami incrociati

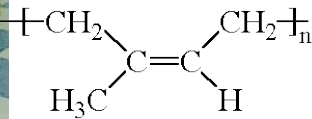
Reticolato

Aumento di resistenza

Impiego dei polimeri



SBS, poliisoprene e poliisobutilene.



Poliisoprene o gomma naturale



PE, PS



poliisoprene e polibutadiene.

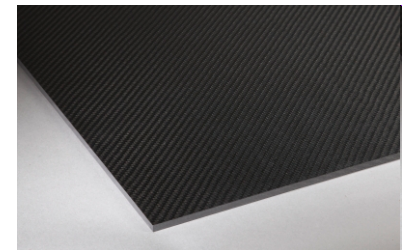
Per le lenti: **policarbonato.**



N e o p r e n e
(policloroprene)



PVC



resina epossidica
+ fibre carbonio

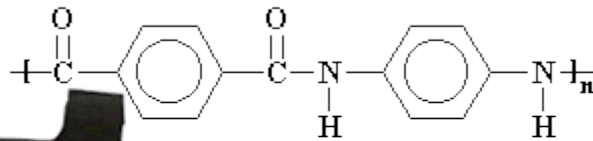
Impiego dei polimeri



Nylon



ABS



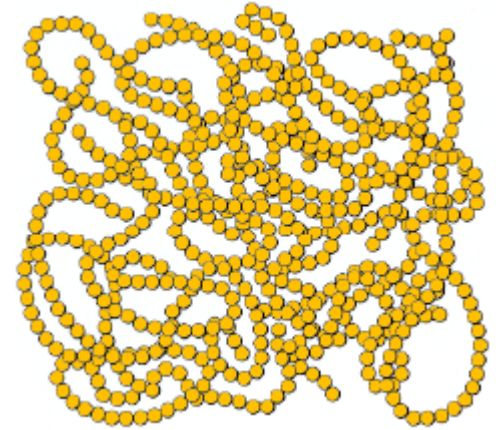
Kevlar



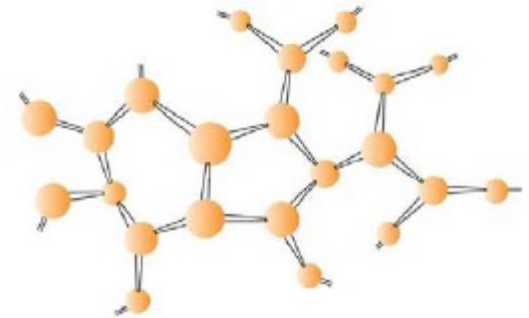
Suola in SBS

Classificazione dei materiali polimerici

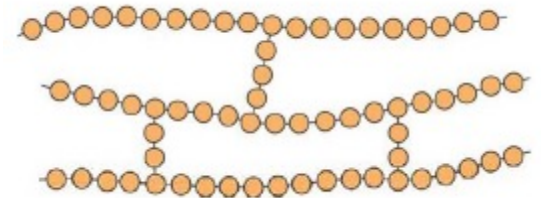
Termoplastici – Polimeri lineari o ramificati nei quali le catene molecolari *non* sono interconnesse le une alle altre con legami primari. Rammolliscono per effetto del riscaldamento e quindi sono facilmente lavorabili e modellabili.



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.

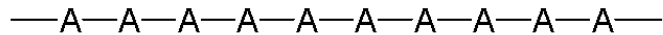


Elastomeri - Polimeri (termoplastici o termoindurenti poco reticolati) che hanno una deformazione *elastica* > 200%.

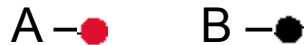


Copolimeri

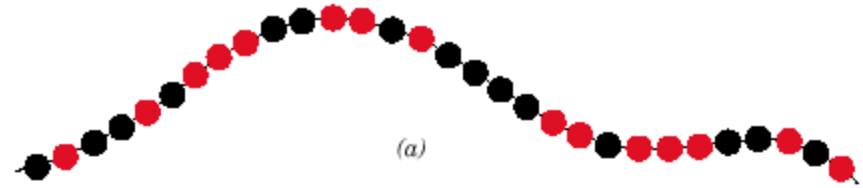
Omopolimero: la macromolecola è ottenuta mediante la riproduzione di una singola unità strutturale



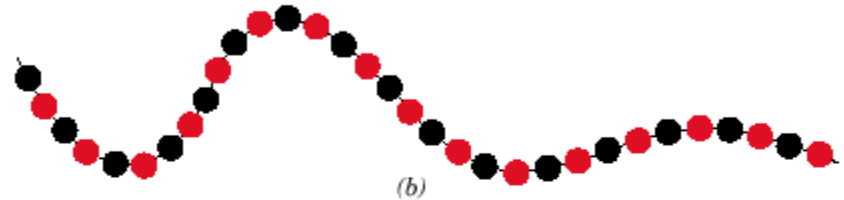
Coopolimero: la macromolecola è ottenuta mediante la polimerizzazione simultanea di due o più monomeri ottenendo catene con diversi tipi di unità strutturale, in rapporto che dipende dalle quantità relative dei monomeri di partenza.



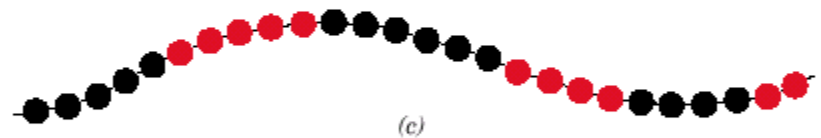
SBR (stirene-butadiene)
NBR (acrilonitrile-butadiene)



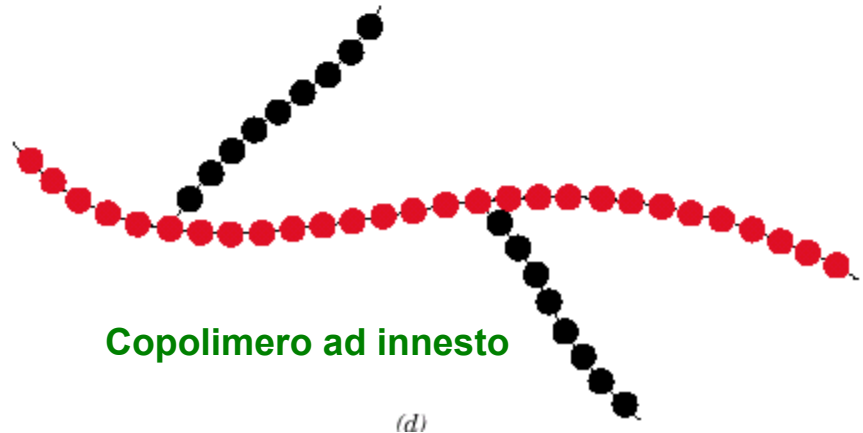
Copolimero casuale



Copolimero alternato



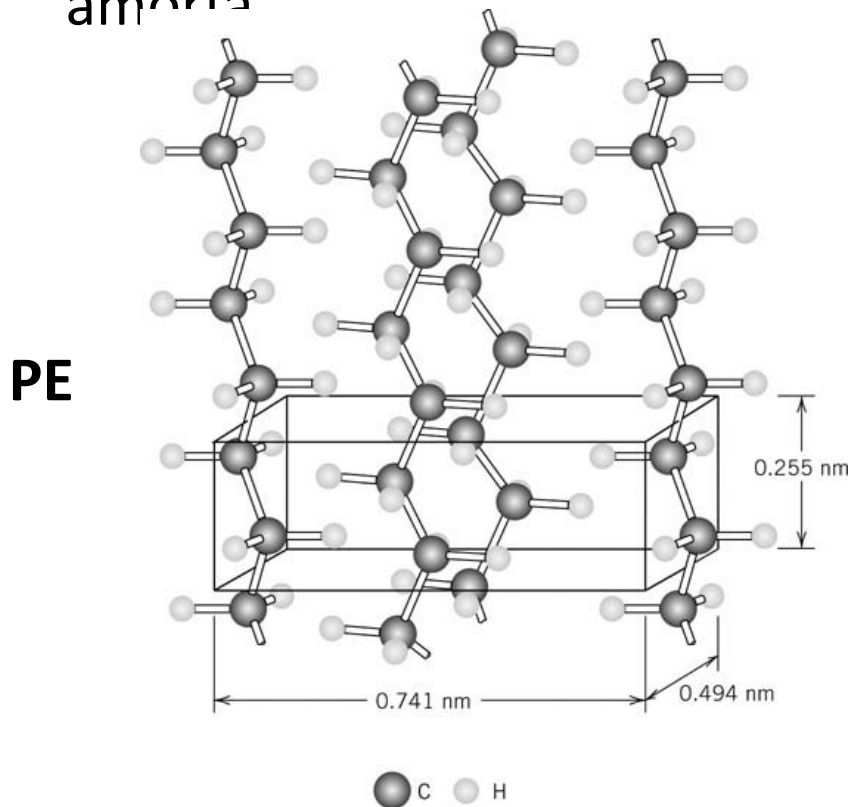
Copolimero a blocchi



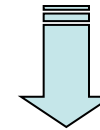
Copolimero ad innesto

Cristallinità nei polimeri

- 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



Celle unitarie molto complesse!!



Disposizione di macromolecole e non ioni o atomi

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.

- 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;
- isomeri trans tendono a cristallizzare più facilmente dei cis;
- 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.



Cristallinità

Monomeri complessi

Presenza di gruppi laterali voluminosi

Ramificazioni, crosslinking, network

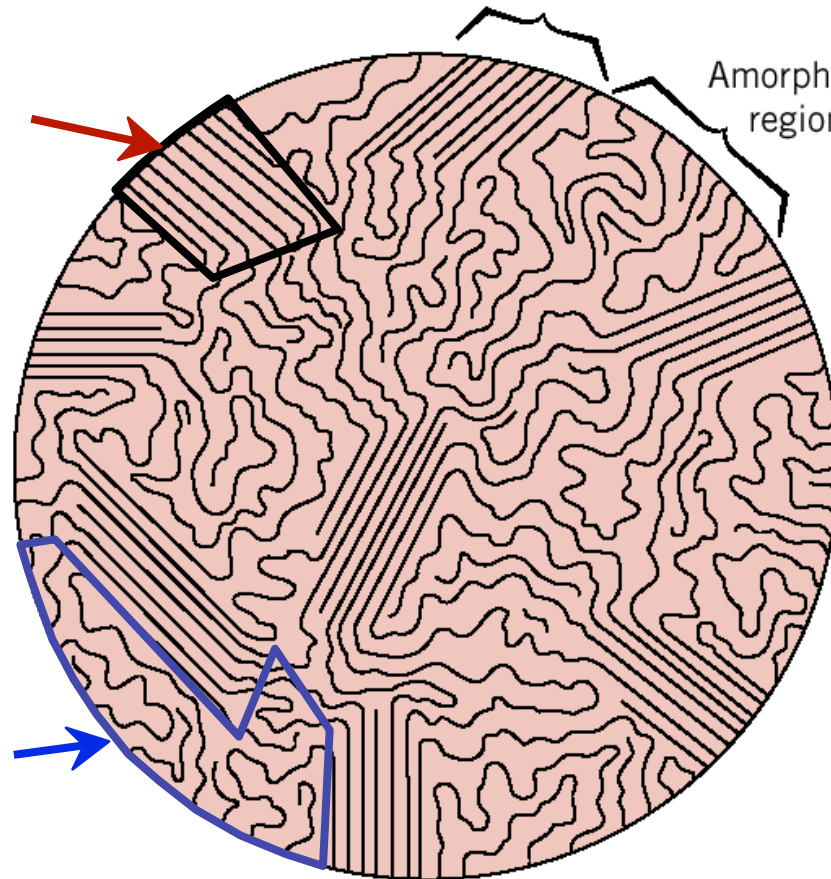
Atatticità

regione
cristallina

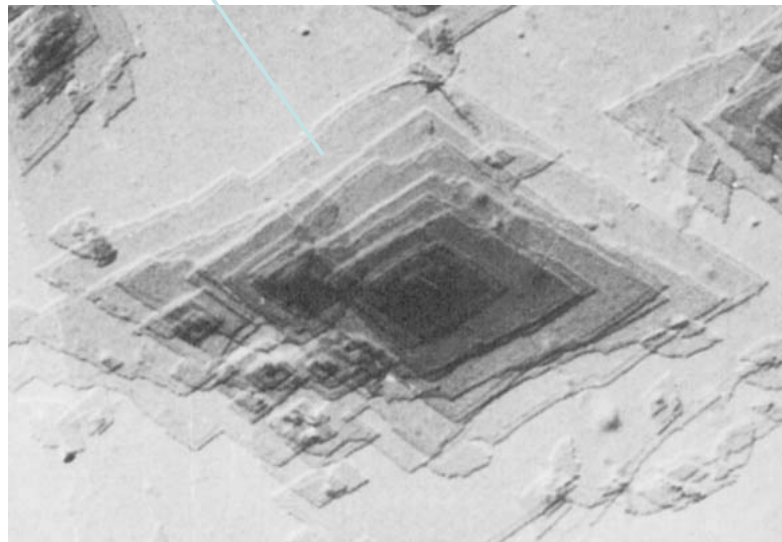
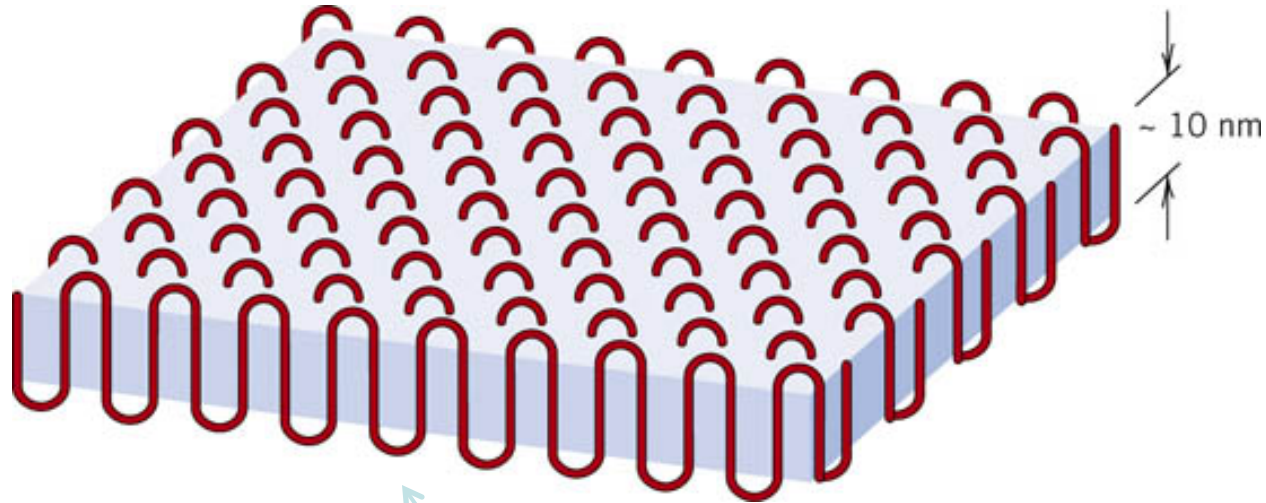
regione
amorfa

