



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 340

DATA : 25/07/2012

A P P U N T I

STUDENTE : Gignone

MATERIA : Polimeri

Prof. Sangermano

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Polimeri 2

carbonato di calcio + acqua

①

Cariche: Sostanze ^{La durezza} aggiunte al prodotto per ridurre i costi o cambiare alcune proprietà; solitamente inorganici e non cambiano natura nel prodotto finito.

+ Meccaniche, Termiche, Elettriche, Riepitivo, Ottiche
 Invariabili piezoelettrica

↳ Distribuite e Disperse: Batch mixing → Misto & Mescolatore } Amore } Viscosità

↳ Aumento Adesione Continuo → Buile

↳ γ → Organosilani ⇒ Silenziazione

Alcossido di un metallo (silice ⇒ Silicio)



idrolizzazione in acido: condensazione (H₂O)

↳ legame chimico con carica

Necessità legare matrice

- ↳ R' = C₆-C₁₂ (Matrice polimerica)
 - = OCN- (isocianati) Poliuretani
 - = -NH₂ (ammine)
 - = Ponte S (Vulcanizzate)
 - = etc...
- } legami primari/secondari

Aumento E, diminuisce resilienza e σ_m : $\sigma = \sigma_m (1 - 1,21 X^{2/3})$

Diminuisce drasticamente E: discesa a gradino

Forbice variabile per σ_y (Adesione): $\sigma_y = \sigma_{ym} (1 - 1,21 \cdot \alpha \cdot X^{2/3})$
 Adesione

Cariche piccole: ordine del nm non compresente ma migliore se no difetti sotto cariche no scattering

3

Problemi: - Variazione struttura durante miscelazione della resina
 - Variazione durante reticolazione

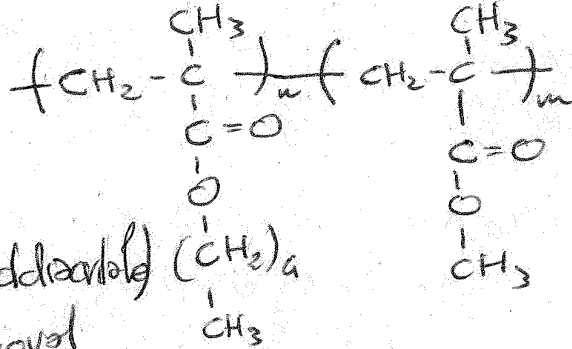
Es: PEO - PEP (diblock copolymer)
 DEGEBA - MDA (resina reticolata epossidica)

Es: PPentylMA / PMMA

76/26 Laminato

67/33 HEX cyl

+ PEGDA (Polietilenedicilodiolato)
 Photocured + surfactant removal



3 - Ceramici + Polimeri

- ↳ Hardness
- ↳ Chimica e termica stabilità
- ↳ Trasparente
- ↳ Toughness
- ↳ Elastico
- ↳ Proprietà sup.

UV protection
 Flame resistance
 scratch resistance
 Barrier properties

Stabilità nei vizi
 O₂ neutra
 Conduttività
 Induzione
 minore

Processo: ~~TEOS~~ → TEO = Tetraetossisilano
 - MEMO - BEMA

UV-curing → Acido nella \rightarrow Polimeri
 Acqua / Alcohol { Sol-Gel (Idrolisi, condensazione, Ner Reaction) }
 Morfologia: nanoaggregati di SiO₂ legati a sfere polimeriche che generano reticolo.

