



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 927

DATA: 31/03/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Marchisa

MATERIA: Materiali Polimerici + Eserc.

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.**

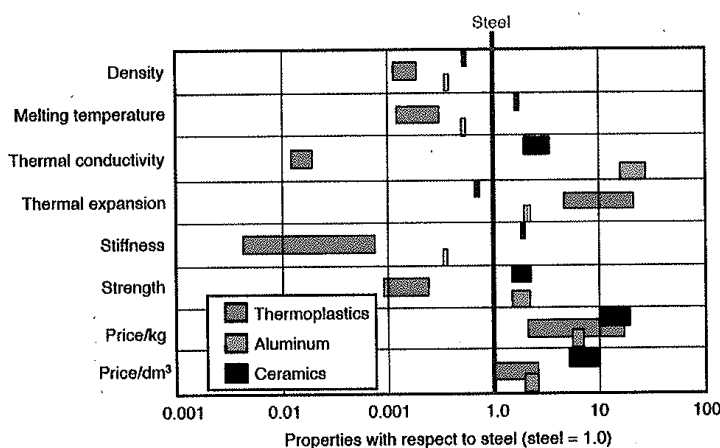
INTRODUZIONE

I materiali plastici sono stati studiati e classificati recentemente, e sono diventati i materiali più importanti in molti campi e applicazioni.

- VANTAGGI:
- basso peso ; leggerezza
 - alcuni hanno eccellenti proprietà ottiche
 - alcuni sono isolatori termici ed elettrici
 - lavorazione facile
 - applicazioni flessibili
 - poco costosi

Alcune loro caratteristiche le rendono migliori dei materiali tradizionali ma in alcune aree non possono competere con i materiali per l'ingegneria convenzionali.

- SVANTAGGI:
- proprietà meccaniche
 - degradano termicamente



Proprietà dei termoplastici, dell'alluminio, e dei ceramici rispetto all'acciaio.

INTRODUZIONE STORICA

I materiali polimerici naturali, quali ad esempio la GOMMA, sono stati impiegati da millenni.

La gomma naturale, chiamata CAOUTCHOUC, veniva impiegata dagli indiani d'America per fabbricare oggetti idrorepellenti.

Dopo l'importazione in Europa da parte dei conquistatori se ne studiò la composizione e le miglioramenti delle proprietà.

Nel 1833 GOODYEAR sviluppò il metodo di vulcanizzazione che permise di migliorare le proprietà meccaniche del materiale e portò allo sviluppo del pneumatico e all'instaurarsi dell'industria automobilistica.

CHRISTIAN SCHONBEIN nel 1845 rovesciò accidentalmente una

MOLECOLA e POLIMERO

MACROMOLECOLA: - MACRO dal greco macros, ciò che è grande e talvolta anche ciò che è lungo
 - MOLECOLA dal latino moles, is mole, massa, peso, è un diminutivo: la più piccola parte di ogni composto chimico

↓
 molecole di dimensioni molto grandi e di peso molecolare molto elevato

POLIMERO: - POLI dal greco polys: molto
 - MERO dal greco meros: unità

↓
 molte unità

↓
 prodotto le cui molecole sono costituite da numerose unità strutturali (bi-polivalenti) e poche unità terminali (mono-valenti) => composti o sostanze macromolecolari.

OMOPOLIMERO: ^{si ripetono singole unità} unità strutturali tutte uguali (un monomero)

COPOLIMERO: unità strutturali differenti (due monomeri)

GRADO di POLIMERIZZAZIONE x: M_x

MONOMERO: sostanze semplici precursori (petrolchimica) correlato all'unità strutturale del polimero

OLIGOMERI: $x = 2/100$

BASSI POLIMERI: $x = 10/100$

MEDI POLIMERI: $x = 100/1000$

ALTI POLIMERI: $x > 1000$

COPOLIMERI: la catena polimerica è fatta da due o più unità ripetitive

- **CASUALI:** monomeri differenti disposti casualmente lungo la catena

ABBA BABBBBAAA

- **ALTERNATI:** un ordine alternato definito di monomeri

ABABABAB

- **a BLOCCHI:** monomeri differenti in lunghi blocchi

AAAAA... AB... BBBB

- **GRAFFATI:**

AAAAAA A
 B B

Per impacchettarsi le molecole si devono ripiegare su se stesse e per poterlo fare la catena deve essere la più regolare possibile.