Region of high
crystallinity

Amorphous
region

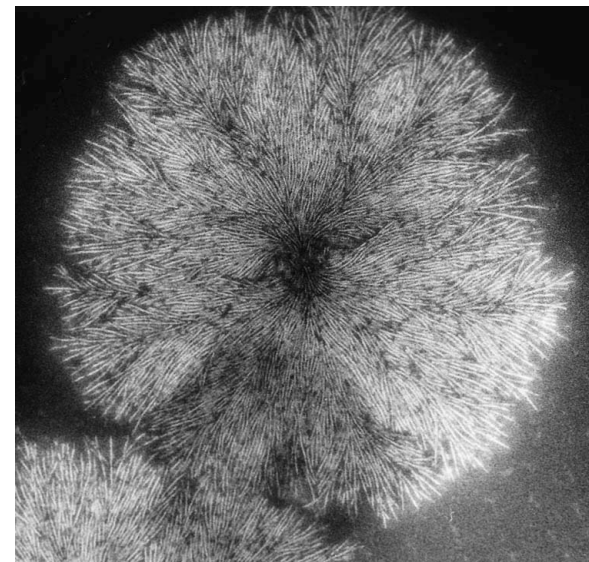
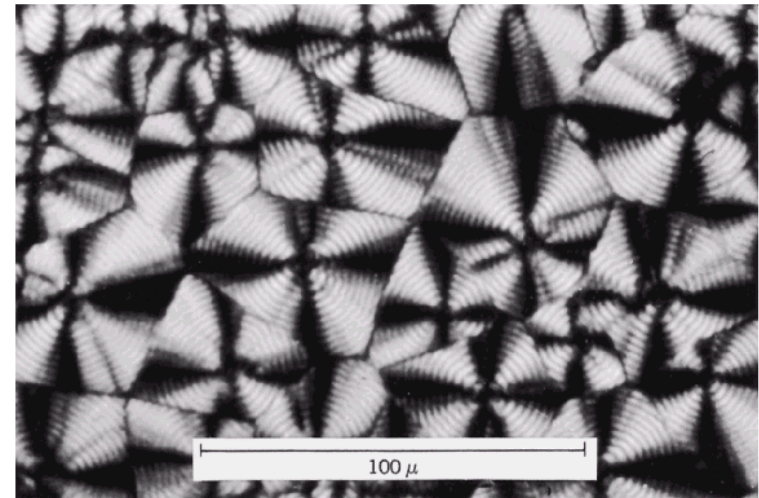
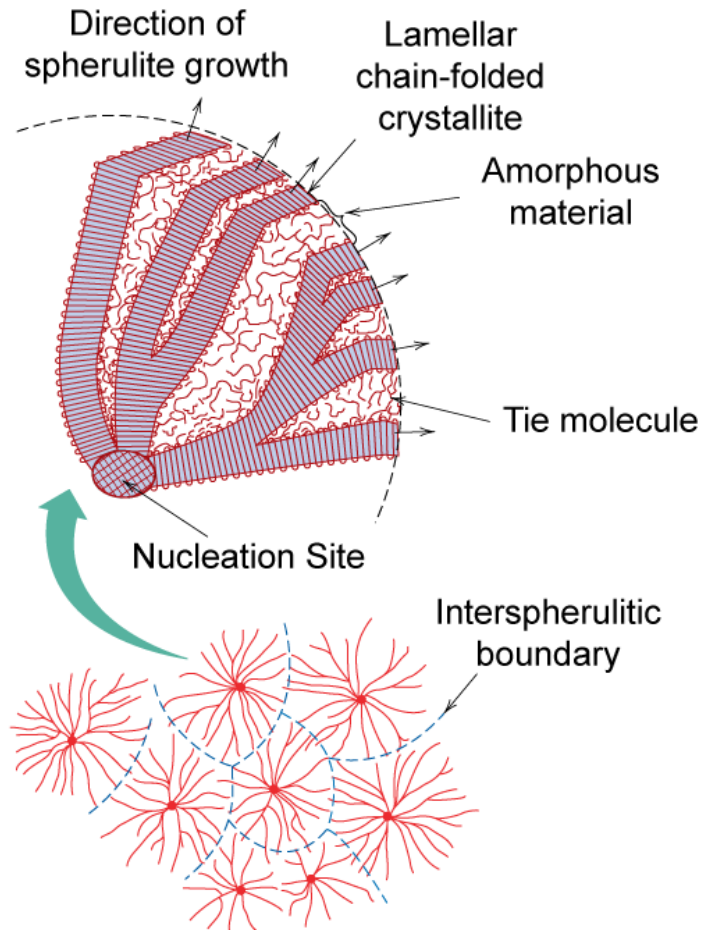


L' unità fondamentale che caratterizza la morfologia dei cristalli polimerici è la **lamella**, un arrangiamento regolare in cui le macromolecole sono ripiegate su se stesse



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.



I polimeri, nel corso della solidificazione a partire dallo stato fuso o da soluzioni, possono organizzare le molecole in strutture cristalline.

Il grado di cristallinità può variare da 0 (totalmente amorfo) a circa 95% (quasi interamente cristallino). La densità di un polimero cristallino è maggiore di un polimero amorfo di pari peso molecolare perché le catene sono più densamente impacchettate. La percentuale in peso di cristallinità può essere ottenuta da misure di densità:

$$\% \text{ cristallinità} = \frac{\rho_c (\rho_s - \rho_a)}{\rho_s (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

ρ_s = densità del campione

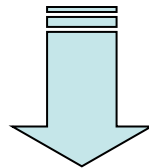
ρ_a = densità del polimero totalmente amorfo

ρ_c = densità del polimero totalmente cristallino

Comportamento meccanico dei polimeri

I materiali polimerici sono largamente usati perché forniscono buone proprietà meccaniche ad un costo ragionevole. Per poter applicare in modo efficiente i polimeri è necessario conoscere il loro comportamento meccanico ed i fattori che lo influenzano.

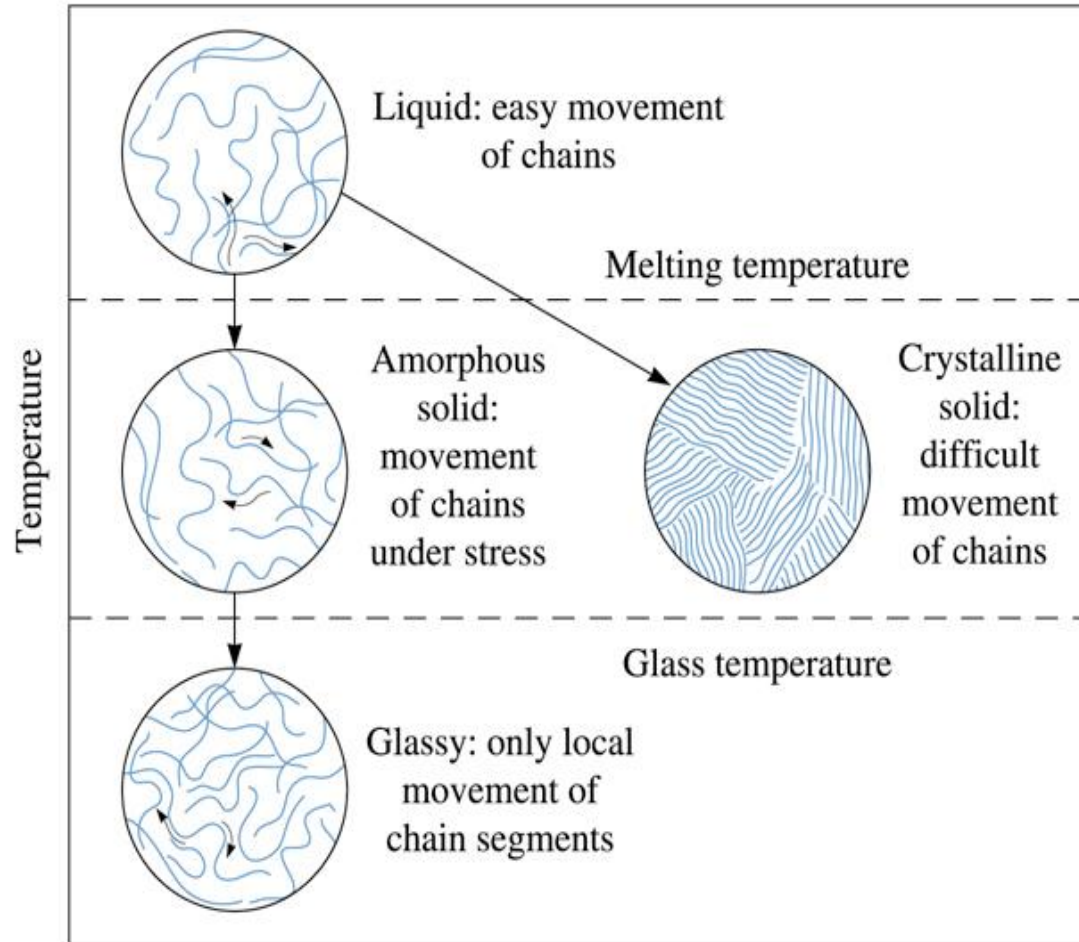
Le proprietà meccaniche dei polimeri non sono funzione solo della natura chimica delle macromolecole ma variano con il peso molecolare, con il grado di ramificazione e reticolazione, con la percentuale di cristallinità, con la presenza di additivi e di rinforzi e con la storia termica. A parità di tutte queste variabili, le proprietà dipendono ancora fortemente dalla **temperatura** e dal **tempo** (a differenza dei metalli). Questa dipendenza è una conseguenza della natura viscoelastica dei polimeri. La **viscoelasticità** implica che il materiale ha le caratteristiche sia di un liquido viscoso (che non è in grado di sopportare una sollecitazione senza “scorrere”) sia di un solido elastico.



Quali fattori influenzano le proprietà dei solidi polimerici?

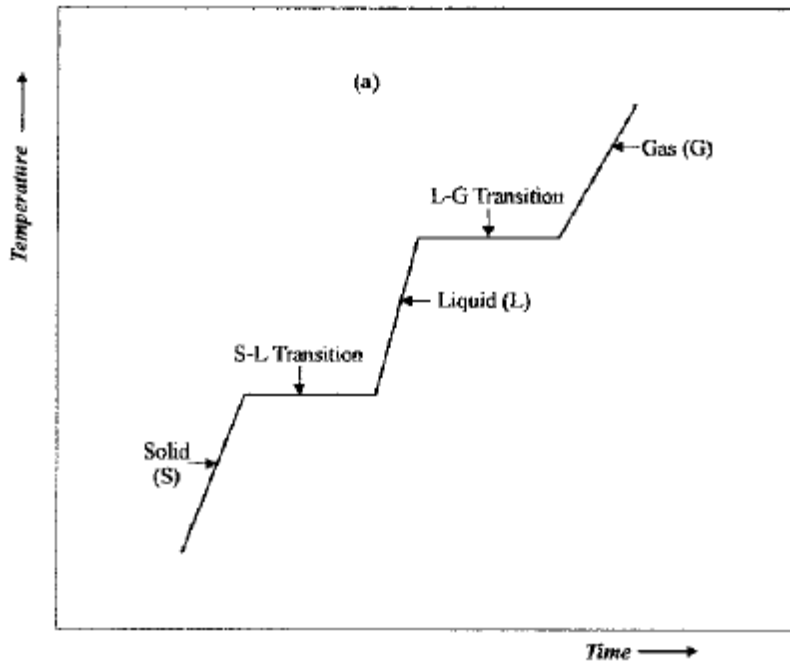
Transizioni termiche nei polimeri

Struttura dei solidi polimerici

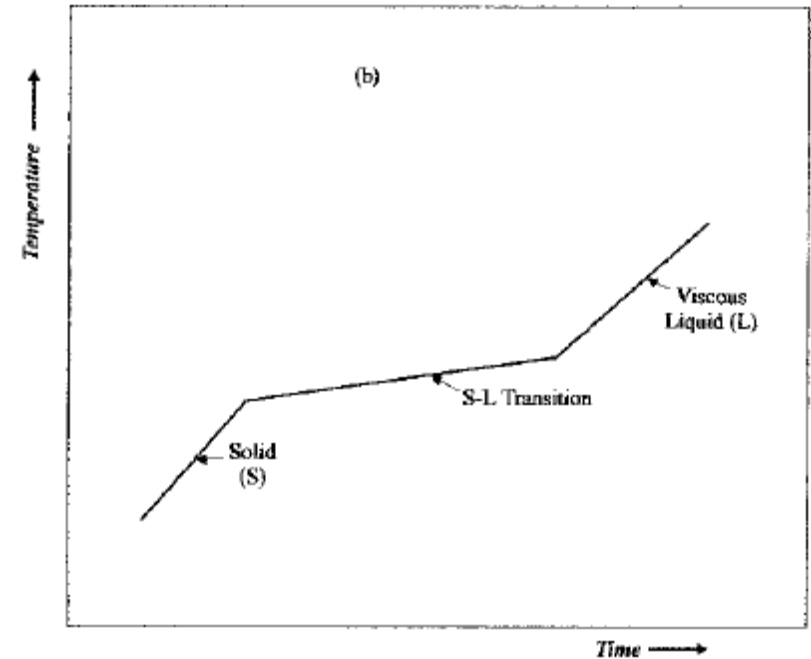


Molecole semplici e piccole tendono a cristallizzare rapidamente se raffreddate alle temperature opportune. Molecole più grandi e complesse (come i polimeri) devono subire riarrangiamenti traslazionali e conformazionali per organizzarsi in cristalli e la loro velocità di cristallizzazione può essere 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.

Transizioni termiche nei polimeri



- L'acqua (ed altre specie molecolari semplici) esiste in tre distinti stati: solido, liquido e gassoso
- le transizioni tra questi stati sono nette in prossimità di ben determinate temperature



- no stato gassoso (ma decomposizione)
- le transizioni tra stato liquido e solido sono molto meno nette ed avvengono in un esteso intervallo di temperature (a seconda di i.p. del polimero)
- all'atto della fusione, i polimeri diventano fluidi viscosi

Un' altra differenza fondamentale tra il comportamento termico dei polimeri e di molecole semplici deriva dalla particolare struttura del polimero:

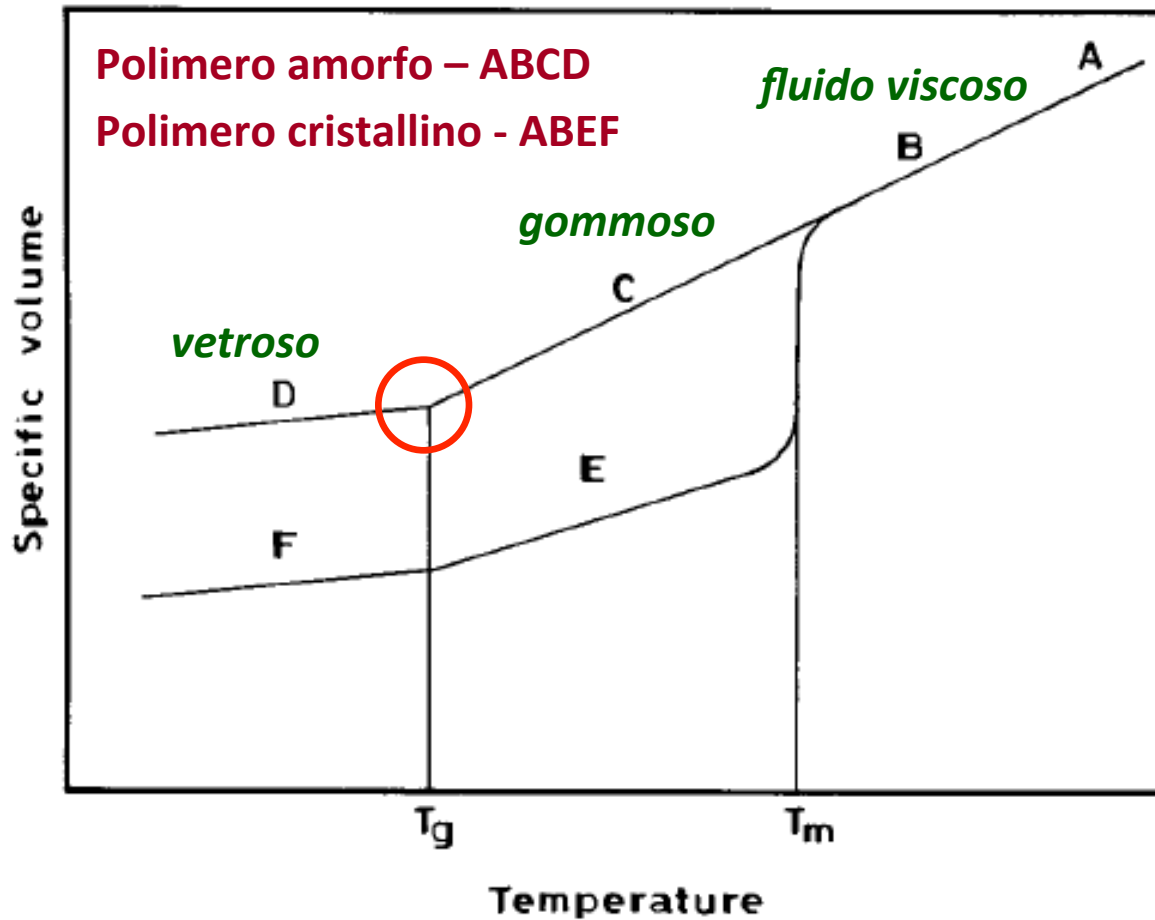
i movimenti molecolari nei polimeri sono favoriti dall' energia termica alla quale si oppongono le forze coesive esistenti tra elementi di catena (gruppi di atomi) appartenenti a catene adiacenti. Queste forze coesive, e quindi le transizioni termiche, dipendono dalla struttura del polimero. A tal proposito, sono state identificate due temperature alle quali si verificano significative variazioni delle proprietà dei polimeri:

- **la temperatura di transizione vetrosa, T_g**
- **la temperatura di fusione, T_m**

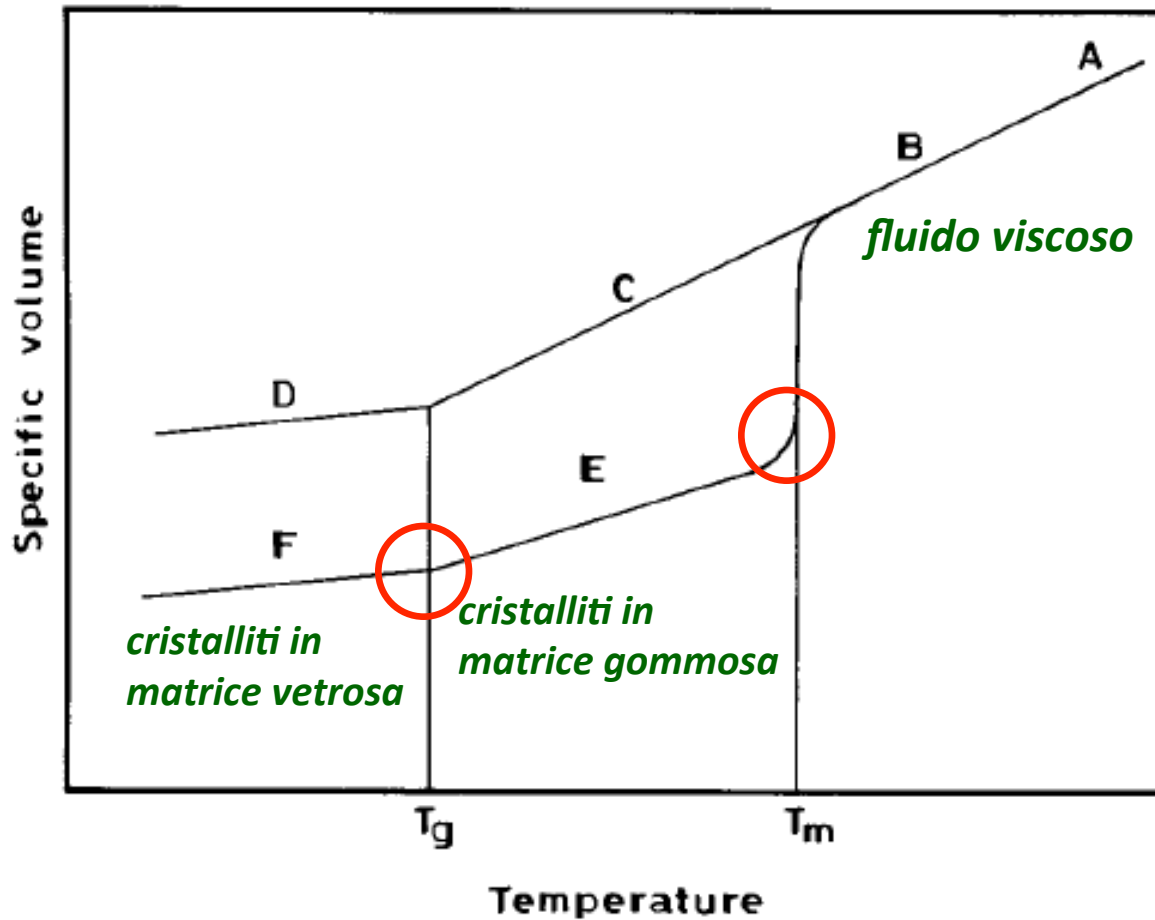
Se un polimero è amorfo, la transizione solido-liquido si verifica in modo graduale, passando attraverso uno stato intermedio “gommoso” (rubbery state). La transizione dallo stato duro e fragile vetroso in uno stato gommoso si verifica in un ristretto intervallo di temperature noto come **transizione 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.



Durante il riscaldamento (ABCD) a partire da D, il volume aumenta (a causa dell'espansione termica). Un aumento della T è accompagnato da un aumento dell'energia delle molecole (si dilatano i legami tra le molecole) ad una velocità costante. In prossimità di T_g si verifica una netta variazione di pendenza con il passaggio dallo stato vetroso (D) a quello gommoso (C). Proseguendo il riscaldamento, il polimero passa gradualmente dallo stato gommoso a quello di liquido viscoso (B), ove la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura fino ad arrivare alla decomposizione.



Per un polimero semicristallino, le variazioni a T_g sono meno drastiche, visto che sono legate solo ai domini amorfi e non alle regioni cristalline. Tra la T_g e la T_m (regione E) il polimero è formato da rigidi cristalliti dispersi in una matrice gommosa amorfa. In corrispondenza di T_m , i cristalliti fondono dando vita ad un fluido viscoso (B).

<i>Material</i>	<i>Glass Transition Temperature [°C (°F)]</i>	<i>Melting Temperature [°C (°F)]</i>
Polyethylene (low density)	-110 (-165)	115 (240)
Polytetrafluoroethylene	-97 (-140)	327 (620)
Polyethylene (high density)	-90 (-130)	137 (279)
Polypropylene	-18 (0)	175 (347)
Nylon 6,6	57 (135)	265 (510)
Polyester (PET)	69 (155)	265 (510)
Poly(vinyl chloride)	87 (190)	212 (415)
Polystyrene	100 (212)	240 (465)
Polycarbonate	150 (300)	265 (510)

Fattori che influenzano la T_g di un polimero

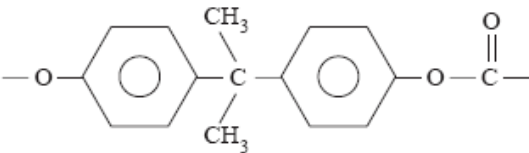
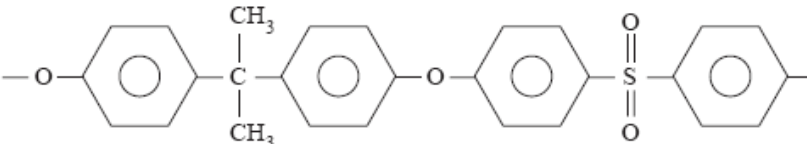
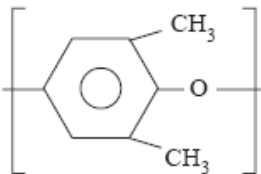
In corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa si verifica un movimento cooperativo di segmenti di catene su larga scala. È perciò da attendersi che qualunque fattore (strutturale o esterno) in grado di modificare la mobilità delle catene avrà effetto sul valore della T_g . Alcuni di questi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

Table 4.1 *Effect of Chain Flexibility on T_g*

Polymer	Repeat Unit	T_h (°C)
Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-120
Polydimethylsiloxane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-123
Polycarbonate		150
Polysulfone		190
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)		220

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*

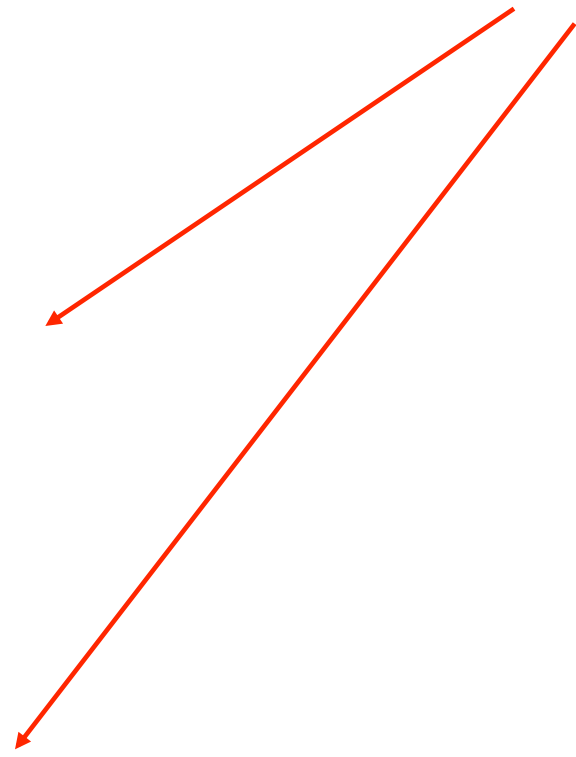
Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
→ Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	-120
→ Polypropylene	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-10
→ Polystyrene	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	100
Poly(α -methylstyrene)	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	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

Fattori geometrici

Fattori geometrici, come ad esempio la simmetria della catena principale e la presenza di legami doppi, influenzano la T_g . Polimeri che hanno una struttura simmetrica hanno una minore T_g di quelli con strutture asimmetriche.

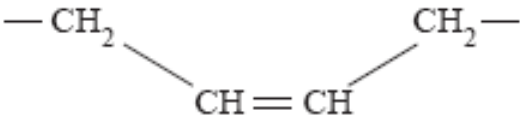
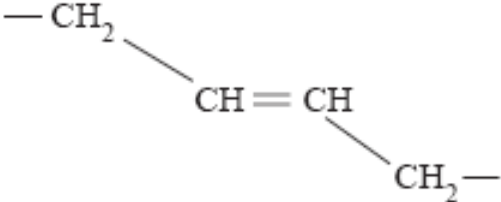
Table 4.4 *Effect of Symmetry of T_g*

Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
Polypropylene	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH_3	-10
Polyisobutylene	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CH_3 CH_3	-70
Poly(vinyl chloride)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ Cl	87
Poly(vinylidene chloride)	—CH—C— Cl Cl	-17



Un altro fattore geometrico è la configurazione cis-trans. I doppi legami nella forma cis riducono la barriera energetica per la rotazione dei legami adiacenti, rendono più flessibile la catena e perciò diminuiscono la T_g .

Table 4.5 *Relative Effects of cis-trans Configuration on T_g*


Polymer	Repeat Unit	T_g (°C)
Poly(1,4- <i>cis</i> -butadiene)		-108
Poly(1,4- <i>trans</i> -butadiene)		-83

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 (°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, mentre all' aumentare del peso molecolare T_g tende ad assumere un valore asintotico.

Relazione empirica tra peso molecolare (M_n) e T_g :

$$T_g = T_{g(\infty)} - k \frac{1}{M_n}$$

T_g a peso molecolare infinito

costante

Reticolazioni e ramificazioni laterali

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.

Un moderato grado di ramificazioni tende ad aumentare la distanza di separazione tra le catene aumentando, perciò, il volume a disposizione e diminuendo la T_g (LDPE e HDPE).

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**

Comportamento meccanico dei *polimeri*

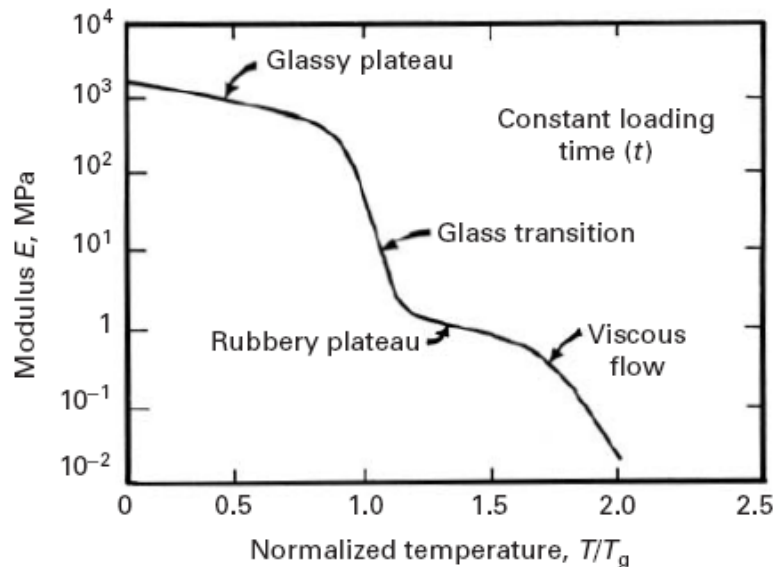
Le proprietà meccaniche dei polimeri dipendono da:

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

Comportamento viscoelastico dei polimeri

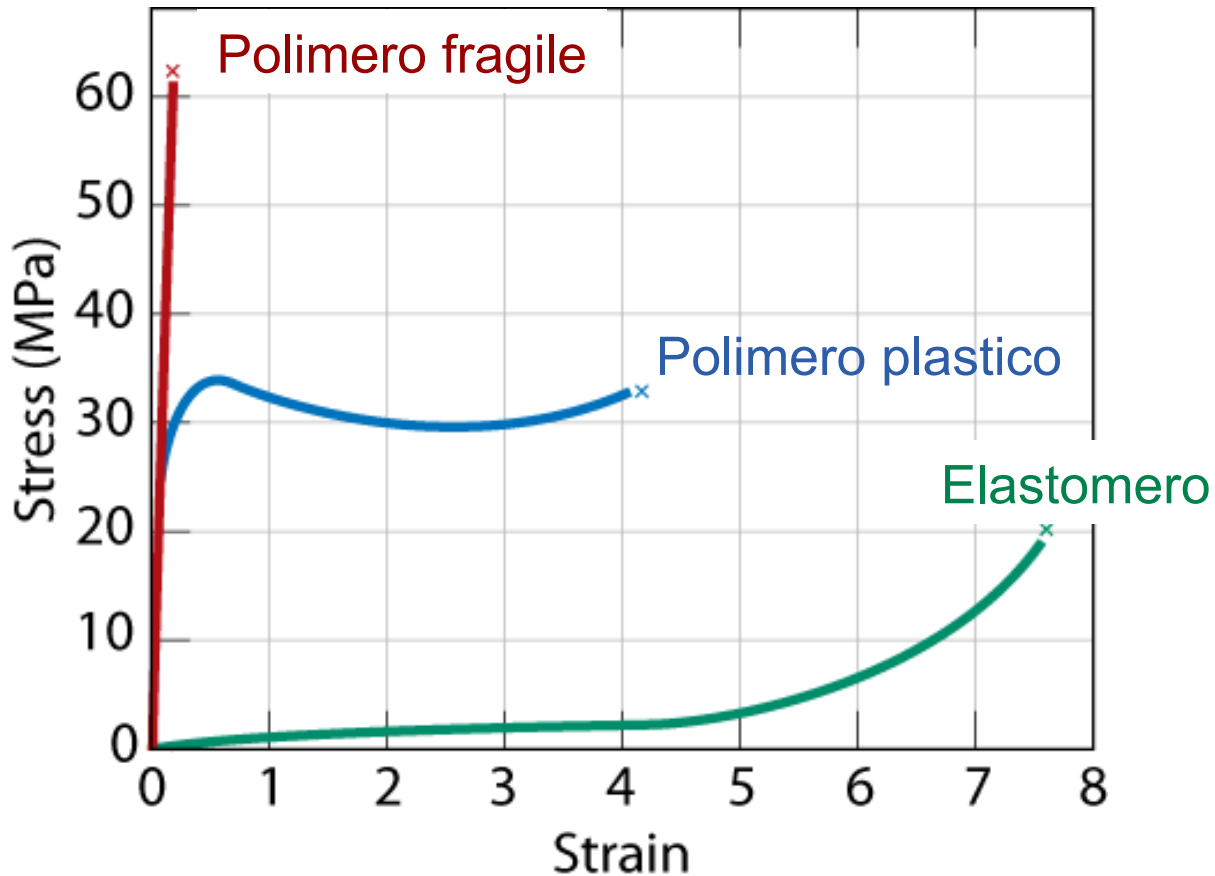
Il comportamento elastico dei materiali polimerici è più difficile da descrivere di quello dei metalli o dei ceramici, perché è fortemente dipendente sia dalla **temperatura** che dal **tempo**. Questo comportamento è detto viscoelastico.