Mo frattura
 Scratch test ottimi

Amorfo, omogeneo

ceramici
 Agenti di ponte
 Alcoxisilani

Metalli + Polimeri (in situ)
 ↳ Monomeri epossidici
 ↳ Sale di Argento

Processo: UV → radicali riducenti → riduce sale di metallo (Ag Sb F₆) → Ione metallico + Carbocatione → reagisce con anello epossidico e fa da iniziatore

Antibatterico; Ottiche (Au vidi): 1-2 nm → 20-50 nm

Processi

- Estofolazione - Assorbimento in soluzione

Solventi PVCH - PEO - PAA (Acquosi)

Solventi organici HDPE - PCL - PLA



Al massimo interazione

- Melt interaction

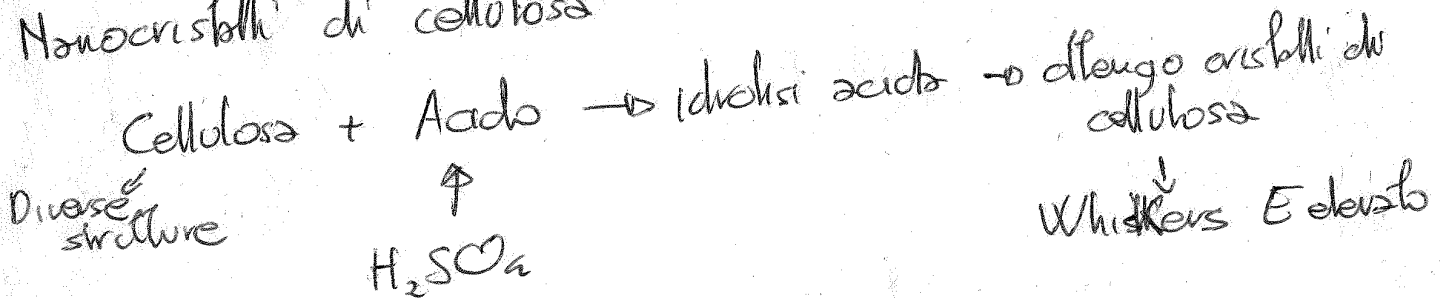
Elastomer, gomme fuse con elevati ϵ_0

- In situ polymerization

1) Tetraalchil ammonio sostituisce Na^+ e poi catalizza reazione radicalica \Rightarrow Polimero cresce tra le lamelle; ~~introduce agente reticolante~~

2) Introduce estofante (Ammonio) e poi reticola una resina epossidica che reagisce anche con gruppi OH dell'estofante.

Nanocristalli di cellulosa



ottengo gruppi SO_3 che posso usare

- solvent casting
- Polimerizzazione in situ
- Membrane direct

Polimerizzazione vivente & copolimeri a blocchi (7)

La Reazione di polimerizzazione dove non ci sono fenomeni di terminazione o trasferimento e tutte le catene sono iniziate nello stesso momento

⇓
 Possibile ottenere un'unica ^{distribuzione} ~~una~~ ^{macro} molecolare

- 1- iniziazione
 - 2- propagazione
 - 3- trasferimento catena
 - 4- terminazione
- } Non ci sono

La Se aggiungo altro monomero potenzialmente questo reagisce ancora

1980 Polimerizzazione carbocationica di α -metilstirene che ha un equilibrio fra vivente e non vivente

quasiliving polymerizations

controlled → Non ancora ben definito

Aspetti: Cinetica
 Rapporto monomero iniziali
 Distribuzione Narrow
 Continua se aggiungo monomero

Sottovuoto } Molto
 solvente anidro } difficile

Base forte su un acido debole per add.

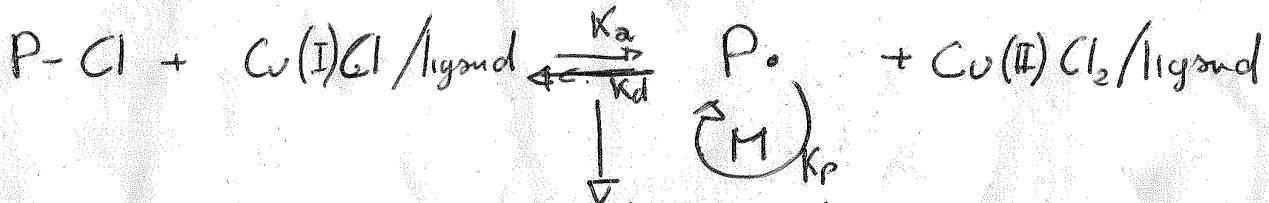
* Poliaddizione Anionica (Szwarc 1956) sul doppio legame