Le ramificazioni danno disomogeneità alla struttura e impediscono un corretto impacchettamento.

I polimeri reticolati si definiscono con peso molecolare infinito perché unendo tante molecole arrivo ad ottenere una grandissima macromolecola unica senza inizio o fine. Quindi non posso misurarne il peso molecolare perché non posso solubilizzarla (Per misurare il peso molecolare posso sfruttare le proprietà colligative quindi dovrei utilizzare il polimero in soluzione)

Nova classe di macromolecole: i DENDRIMERI, essi hanno una struttura ramificata regolare come un albero ideale;



è semplice fare i polimeri ipersimmetrici: non è una struttura dendritica perfetta.

Solo polimeri ad alto peso molecolare hanno una buona capacità meccanica. Ma all'aumentare del peso molecolare aumenta anche la viscosità e quindi la difficoltà di lavorazione. quindi si passa ai dendrimeri: a parità di peso molecolare, i ramificati sono meno viscosi dei lineari (viscosità durante la lavorazione a temperature elevate)

Sintesi controllate → lineari / dendrimeri

Poliaddizioni → ramificati

- 3- TERMOPLASTICI e TERMOINDURENTI
- lineari
 - ramificati
 - dendrimeri
- reticolati
(legami intercatena)

ELASTOMERI

pochi legami intercatena

lunghe catene

I termoplastici possono essere ritrattati e riplastmati in nuovi materiali; i termoindurenti no perché sono coinvolti da reazioni chimiche.

I termoplastici sono polimeri che solidificano come sono --

da loro capacità di scorrimento viene persa dopo la vulcanizzazione.

Non si può parlare di deformazione (scorrimento di piani cristallografici) plastica nelle plastiche perché non ci sono i piani cristallografici quindi si parla di deformazione viscoelastica.

VULCANIZZAZIONE: si formano dei ponti di zolfo.

4. la classificazione più importante è quella di Carothers.

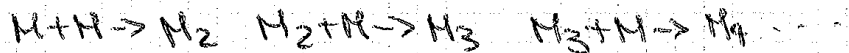
POLIMERIZZAZIONE (step-growth polymerization)

STADI

reazioni di condensazione o addizione.

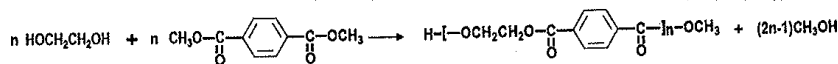
Per CONDENSAZIONE due gruppi funzionali reagiscono disperdendo una piccola molecola.

POLIDISPERSITÀ: alcune catene continuano a crescere e diventano più lunghe di altre; il peso molecolare cresce molto lentamente nel tempo (cioè alti pesi molecolari dopo tempo tempo perché il meccanismo procede a stadi).

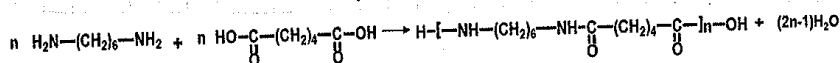


schema a uno o due monomeri con funzioni esplicite

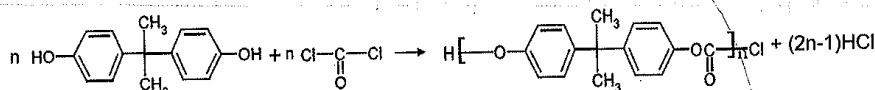
2. POLESTERI (polietilentereftalato PET)



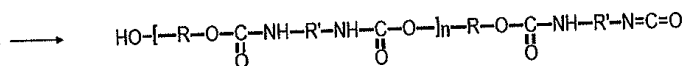
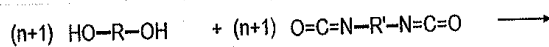
POLIAMMIDI (Nylon 66)



POLICARBONATI (PC da bisfenolo A e fosgene)