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.



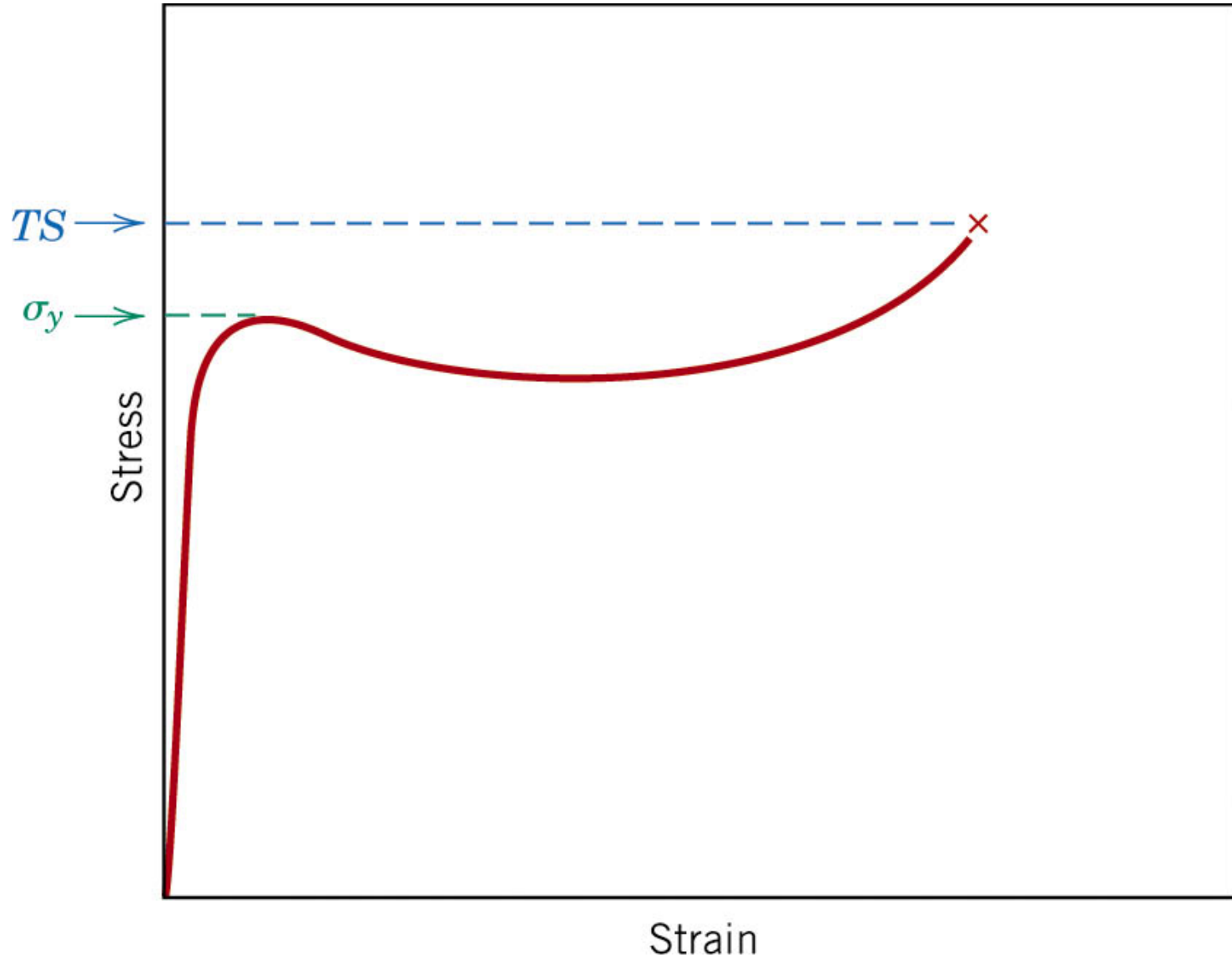
Il modulo di elasticità varia da 10^3 a 10^{-1} MPa

Tipiche curve sforzo-deformazione per polimeri



Da “zero assoluto” a punto di fusione → variazione $E \sim$ fattore 5
 ΔT anche di 30°C → variazione di $E \sim$ fattore 1000!!

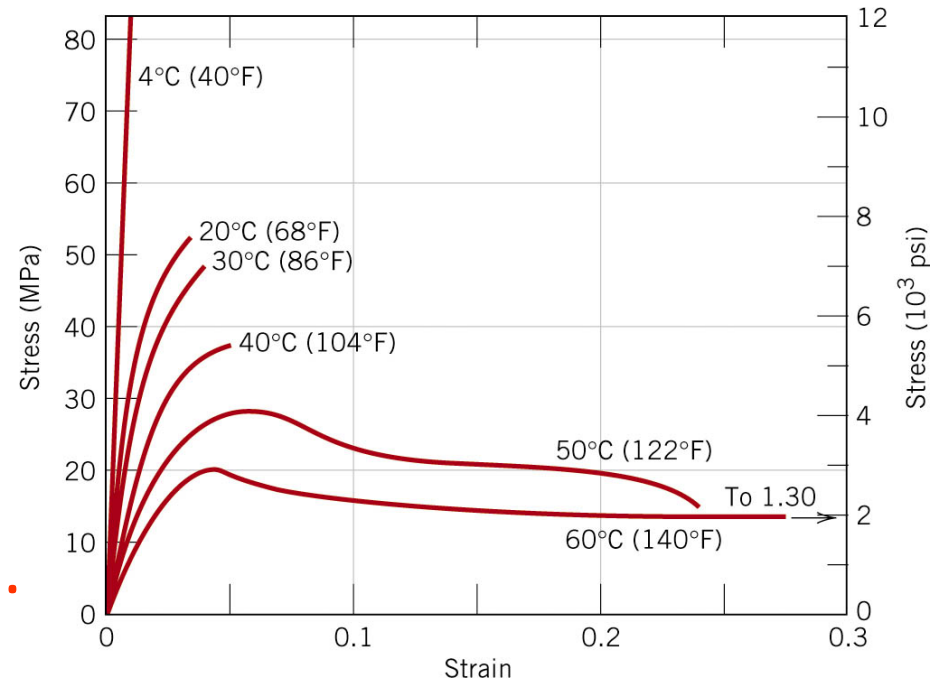
METALLI
POLIMERI



<i>Material</i>	<i>Specific Gravity</i>	<i>Tensile Modulus</i> [GPa (ksi)]	<i>Tensile Strength</i> [MPa (ksi)]	<i>Yield Strength</i> [MPa (ksi)]	<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

Temperatura e Velocità di deformazione: Polimeri termoplastici

- **Diminuendo T ...**
 - aumenta E
 - aumenta TS
 - diminuisce % EL
- **Aumentando la velocità di deformazione...**
 - stessi effetti che si hanno diminuendo T

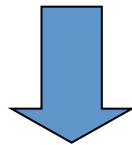


PMMA

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.

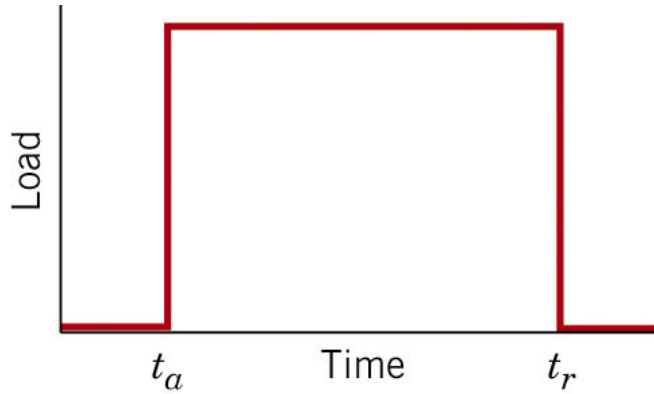
Esperimenti che dimostrano il comportamento viscoelastico



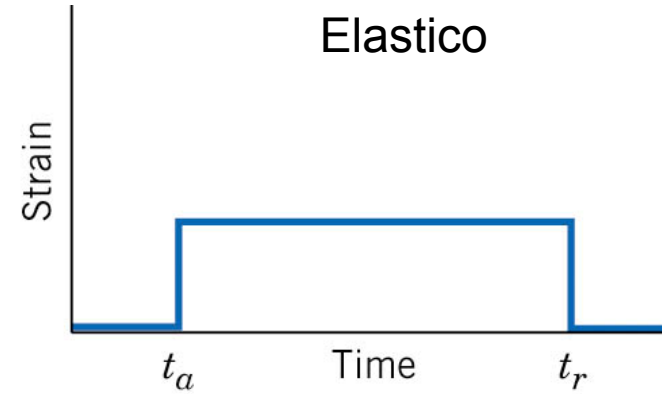
Creep

Stress relaxation

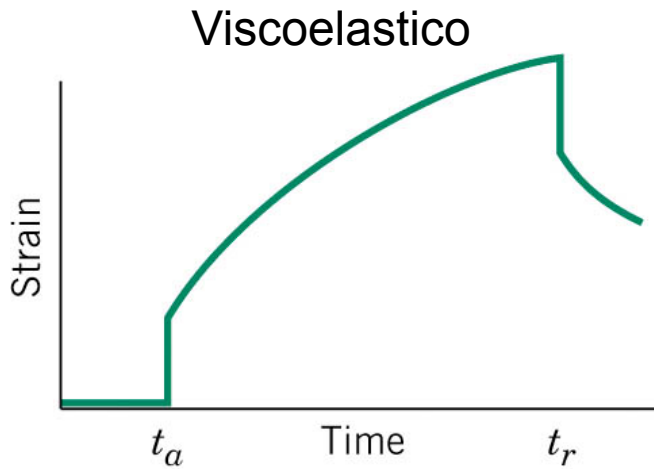
Viscoelasticità



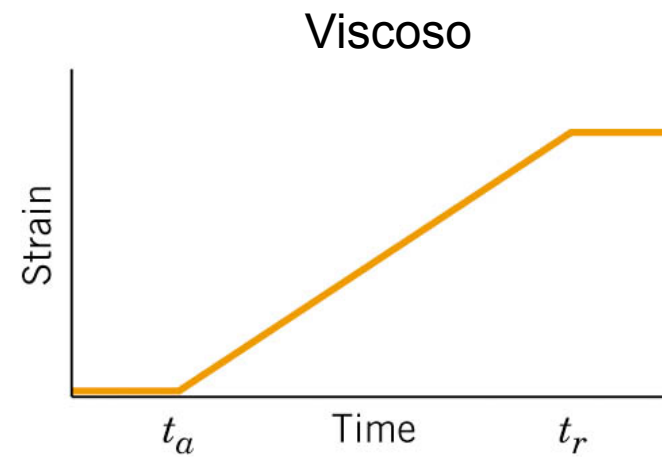
(a)



(b)

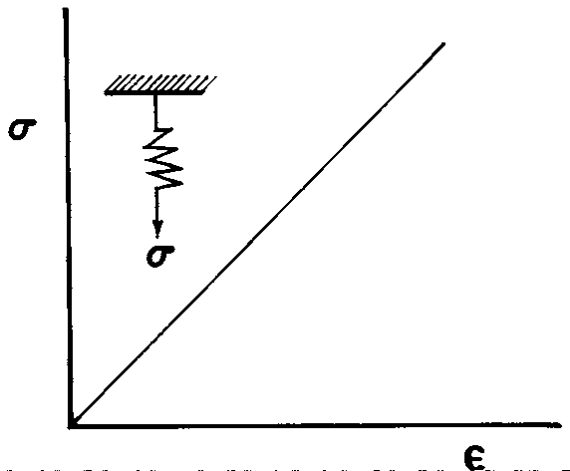
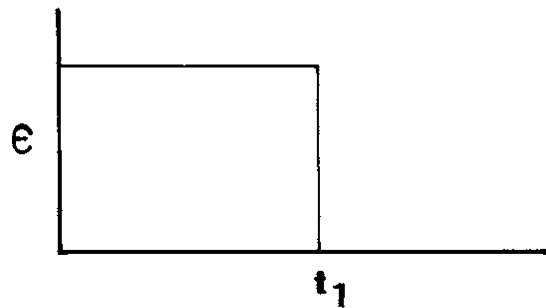


(c)



(d)

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.

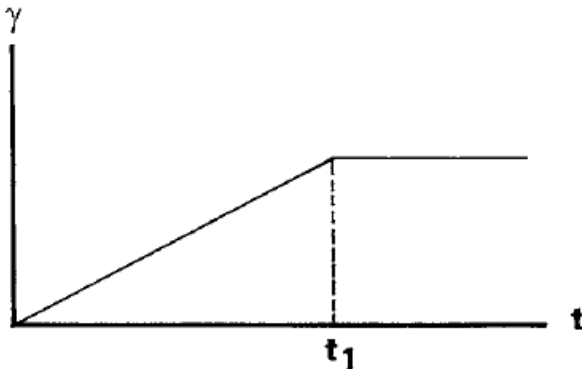
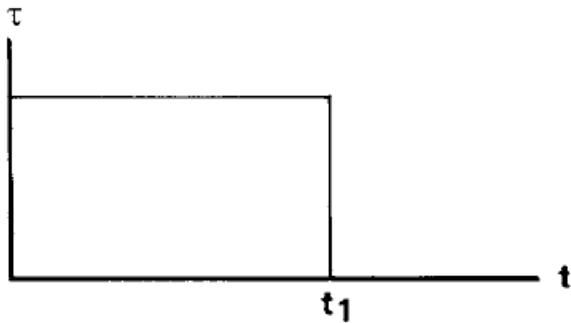
$$\sigma = E \epsilon$$

Comportamento viscoso ideale

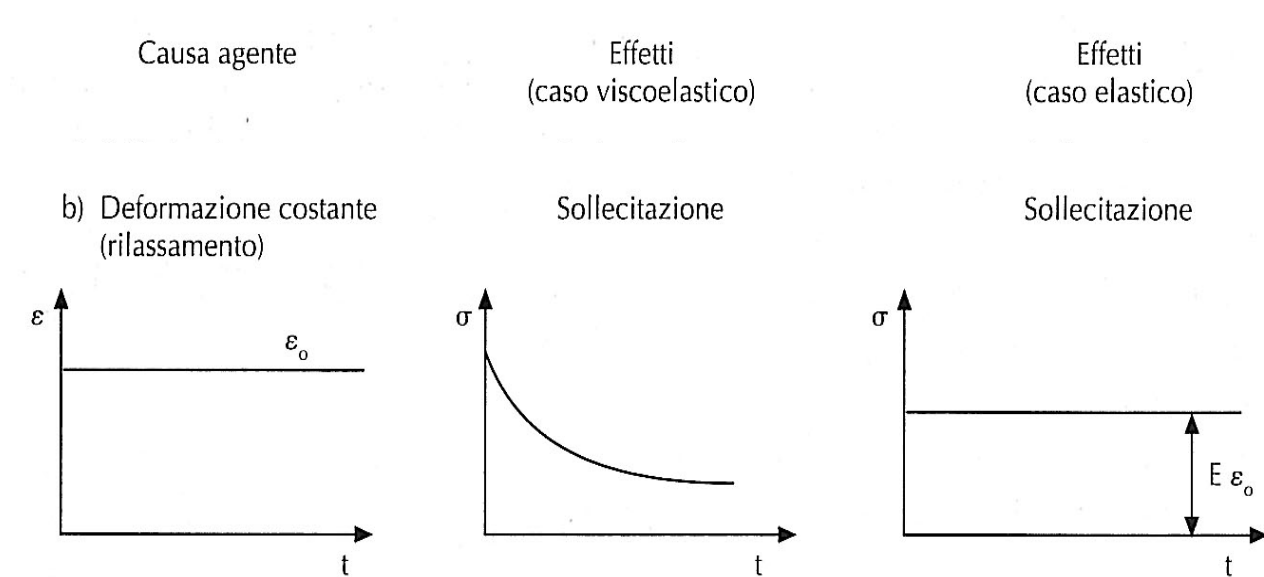
I fluidi non hanno carattere elastico: non possono sopportare una deformazione. La caratteristica dominante di un fluido è la viscosità. Secondo la legge di Newton, la risposta di un fluido ad una sollecitazione di taglio (τ) è un flusso viscoso dato da

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

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.