- Carbanioni nucleofili iniziali da un nucleofila o una base
- Facilmente bloccabile dalle specie elettrofile (O_2) ⇒ morte
- Reazione di addizione ripetitiva coniugata
- Possibili isomeri di risonanza
- Finito un monomero ne mette un altro ⇒ Polimeri a blocchi
- Copolimeri Narrow: 3 caratteristiche

ATRP : Atom Transfer Radical Polymerization

(9)

Catalizzatori metallici + leganti aromatici



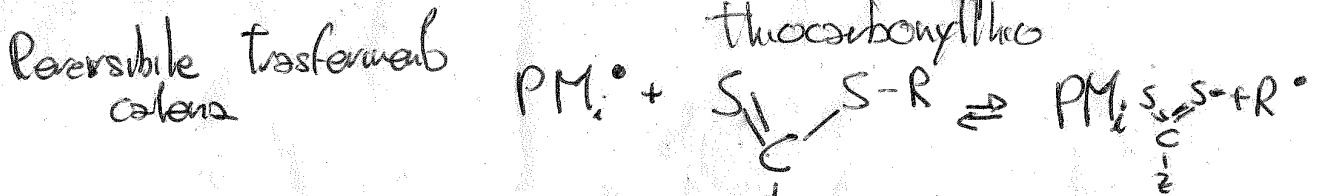
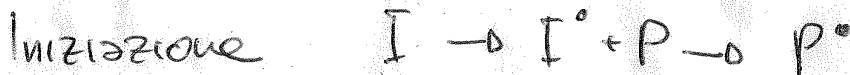
Riduzione in inibizione: continua ossidazione

Polidispersità ≈ 1
 Difetto none

$$|k_d \gg k_2|$$

riduzione
 Accendo
 spengo la
 reazione

RAFT : Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer



Polimeri a due blocchi o più

Reticolo

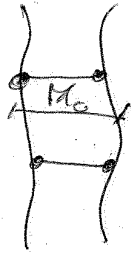
densità di reticolazione

(11)

Durezza dipende da %
zolfo (3% tipico)

5-20% → Cuoro
oltre → Ebonite

$$M_c = \frac{\text{numero di catene}}{\text{numero di forzi}} \quad \nu = \frac{1}{M_c}$$



distanza tra idre punti di
aggancio, lunghezza
del ponte

Defetti: Hologene, anelastici, estensibili

25-5-11

Composizione della miscela

Per 100 parti di gomma possono avere anche 70 parti di
schiuma

phr = per hundred rubber

- Cambiano proprietà:
- della lavorazione (primi 7)
 - dell'invecchiamento
 - della reticolazione (9-10-11-12)

ossidi e pigmenti sono ottimali fondamentalmente

- rinforzo
- riempitivi
- UV assorbitori

Merofumo

- contenuto (% usato)

- area superficiale

- struttura (Networking)

→ + è elastico + no stress!

Σ per incorporare

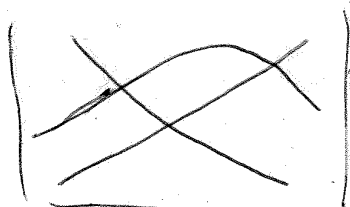
Aumento ν di
lavorazione

Se lo stress è troppo elevato rompe
networking e quindi riduce il rinforzo

Allo stesso tempo questo rompere
usa energia e quindi in volubilità
~~disipazione di energia~~

Effetto di riduzione
della reticolazione

Inoltre CR con elastico area superficiale
aumenta interazioni quindi aumento
dissipazione = maggiore curva di
isteresi (solo T_g diminuisce)