POLIURETANI (poliaddizione tra dioli OH- e diisocianati -N=C=O)

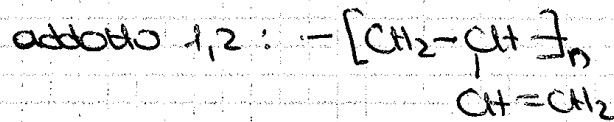


↓
Dauoso per l'organico

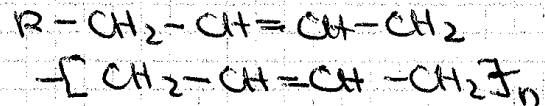
POLIMERIZZAZIONE: (chain polymerization)

A CATENA

è necessario un iniziatore (sostanza ausiliarie)



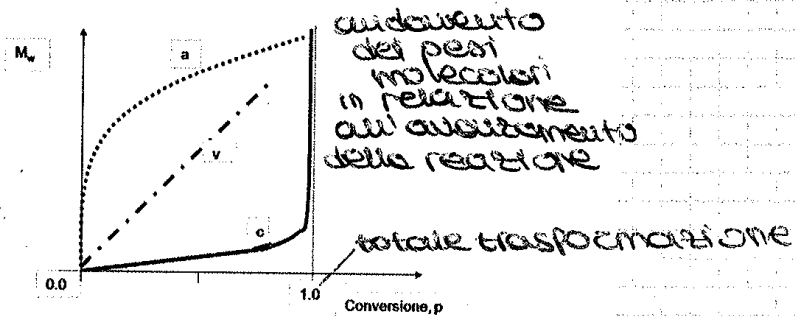
addotto 1,4 cis e trans :



entzombe possono essere vere

Diepfer e Natta tracciarono le metodo di sintesi per ottenere catene lunghe e lineari.

Difficilmente avviene delle poliaddizioni ioniche o anioniche, quasi sempre sono radicaliche.

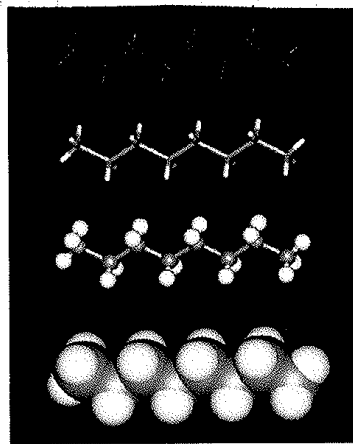
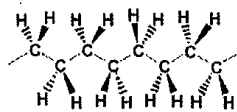
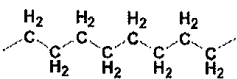
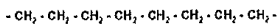


a: poliadizione

b: polim vivente

c: polim. per condensazione

RAPPRESENTAZIONI



Polietilene

Il processo di sintesi del polimero controlla la microstruttura del prodotto fino al livello configurazionale (isomeri strutturali e geometrici sono molecole diverse).

Il livello successivo (isomeria conformazionale) si riferisce a stati energetici diversi della stessa macromolecola

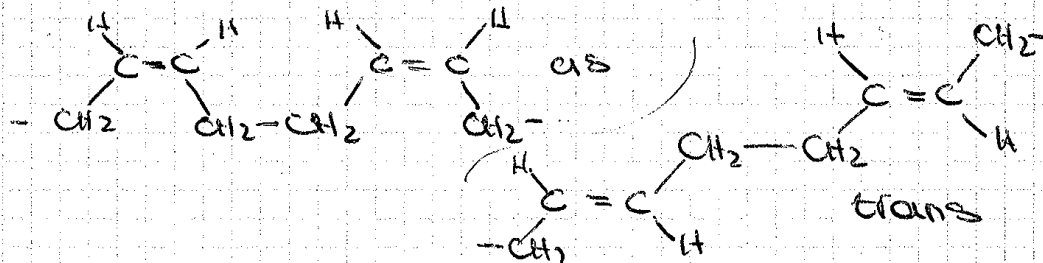
e non può essere controllato alla sintesi.