Stress relaxation



Valutare il rilassamento degli sforzi in un polimero significa registrare lo sforzo necessario per mantenere nel tempo, a T cost., la deformazione inizialmente imposta al campione. In pratica, si applica una rapida deformazione al campione e si misura come varia lo sforzo di reazione del campione nel tempo (tale sforzo diminuisce a causa dei processi molecolari di rilassamento).

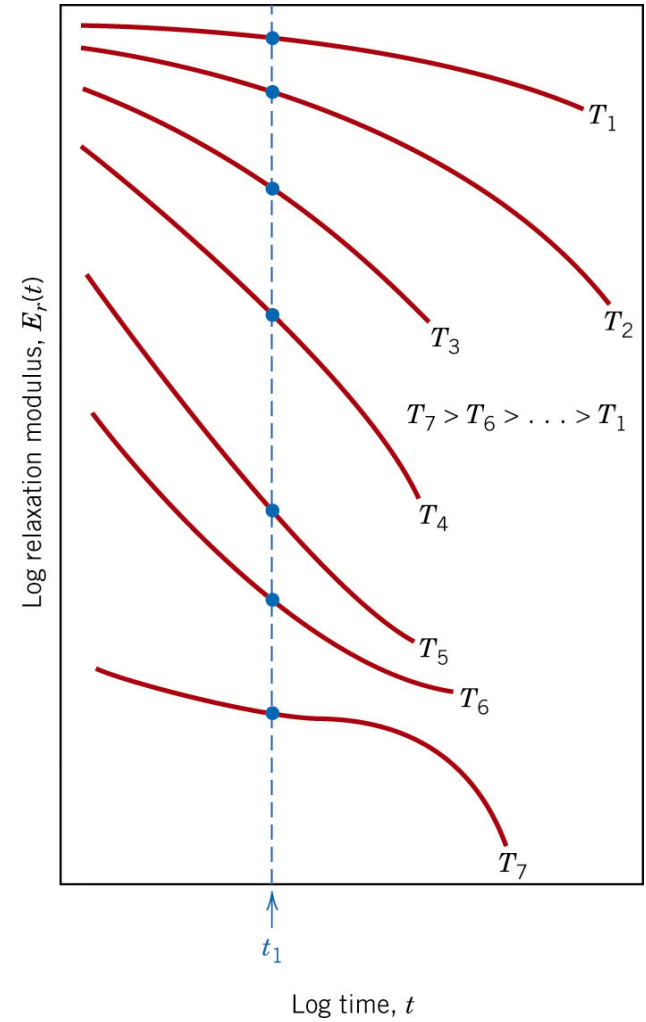
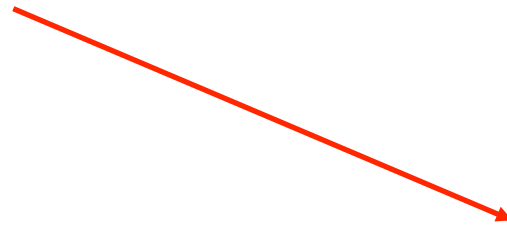
$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$$

Modulo di rilassamento

Il modulo di rilassamento dipende dalla T



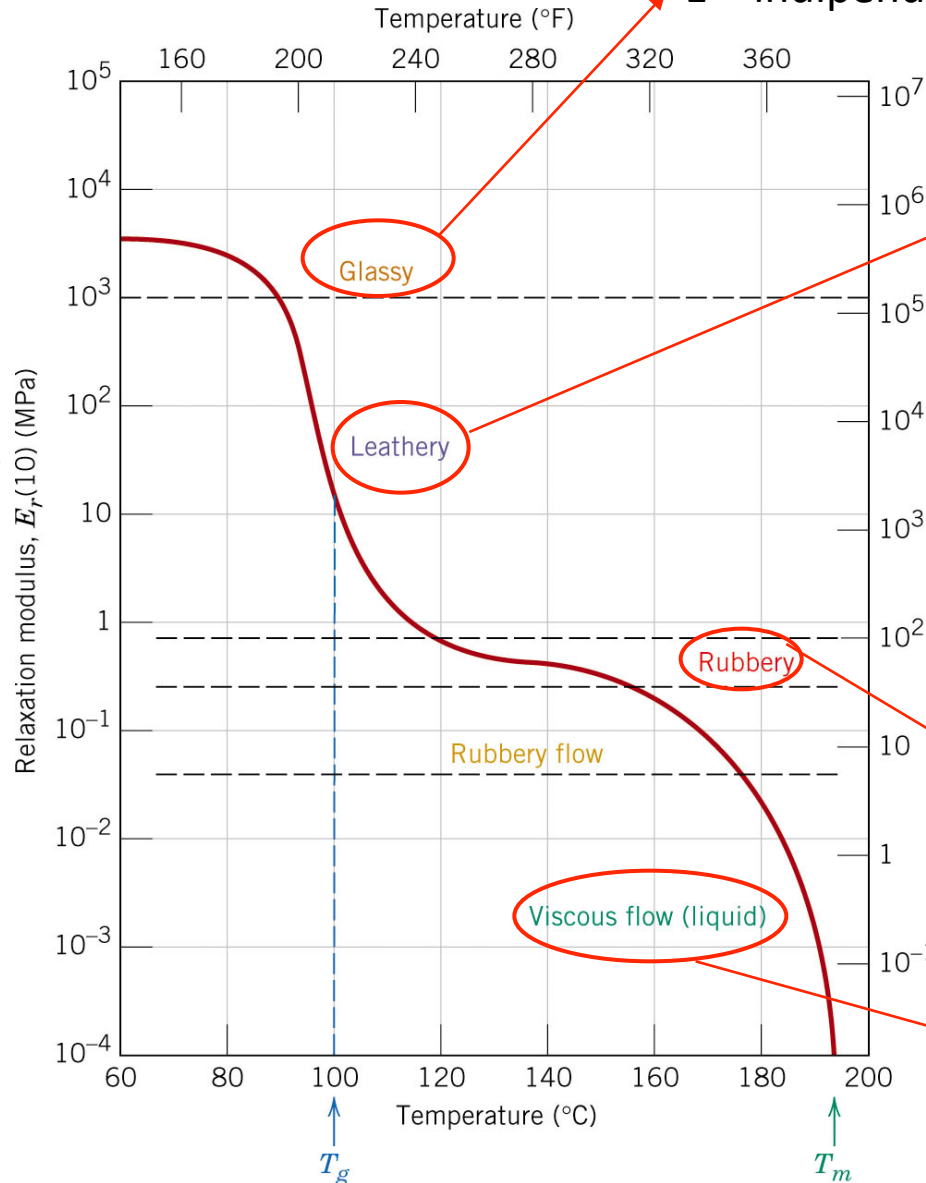
Prove isoterme di stress relaxation a varie T



Per visualizzare l'effetto della temperatura:

materiale rigido e fragile
 $E \sim$ indipendente da T

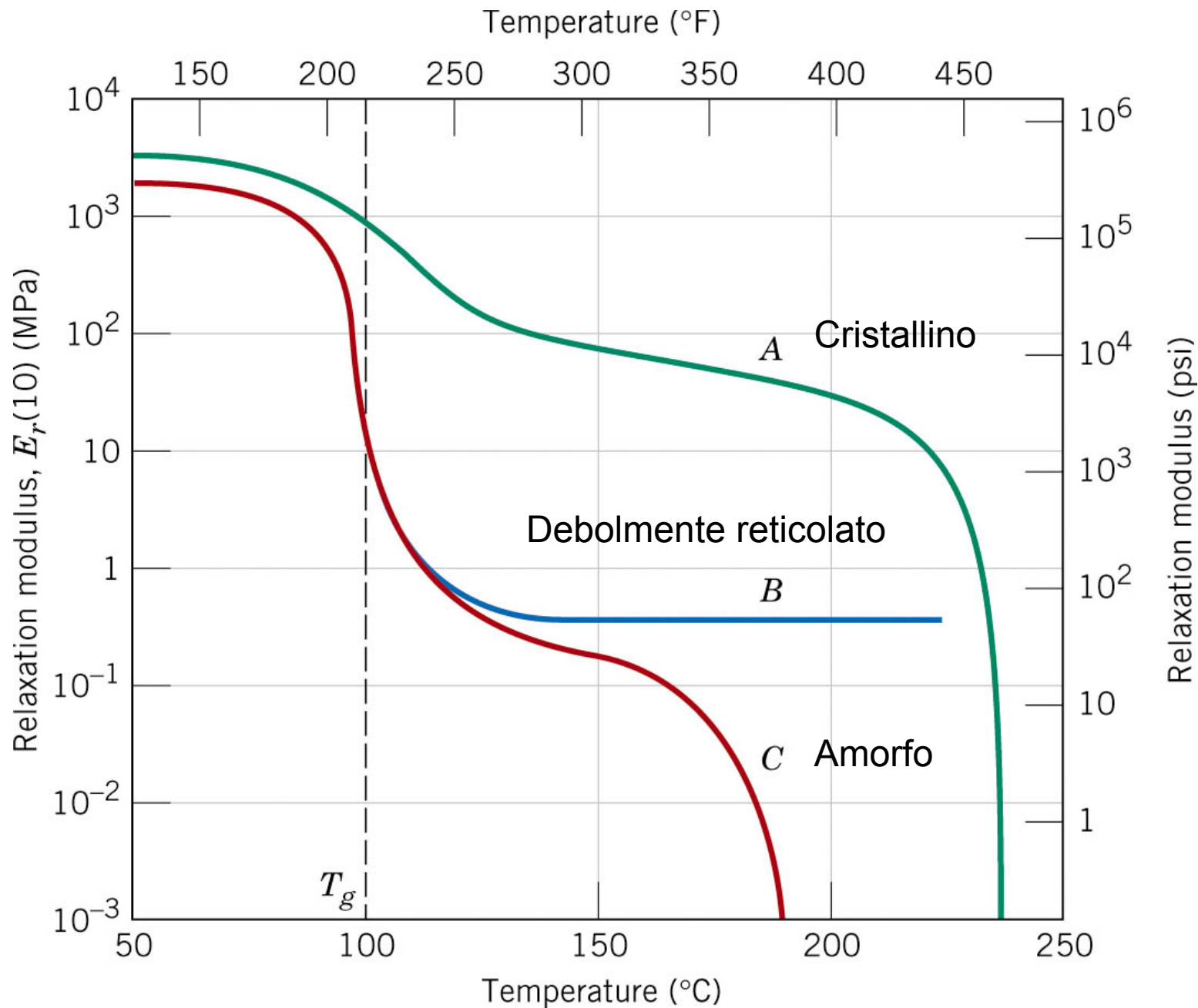
punti sperimentali
ad un certo istante t



deformazione
dipendente
dal tempo

componente elastica e
viscosa (facilmente
deformabile)

deformazione viscosa



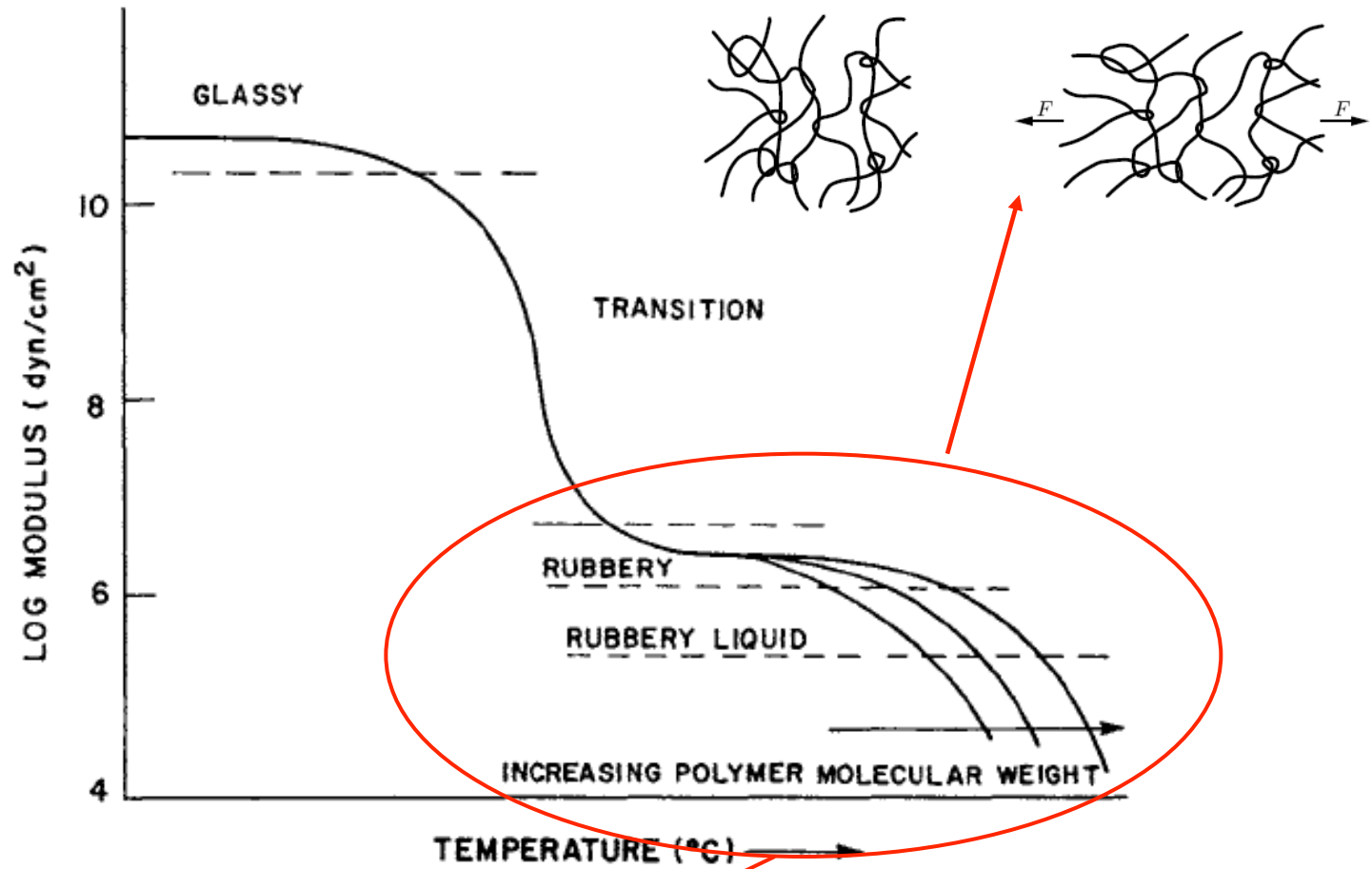


Fig. 11-8. Modulus-temperature relations for an amorphous polymer.