$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

$$\text{DMA: } \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta = G' \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$$

22 pomeriggio dalle 14:00

Polimeri espansi : Naturale : sughero, cellulosa
 isolati, ammorbiditi : corallo

densità da 1,2 a 0,3 - 0,6 oppure 2003 - 2004 g/m³ espansi

Introdurre dei vuoti non modifica le caratteristiche del materiale

celle aperte

V_s
medio

celle chiuse

imbottiture

molta

compressibili

compressibili
No cavillati

oppure

- rigidi T_g alta

- semirigidi

- flessibili T_g bassa

Lo esce una sostanza viscosa \Rightarrow assorbe energia

Espandente nel polimero allo stato fuso fa cadere la viscosità notevolmente

Lo diminuisce entanglements
 Lo fluidifica il materiale $\Rightarrow \eta$ decresce
 Lo interazioni unione

Introduce un gas \Rightarrow bolle minuscole che coalescono

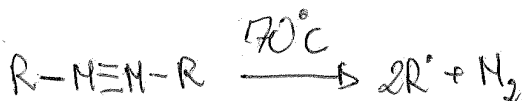
- Le bolle di gas piccole tendono a coalescere per coalescenza superficiale

|| Bloccare la coalescenza permette di discriminare tra celle aperte o chiuse

Gas prodotto solo nelle prime fasi del processo

Tecniche : Meccanicamente

Fisicamente \rightarrow CFC (Bordo) liquidi da 2 Tubi e bellows
Chimicamente \rightarrow



Decomposizione della molecola che produce molecole volatili.
 Azocomposti

Chiusi : 2 rotori controrotanti ; R.F. = 1,1 ; 20-60 rpm

(15)

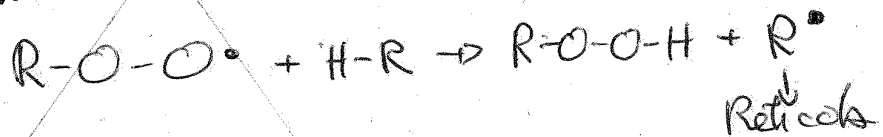
- Non compattati 2 lobi
- " " " 4 lobi
- Intermezzi

Volcanizzazione

↳ Radicali (Zolfo)

↳ Ribaldi con Ac-S-S-Ac

↳ Radicali (Percassidi)



↳ ? Risonanza? (Fenoli)

Catalisi acida

Stampaggio { compressione
transferenti
iniezione

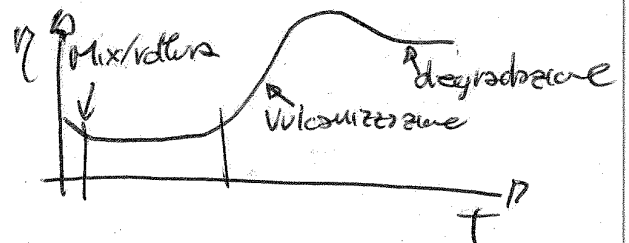
Volcanizzazione { autoclave
continuo

Scorch time

Rate of cure

Cure time

Reometri



Elastomeri

Diemici

↳ Addoliti 1,2 - 1,4 ^{cis} _{trans}

Non diemici

↳ polisisobutidene (bassa permeabilità)

Termoelastomeri

↳ silicici (stabilità termica)

↳ Copolimeri (Percassidi)

T_g < T_{amb.}

↳ SBS → T_g > 60°C

(17)