Solo i polimeri con elevata regolarità fino al livello configurazionale possono cristallizzare (condizione necessaria ma non sufficiente).

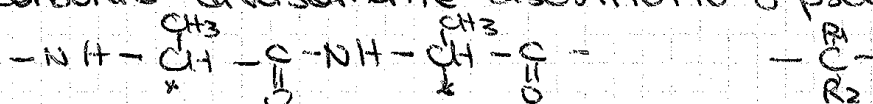
I materiali polimerici semicristallini possiedono alcune proprietà fisiche migliorate (durabilità ambientale, tenacità a frattura).

3. LIVELLO CONFIGURAZIONALE

Si riferisce alla disposizione spaziale di atomi o unità di uguale livello costitutivo: isomeria sterica (configurazionale).
 Un polimero si definisce **TATTICO** quando la sua unità di base contiene almeno un centro di isomeria sterica e le unità si succedono lungo la catena con strutture ordinate secondo una certa regola.



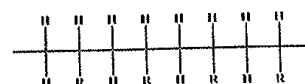
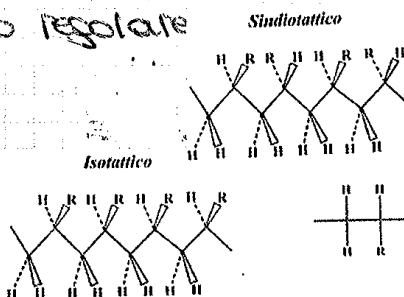
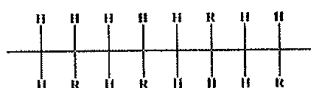
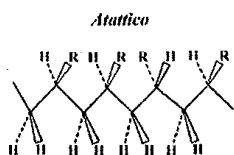
Posso avere dei doppi legami che impediscono la rotazione, un carbonio asimmetrico (tetrasostituito), un carbonio diversamente disostituito o pseudosimmetrico.



TASSIA: ordinamento delle unità

La regolarità delle configurazioni di stereocentri successivi nella catena determina un **ORDINE CONFIGURAZIONALE** detto anche **TATTICITÀ** o **TASSIA**. In generale si possono distinguere tre casi limite:

- se il sostituito R in stereocentri successivi è distribuito in modo casuale, il polimero corrispondente non ha un ordine configurazionale ed è detto **ATATTICO**
- una struttura **ISOTATTICA** è ottenuta quando lo stereocentro in ogni unità ripetitiva appartenente alla catena ha la stessa configurazione, cioè tutti i sostituenti R sono situati dalla stessa parte rispetto al piano contenente la catena.
- in una struttura polimerica **SINDIOTATTICA** la configurazione degli stereocentri si alterna da una configurazione r a una m in modo regolare



IL PESO MOLECOLARE

Le proprietà dei polimeri variano in funzione del peso molecolare.

PESO (MASSA) MOLECOLARE:

$$M = \frac{\omega}{N} \quad \text{con } M = M_0 \cdot x$$

Polimeri sintetici: eterogeneità dei pesi molecolari

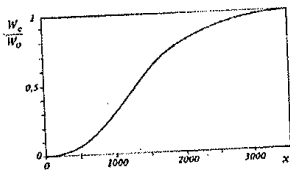
Polidispersità: miscele di specie analoghe, statistica

Distribuzione dei pesi molecolari: correlazione con il processo di sintesi.

Medie della distribuzione: correlazioni con le proprietà fisiche da conoscenza del peso molecolare di un polimero è di importanza fondamentale e rappresenta la caratteristica primaria a cui vengono correlate molte altre proprietà. La determinazione del peso molecolare viene effettuata quasi sempre in soluzione sufficientemente diluita.

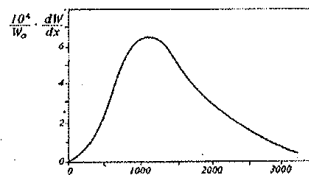
CURVA DI DISTRIBUZIONE DEI PESI MOLECOLARI: una funzione che rappresenta come sono popolati i vari pesi molecolari discreti, corrispondenti a ciascun grado di polimerizzazione.