Aumento attorcigliamenti delle catene

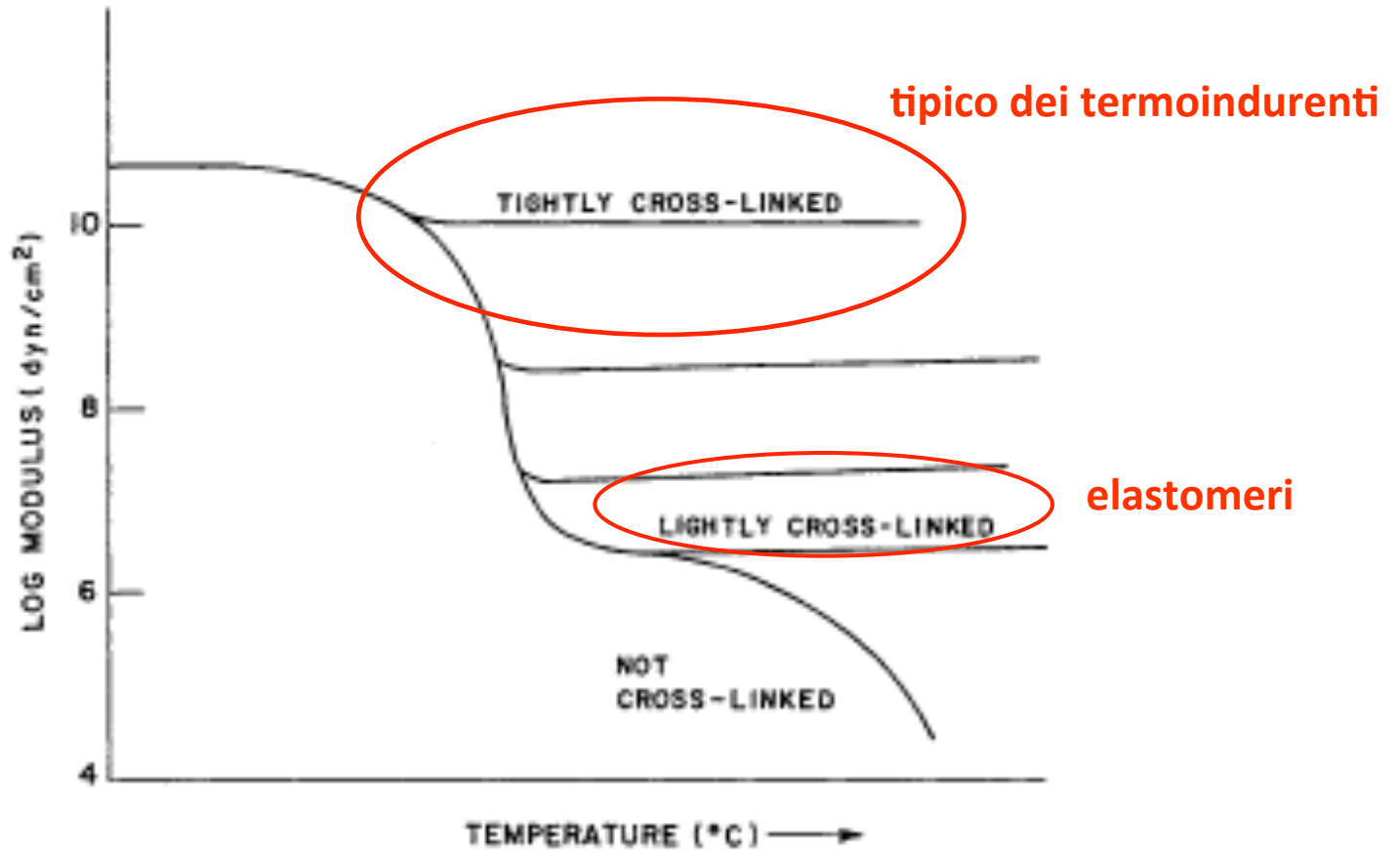
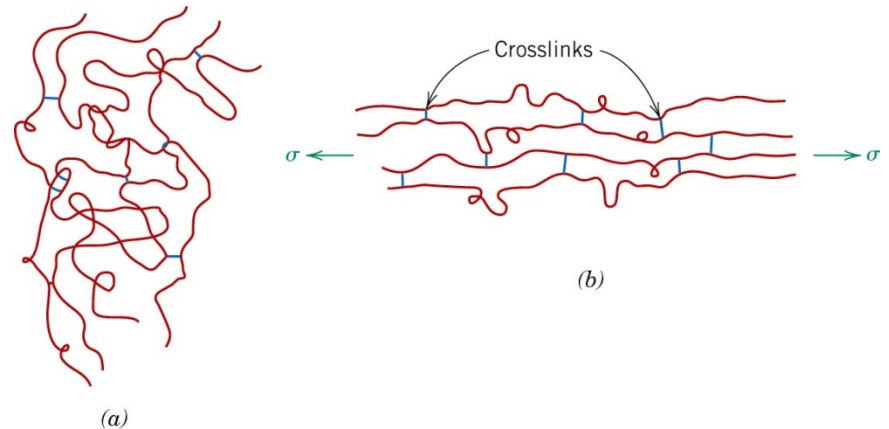


Fig. 11-9. Effect of cross-linking on modulus-temperature relation for an amorphous polymer.



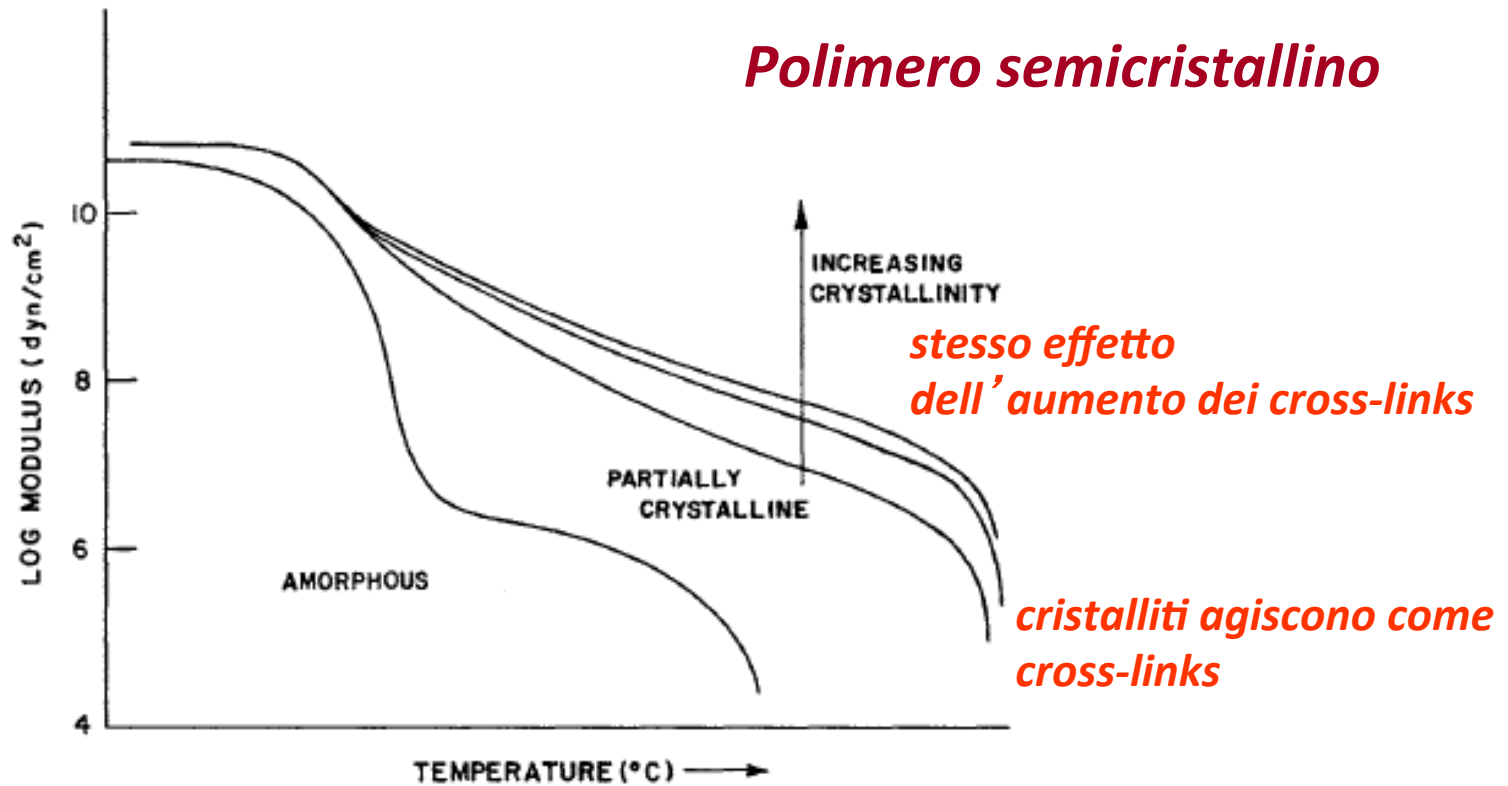
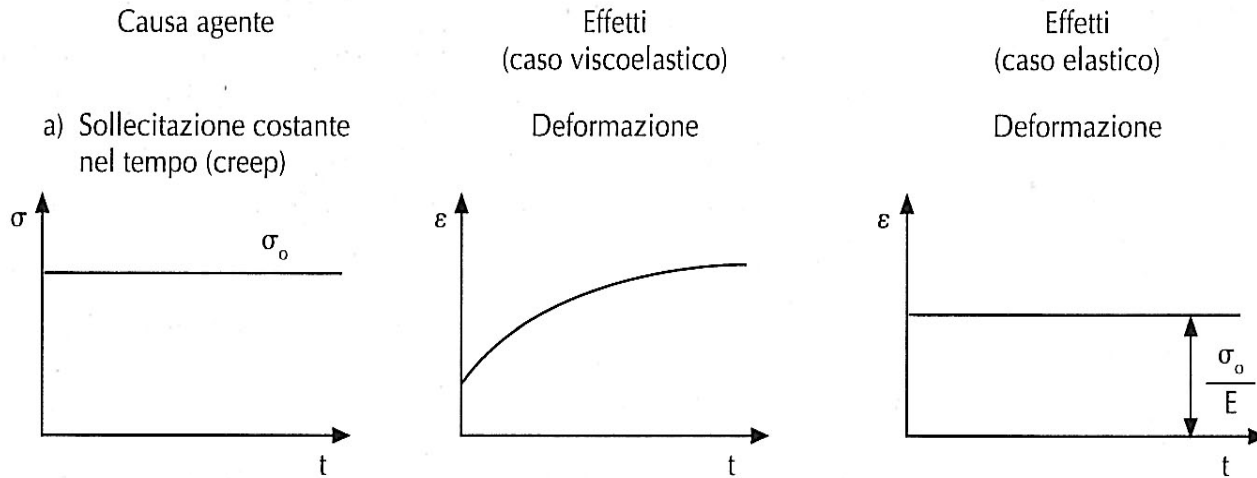


Fig. 11-10. Modulus-temperature relations for amorphous and partially crystalline versions of the same polymer.

Per livelli di cristallinità molto elevati, il polimero è molto rigido e pochi movimenti cooperativi delle catene sono possibili. In questo caso la transizione vetrosa assume scarso significato.

Creep viscoelastico

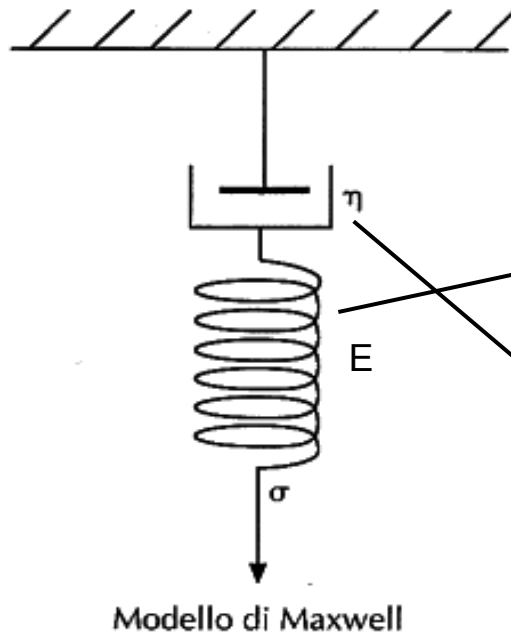
Prova di creep: andamento nel tempo della deformazione di un campione sottoposto a sollecitazione costante



$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)} \quad \text{modulo di creep}$$

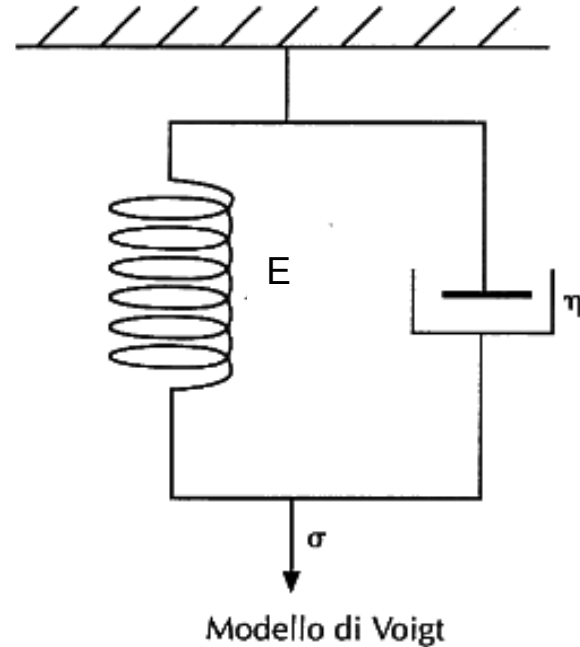
Tale modulo aumenta all' aumentare della percentuale di cristallinità

Modelli viscoelastici semplici



$$\sigma_s = E \varepsilon$$

$$\sigma_d = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$



Questi modelli sono tali che gli elementi in parallelo esibiscono la stessa deformazione mentre gli elementi in serie la stessa forza

Modello di Maxwell

La deformazione totale del sistema, ε , è la somma delle deformazioni nella molla, ε_1 , e la deformazione nell'ammortizzatore, ε_2 :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Visto che i due componenti sono in serie, le sollecitazioni sono uguali nel modello serie: $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$. Derivando la deformazione rispetto al tempo si ha:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

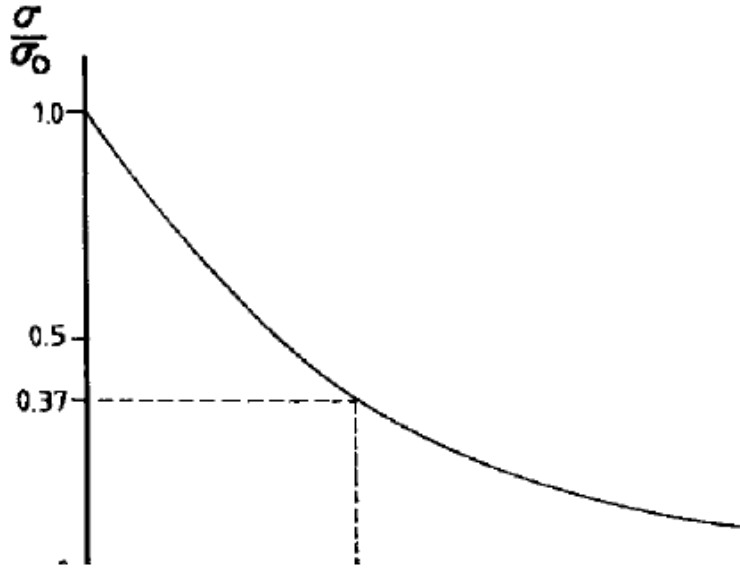
Il modello di Maxwell fornisce un buon modello per la stress relaxation, che si verifica in condizioni di deformazione costante:

$$0 = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Separando le variabili ed integrando si ha:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right)$$

L'equazione mostra che la sollecitazione iniziale σ_0 diminuisce esponenzialmente nel tempo. Si definisce con τ il tempo di rilassamento, pari a η/E . Tale tempo rappresenta il tempo necessario alla sollecitazione per diminuire di $1/e$ (o 37%) rispetto al suo valore iniziale.



$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

Figure 14.6 *Relaxation time for the Maxwell element.*

Modello di Voigt

In questo caso si ha che $\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$. Tuttavia, la sollecitazione totale sarà:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

$$\sigma = E\varepsilon_1 + \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

In condizioni di sollecitazione costante (creep) $d\sigma/dt=0$. Quindi, derivando si ha:

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 = E \frac{d\varepsilon}{dt} + \eta \frac{d^2\varepsilon}{dt^2}$$

Integrando si ottiene

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} [1 - e^{-Et/\eta}] \quad \Rightarrow \quad \tau = \eta/E \quad \Rightarrow \quad \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} [1 - e^{-t/\tau}]$$

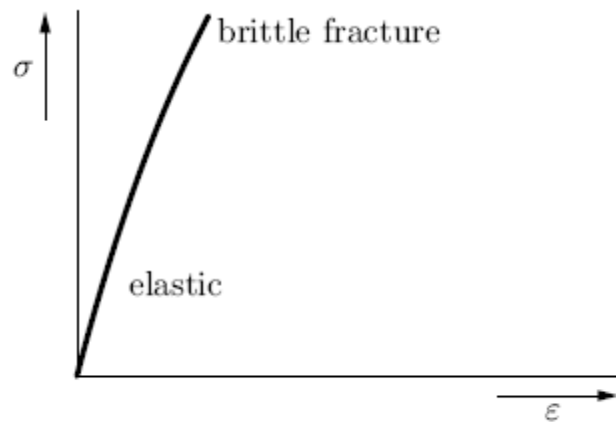
tempo di ritardo

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.