Compounding: esbstenen

- Masticazione / Miscela / Milling

Processo

- Estrusione / calandratura

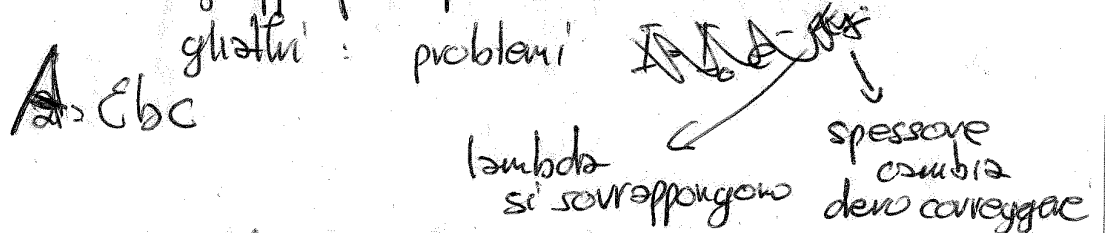
Termosets:

- compression moulding
- transfer moulding
- injection moulding
- reactive injection moulding (RTM, VARI)
- Hand lay-up
- Spray lay-up
- Vacuum bag resin infusion
- filament winding
- potatura

Monitorare processo di reticolazione

- Viscosità \Rightarrow viscosmetro } direct
- Modulo } direct
- conduttività } indiret
- durezza } indiret

- FTIR : gruppi principali calano e sembrano



- DSC : mi metto ad una temperatura e guardo calore sviluppato e dopo quanto tempo Esoterminca
- NMR, DMA ...

Isocianati usati → ambrosio proprietà
polioli → " " "

20

Polistirolo espanso } edilizia
 ↳ dal fuso } imballaggio
 ↳ fisica }
 ↳ spesso prodotto PSTirene
 in grandi con una preespansione
 (incorporazione agente espandente)

1- preespansione
 2- stagionatura
 3- Sinterizzazione

PVC Espanso → Rigido
↳ plastificanti → finta pelle

Polidelfine Espanso espandenti chimici
 ↳ finta pelle } Tg bassa
 ↳ incorporazione meccanica } flessibili

Nuove tecnologie

Insieme al polverino incorporano fasi cementizie
perché poi così si staccano meglio

poliuretano / polistirene + cemento

- Trasparente
- Resistente fuoco
- Leggero
- Fonoresistente
- Isobate

Pareti degli edifici, strisce pabbusti,
interni + lampade solari



Processi ossidativi \Rightarrow OH superficiali
 \Rightarrow Molto idrofilica \Rightarrow ricoprimento totale e non
goccioline

Varie geometrie per disperdere

(2)

Elettrostatica → cariche elettrostatiche
 Stenca → Polimeri

↳ Entrambi

A seconda della
 corsa e della resina

Test polare colto apolare
 o
 viceversa

ADDITIVI - SOLVENTI

Processo

- plastificante
- reticolante
- tensioattivo (emulsionante)

Finali

- Antirivincimenti
 - Antiossidanti
 - UV assorber
 - Antibattenti
- antischiuma

SOLVENTI

Proprietà

~~decolorante~~
~~desidratante~~
 dissotropia
 (plastico?)

sistema viscoso
 ↓
 pennello rompa
 allungamenti
 ↓
 stessa dose viscosità
 Viscosità

Silicone sulle
 navi per antirivincimenti
 in basse quantità
 per renderla cmq
 attaccata alla nave
 vanno verso superficie
 per farla maggiore de
 con solido

In alcuni casi cmq viscosità troppo elevata

pericolo di
~~assorbire~~ H₂O
 nella vernice

Solvente de gestisce viscosità

⇒ Non evaporando
 colta, inclusione lubrificante

- organici → base per γ; mole capillari
 volatili
- Acqua → polare; evapora troppo
 lentamente

16-06-11

20

* Viscosità $\rightarrow \eta \rightarrow$ tixotropico \rightarrow sollecitazione diminuisce DS \Rightarrow dopo tendono a recuperare la propria forma

* Biogenerabilità del supporto \rightarrow contro η_{SA} vs η_{SA}
Introdurre tensioattivi
meccanico sup. solido \rightarrow Termoplastico