1. Curva cumulativa o integrale:



$$\frac{W_c}{W_0} = f(x)$$

2. Curva differenziale:



$$\frac{1}{W_0} \cdot \frac{dW}{dx} = f'(x)$$

Tutte le proprietà macroscopiche determinate sperimentalmente risultano mediate in modo più o meno complesso su una distribuzione statistica di proprietà molecolari della popolazione di catene presenti nel campione.

GRADO DI POLIMERIZZAZIONE: numero di unità strutturali

La maggior parte delle catene hanno una lunghezza media, la curva di distribuzione va a influenzare le proprietà del materiale e mette in relazione il peso con la quantità di molecole.

Per una singola catena polimerica

$$PM = GP \cdot M_{us}$$

grado di polimerizzazione

massa molecolare unità strutturale

Le curve di distribuzione sono ottenibili via frazionamento o con metodi cromatografici - GPC

Devo fare una sommatoria delle specie i-esime.

Per ogni specie i-esima della distribuzione si ha: $M_i = \frac{W_i}{N_i}$

Tutti i metodi di determinazione dei pesi molecolari danno come risultato diversi tipi di valori medi del peso molecolare.

4 metodi che sfruttano le proprietà colligative (osmometria, crioscopia, ebullioscopia, etc) nonché i metodi basati sull'analisi dei gruppi terminali contano in definitiva il numero di macromolecole presenti.

La viscosità è una funzione del peso molecolare.

4 - PESO MOLECOLARE MEDIO VISCOSIMETRICO M_v

$$M_v = \left[\sum W_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Se $a=1$ $M_w \geq M_v \geq M_n$ (monodisperso)

In generale a varia tra 0,5/0,9 per cui si ha $M_v < M_w$ per la maggior parte dei polimeri.

La costante a dipende: - dal volume idrodinamico del polimero

- dal volume effettivo delle macromolecole solvate

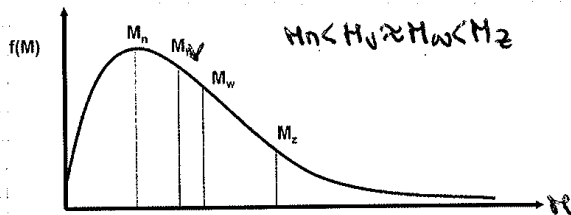
- dal tipo di polimero

- dal solvente

- dalla temperatura

Nei polimeri polidispersi $M_w > M_v > M_n$

La differenza tra i valori delle medie statistiche dipende dalla ampiezza della distribuzione

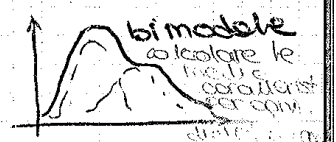
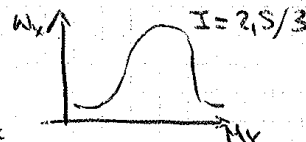
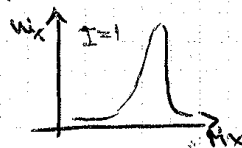


$$I = \frac{M_w}{M_n} = 1 \text{ polimeri monodispersi}$$

$\approx 1,1$ polimeri frazionati

= 2 distribuzione più probabile

>> 2 polimeri da catalisi eterogenea



Se il polimero è reticolato non posso misurare il peso molecolare ma misuro la DENSITA' di RETICOLAZIONI cioè la lunghezza media della catena tra due nodi del reticolo.

Aumentando la densità di r. il polimero diventa elastico ma duro e fragile

Metodo	Grandezza misurata	Tipo di media	Intervallo di pesi molecolari	Tipo di misura
Osmometria a membrana	Pressione osmotica (variazione di potenziale chimico)	M_n	$5 \cdot 10^3 - 10^5$	assoluto
Osmometria a tensione di vapore	Tensione di vapore	M_n	$< 10^4$	assoluto
Fotodiffusometria o Light Scattering	Intensità di luce diffusa	M_w	$10^3 - 10^6$	assoluto
Viscosimetria	Viscosità (tempo di efflusso)	$M_v \approx M_w$	$> 5 \times 10^3$	relativo
Ultracentrifugazione	Velocità di sedimentazione	M_w, M_z	$> 10^4$	assoluto
Cromatografia a permeazione di gel (GPC)	Volume o tempo di ritenzione	tutte	$> 10^3$	relativo