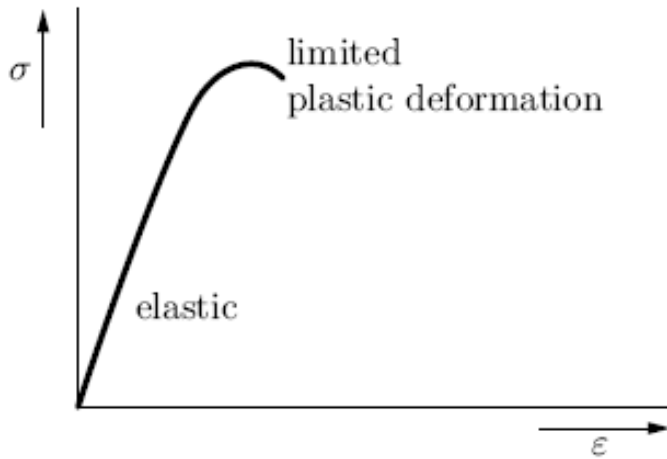
Termoplastici amorfi

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.

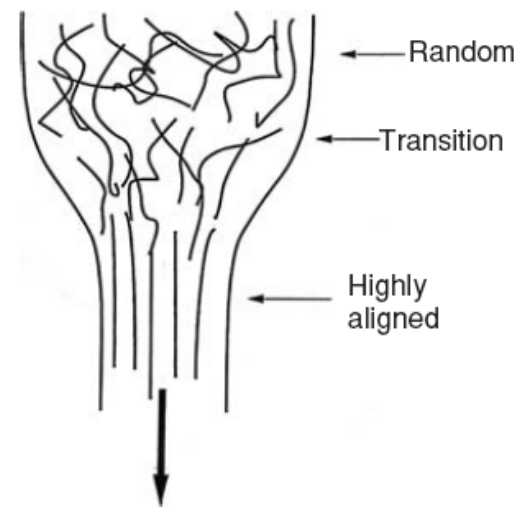
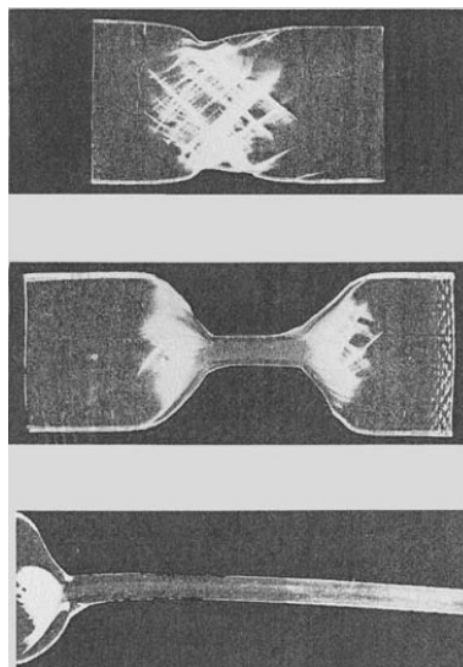
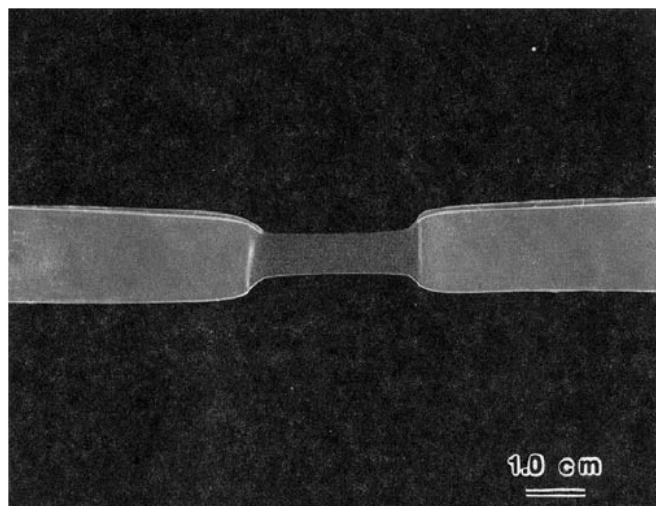
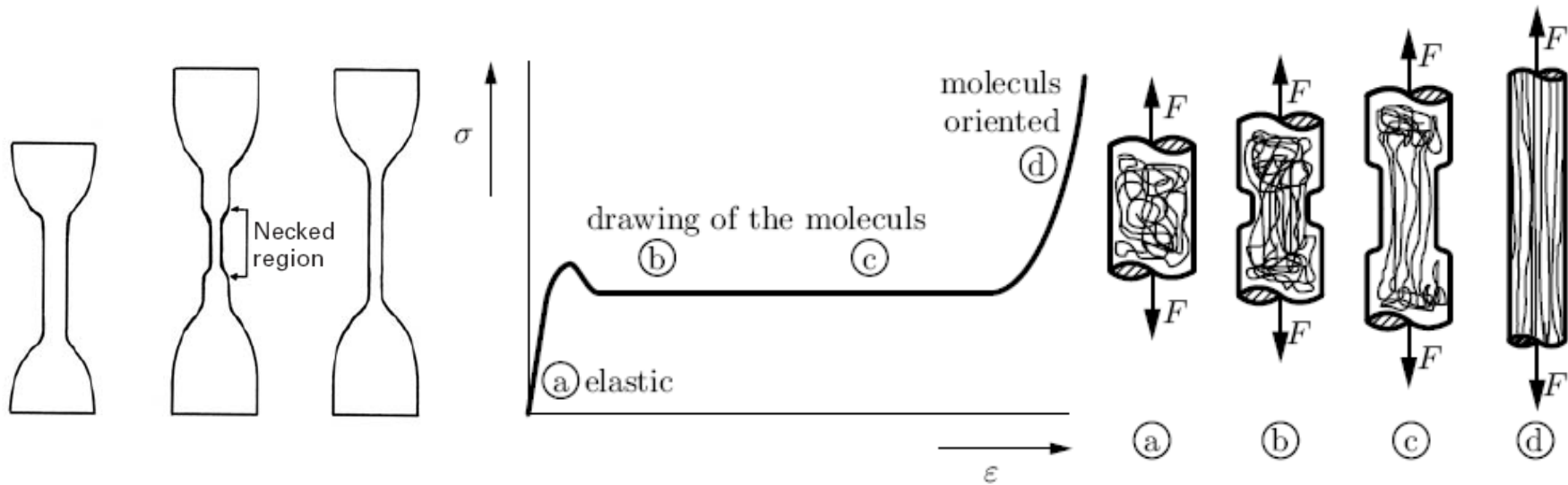


(b) $T \approx 0.8T_g$

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.



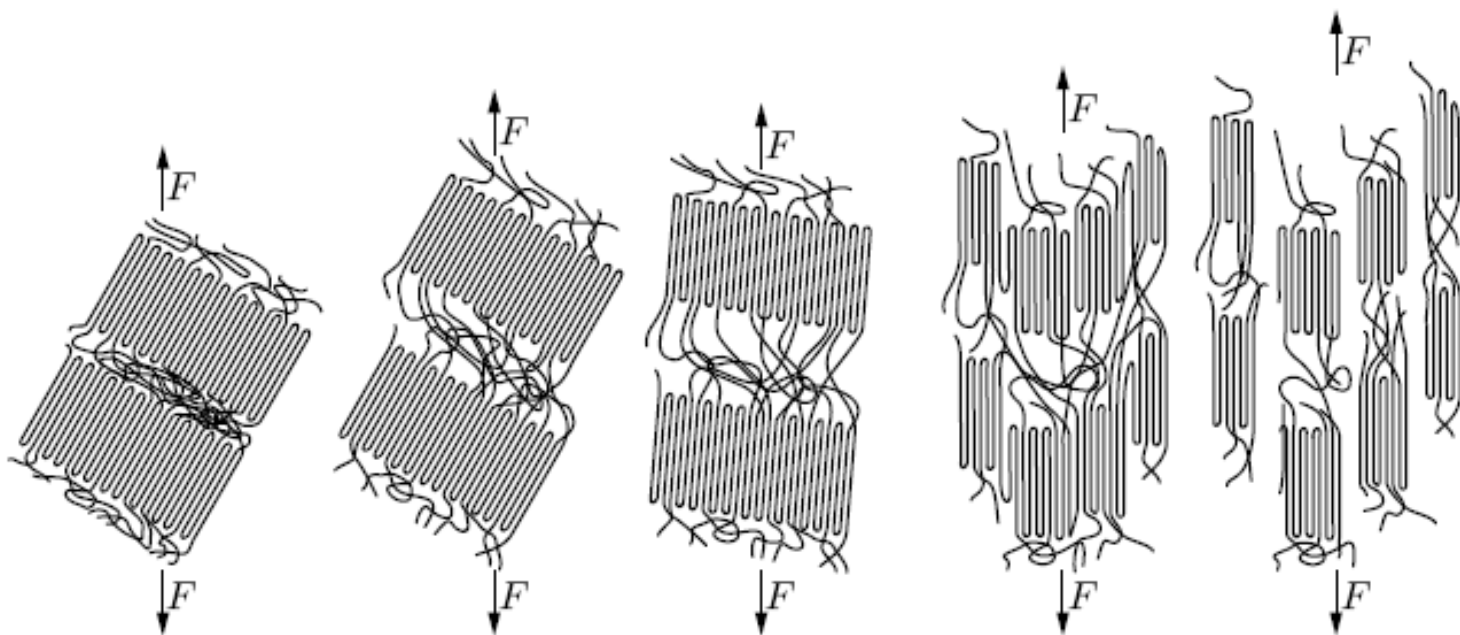
$$T > T_g$$

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.



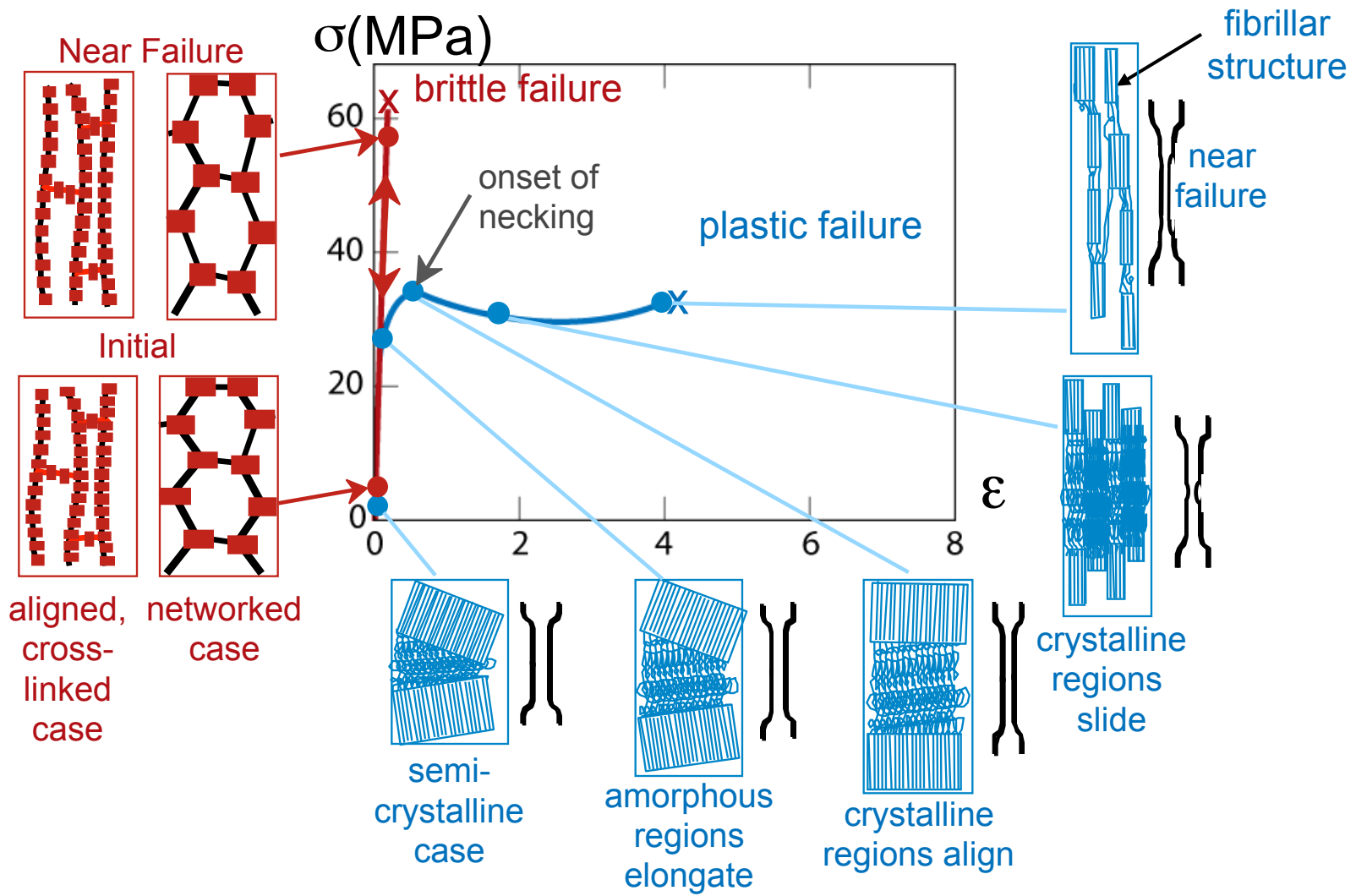
(a) Initial stage

(b) Lengthening
amorphous
regions

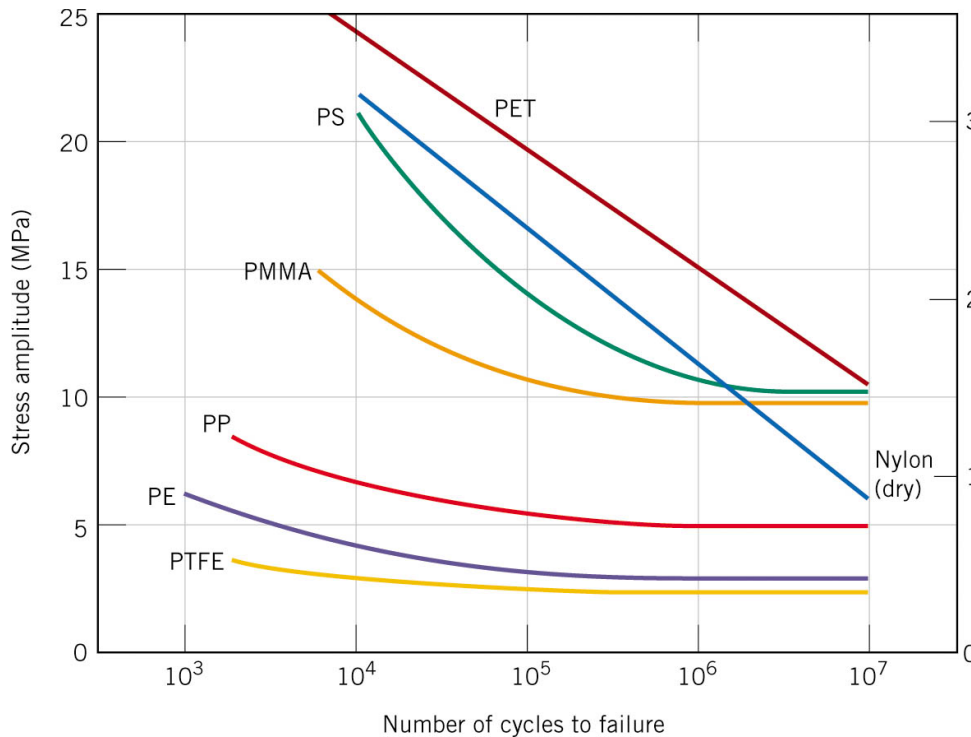
(c) Rearrangement
of crystalline
regions