* Indurimento \rightarrow fisico \rightarrow Catene polimeriche ad alto peso molecolare
 \rightarrow chimico \rightarrow solubilizabile in H_2O .
Indurimento per evaporazione del solvente

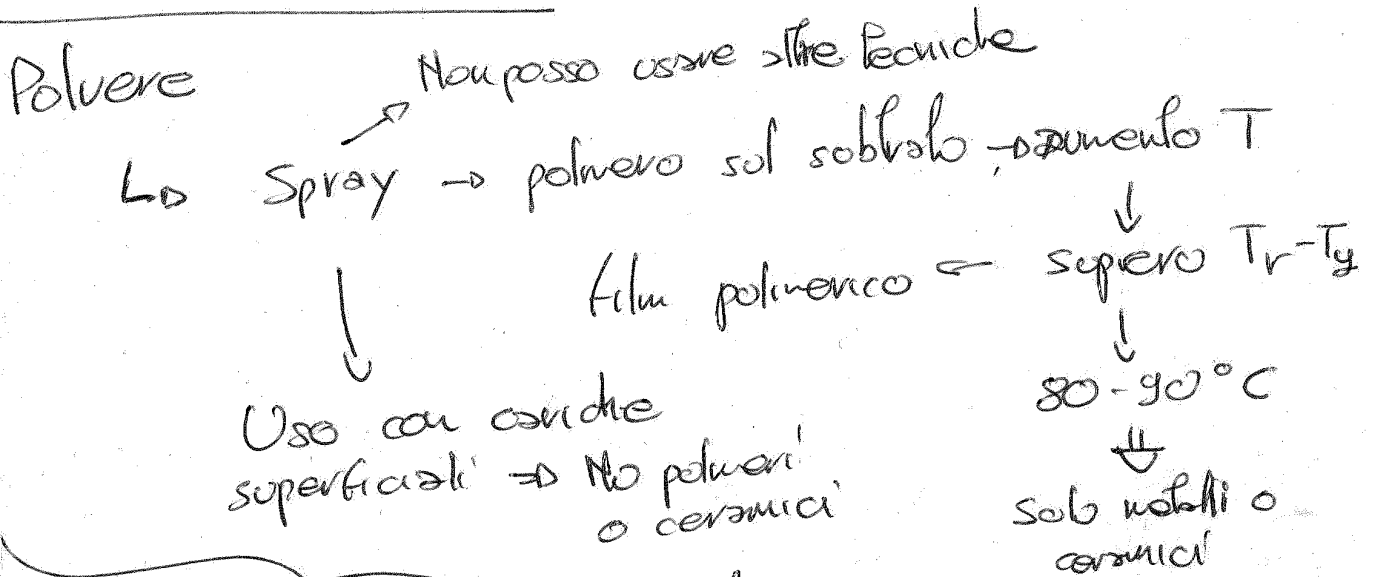
evaporazione lenta e quindi gelificazione vetrificazione prendono sopravvalori e non evaporano il solvente \rightarrow evaporazione + reticolazione termocrossabile

Polveri \rightarrow Trattamento corona \rightarrow elettrico } degradazione
" plasma $\rightarrow e^-$ } Radicali
" fiamma \rightarrow fiamma } Perossidici
superficie molto polare

Tutto prodotto rapido perde non è eterno

Metalli \rightarrow introduce primer
 \rightarrow Alcolossidabili de reagiscono con OH sup.
dovuti ad ossidazione
Problema che l'ossidazione del metallo spesso non è possibile ovvero si distacca

Proprietà meccaniche
+
Altre proprietà



Quindi toll ma non i solventi

↳ controllo reologico fatto con un monomero che poi reagirà nella reticolazione

↓
No evaporazione

↓
Vernici UV

- Velocità elevata reticolazione
- Ridotto consumo energetico
- No emissione di VOC

- Ritiro durante reticolazione
- Difficile polimerizzare se ho pigmenti

quasi sempre vernici
- oppure uso coloranti organici

stop 151