$$P_{MusPS} = 104$$

$$P_{MusPAN} = 53$$

=

$$f_{PS} = \frac{65/104}{65/104 + 35/53} = 0,99$$

$$f_{PAN} = 1 - 0,99 = 0,01$$

④

PM_i	n_i	Peso molecolare medio numerale?
2500	0,02	$M_N = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} =$ $= \frac{2500 \cdot 0,02 + \dots + 37500 \cdot 0,09}{1}$ $= 20550$
7500	0,07	
12500	0,16	
17500	0,22	
22500	0,26	
27500	0,14	
32500	0,09	
37500	0,09	

⑤

g	PM	$M_N?$
30	10'000	$M_W?$
10	90'000	$n?$
40	120'000	
20	180'000	

$$M_W = \frac{\sum PM \cdot g}{\sum g} = \frac{300'000 + 900'000 + 4800'000 + 3600'000}{100} = 96000$$

$$M_N = \frac{\sum PM \cdot n}{\sum n} = \frac{\sum PM \cdot \frac{g}{PM}}{\sum \frac{g}{PM}} = \frac{\sum g}{\sum \frac{g}{PM}} = \frac{100}{\frac{3}{1000} + \frac{1}{9000} + \frac{4}{12000} + \frac{2}{18000}} = 28125$$

$$n = \frac{M_W}{M_N} = 3,41$$

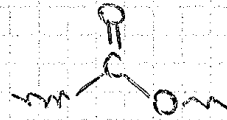
⑥ stereato di calcio $[C_{17}H_{35}COO]_2$ ca 2%. additivo plastificante

$$PM = 608 \quad M_n = 25000$$

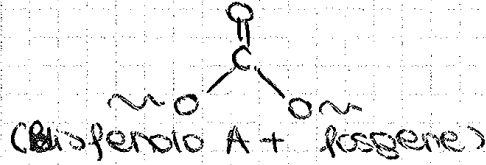
$$M_N = \frac{\sum M_i \cdot n_i}{\sum n_i}$$

$$25000 = \frac{608 \cdot \frac{2}{608} + PM \cdot \frac{98}{PM}}{\frac{2}{608} + \frac{98}{PM}} \Rightarrow PM = 137925,92 \approx 140'000$$

POLIESTERI: condensazione tra acido carbossilico (derivati) + alcol



POLICARBONATI: condensazione tra alcool e derivato dell'alcool



POLIETTERI: apertura dell'anello epossidico



POLIURETANI: addizione di alcool a stadi so isocianato



Tabelline di uso dei polimeri (ultime 2 slides "introduzione")

PA 6 arriva da un'autocondensazione di se stesso



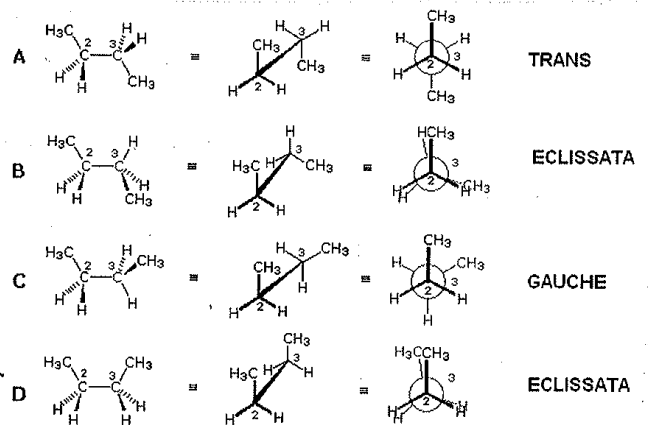
CONFORMAZIONI dei POLIMERI

Ruotando liberamente i sostituenti intorno al legame C-C possiamo riportare i combinamenti di energia potenziale delle diverse conformazioni in funzione dell'angolo di rotazione.