(d) Separation
into blocks

(e) Formation
of microscopic
fibres
(microfibrils)



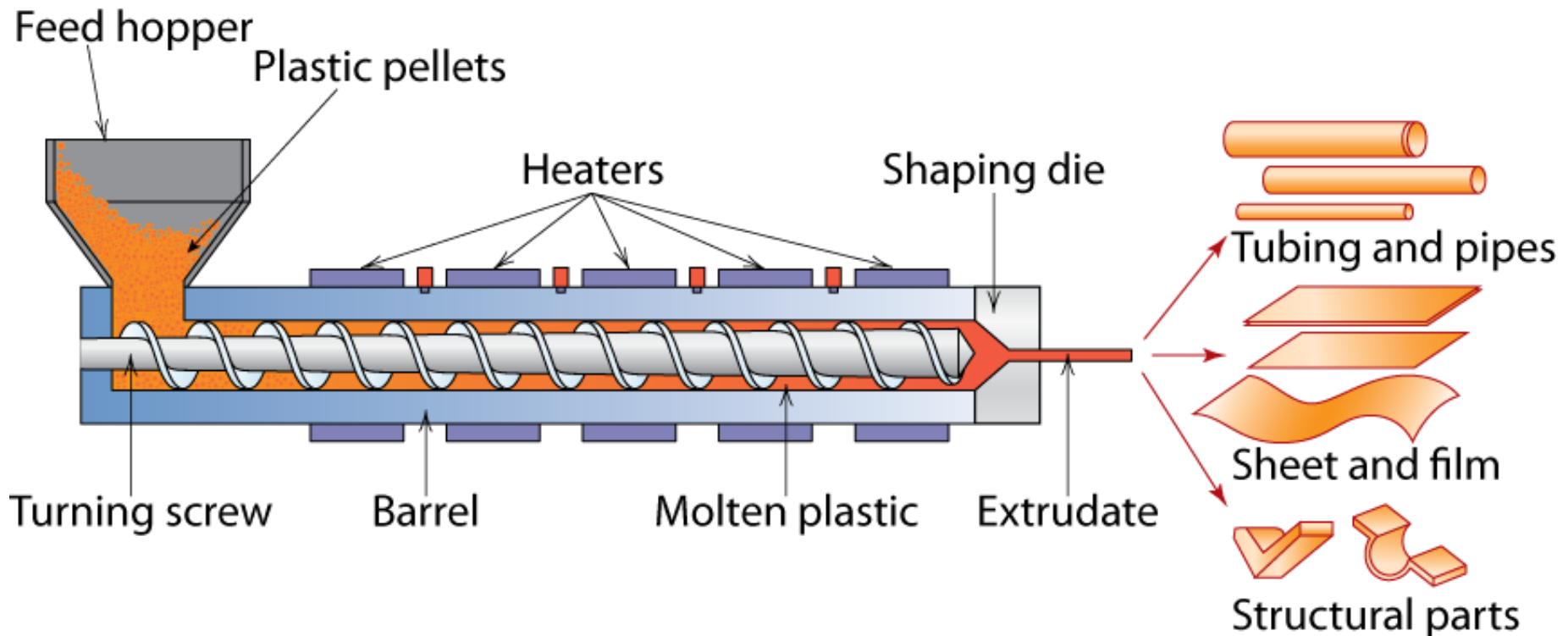
- Il modulo elastico non è direttamente influenzato dal peso molecolare
- La resistenza a trazione aumenta all' aumentare del peso molecolare (aumenta l' attorcigliamento delle catene)
- Aumentando la cristallinità aumentano E e TS
- “Drawing” aumenta E e TS



Processi di fabbricazione

Estrusione

Il 60% circa dei manufatti in materiali plastici è prodotto mediante estrusione, un processo che è molto simile all'omonima lavorazione dei metalli in quanto il materiale allo stato plastico attraversa una matrice di forma opportuna che gli conferisce la sezione desiderata. Gli estrusi sono per lo più prodotti semilavorati (profilati, barre piene o cave, ecc) in quanto destinati a essere sottoposti a ulteriori lavorazioni.



Estrusione

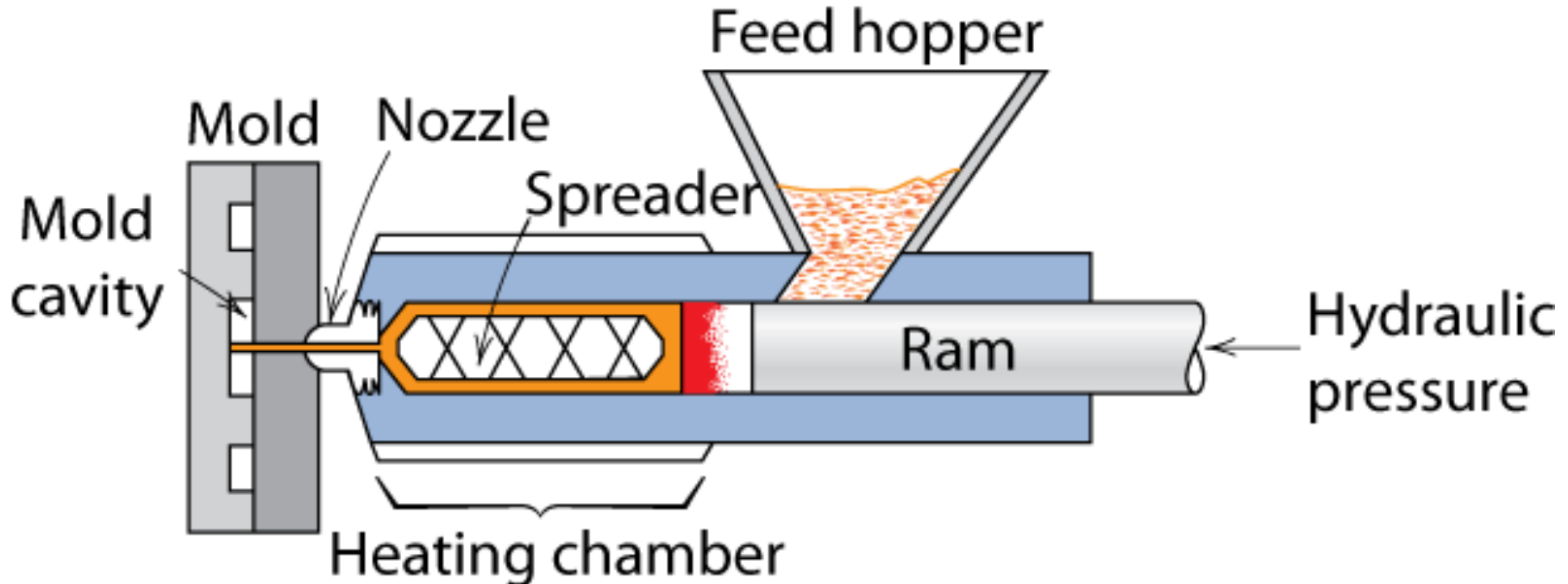
Il materiale in forma granulare entra nella tramoggia e incontra la vite mossa da un sistema motore-riduttore. La vite, ruotando all'interno del cilindro, trascina il materiale verso la matrice; durante il percorso il polimero è reso fluido dall'azione simultanea dell'attrito e delle fasce riscaldanti. Prima dell'ingresso in matrice il fluido incontra un filtro che trattiene eventuali elementi non fluidificati e corpi estranei. All'uscita dalla matrice, il particolare si raffredda e può essere manipolato. È particolarmente adatto alla realizzazione di elementi a sezione trasversale costante.

Stampaggio con iniezione

Lo stampaggio con iniezione è molto diffuso e prevede l'uso di una macchina detta pressa a vite, in quanto il componente è appunto una vite, concettualmente simile a quella dell'estrusore, che però in questo caso ha una duplice funzione:

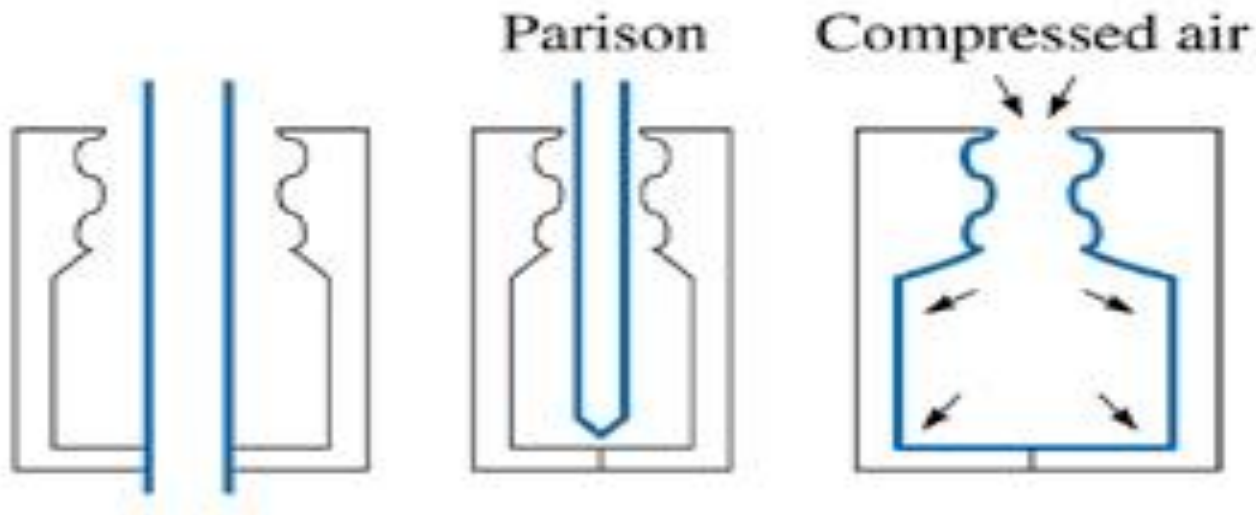
- trasportare e fluidificare il materiale
- trasferire il fluido entro lo stampo

Anche per termoindurenti

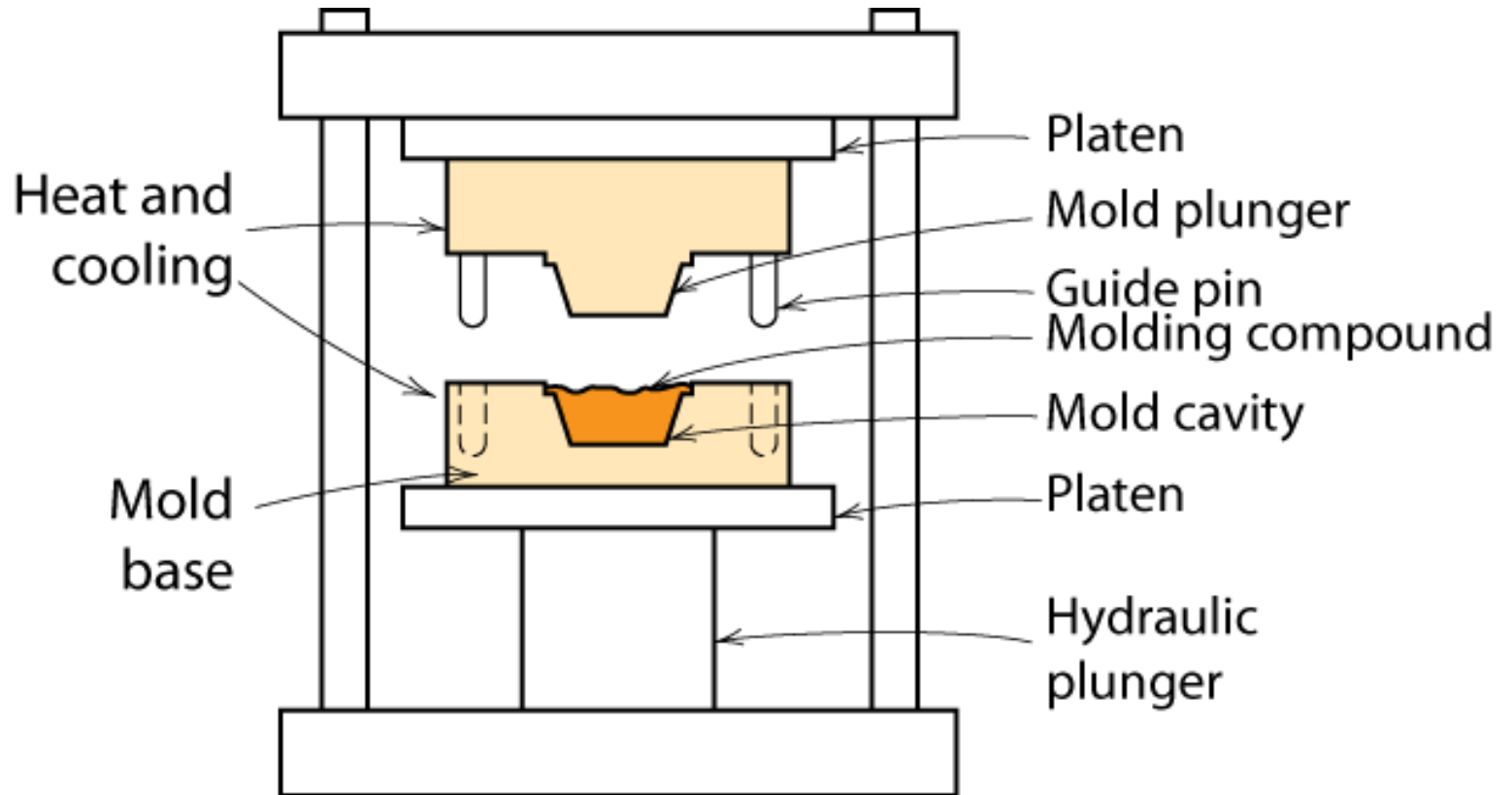


Formatura con soffiaggio

Tale processo è utilizzato per la fabbricazione di oggetti cavi (bottiglie, serbatoi ecc.) e, nelle sue linee generali, consiste nel far espandere mediante aria compressa un preformato cavo entro uno stampo femmina con la geometria del prodotto finito.



Formatura per compressione



per termoindurenti

Esercizio – Calcolo del peso molecolare medio numerico e ponderale

Campione di polietilene che contiene 4000 catene con pesi molecolari tra 0 e 5000g/mol, 8000 catene con pesi molecolari tra 5000 e 10000 g/mol, 7000 catene con pesi molecolari tra 10000 e 15000 g/mol e 2000 catene con pesi molecolari tra 15000 e 20000 g/mol. Determinare sia il peso molecolare medio numerico che ponderale.

Soluzione

Per prima cosa si devono determinare le frazioni numeriche e in peso (x_i e f_i) per ciascuno dei quattro intervalli. Per il primo intervallo 0-5000 g/mol:

$$x_1 = \frac{4000}{4000 + 8000 + 7000 + 2000} = \frac{4000}{21000} = 0,191$$

numero di catene nel primo intervallo

Numero totale di catene

$$f_1 = \frac{\text{peso}_1}{\text{peso totale}} = \frac{4000 \cdot 2500}{(4000 \cdot 2500) + (8000 \cdot 7500) + (7000 \cdot 12500) + (2000 \cdot 17500)} =$$

$$= \frac{10 \cdot 10^6}{192,5 \cdot 10^6} = 0,0519$$

peso totale

$$= 0,191 \cdot 2500$$

$$= 0,0519 \cdot 2500$$

Number of Chains	Mean M per Chain	x_i	$x_i M_i$	Weight	f_i	$f_i M_i$
4000	2500	0.191	477.5	10×10^6	0.0519	129.75
8000	7500	0.381	2857.5	60×10^6	0.3118	2338.50
7000	12,500	0.333	4162.5	87.5×10^6	0.4545	5681.25
2000	17,500	0.095	1662.5	35×10^6	0.1818	3181.50
$\Sigma = 21,000$		$\Sigma = 1.00$	$\Sigma = 9160$	$\Sigma = 192.5 \times 10^6$	$\Sigma = 1$	$\Sigma = 11,331$

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i = 9160 \text{ g/mol}$$

$$\bar{M}_w = \sum f_i M_i = 11331 \text{ g/mol}$$