Durante ogni rotazione la molecola deve superare una certa barriera energetica.

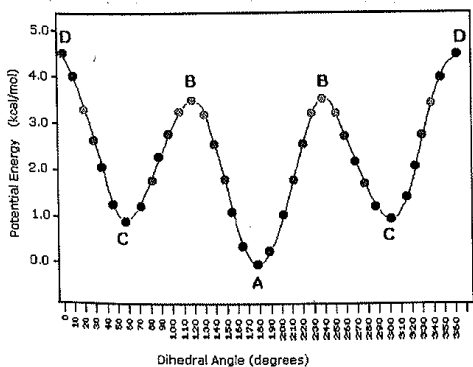
Si identifica la posizione più stabile energeticamente che è quella a 180° rispetto ai due gruppi CH_3 cioè la conformazione **TRANS**.

Ruotando ulteriormente attorno al legame C-C il gruppo metilico si trova appoggiato



ad un idrogeno; questa comporta un'elevata instabilità energetica, cioè la conformazione **ECLISSATA**.

continuando la rotazione otteugo altre due conformazioni a minor contenuto energetico che sono le conformazioni **GAUCHE**.



definire una certa lunghezza della catena, prendendo come riferimento la conformazione più semplice, della catena idealmente completamente estesa, di una distanza r detta Raggio quadratico medio:

$$r = ne$$

Fissando un'estremità della catena nell'origine, la probabilità di trovare l'altra estremità della catena in uno spazio infinitesimo è data da una distribuzione di tipo Gaussiana:

$$\langle r^2 \rangle = ne^2$$

Una macromolecola assume nello spazio una forma a gomito statistico le cui dimensioni cambiano nel tempo. Con l'introduzione del segmento statistico si è ottenuta una importante semplificazione, che consiste nel poter descrivere qualunque macromolecola allo stato imperforato come una sequenza di segmenti ideali.

Un'importante grandezza misurabile con esperimenti di diffusione della luce è il raggio di girazione quadratico medio $\langle S^2 \rangle$, che è correlato al raggio quadratico medio

I polimeri reali differiscono da questa visualizzazione idealizzata quindi bisogna fare delle correzioni:

1 - Gli angoli di legame sono fissi: per l'ibridazione tetraedrica di $109^\circ 20'$ questo porta ad un'espansione della lunghezza della catena calcolabile con: $\langle r^2 \rangle = ne^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta}$; $\cos\theta \approx -\frac{1}{3}$
 $\Rightarrow \langle r^2 \rangle = 2ne^2$

4 calcoli dimostrano che tenere conto degli angoli di legame reali porta ad un raddoppio del valore del raggio quadratico medio.

2 - la rotazione intorno ad un legame può essere impedita dalla presenza di sostituenti ingombranti; interferenza sterica che porta a un'ulteriore espansione della catena polimerica

$$\langle r^2 \rangle = ne^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \cdot \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}$$

3 - Nel caso reale i legami hanno un volume finito: alcuni volumi sono esclusi dalla possibilità di essere occupati. Ciò significa che un legame reale non può occupare il posto di un altro legame. L'effetto del volume escluso incrementa le dimensioni spaziali della catena polimerica rispetto al modello ideale.

4 - volume occupato è molto grande ed è permesso da altre

respingersi, manifestando un volume proprio in quanto un certo segmento non può entrare nello spazio di un altro. In queste condizioni le macromolecole risultano più espause rispetto alle condizioni normali. Me solvente è definito buono e tende ad interagire maggiormente con le macromolecole.

A $T < T_g$ il solvente si definisce cattivo perché le interazioni tra i segmenti della macromolecola sono favorite rispetto a quelle tra macromolecola e solvente.

Il simile scioglie il simile: solventi con la stessa polarità del solvente.

Aumentando la temperatura aumento il movimento macromolecolare. La solubilità diminuisce all'aumentare del peso molecolare.

La reticolazione elimina la solubilità e la cristallizzazione agisce in maniera simile, rende la solubilità più difficile (con la fusione la solubilità aumenta). all'aumentare della reticolazione si ha una diminuzione del rigonfiamento del polimero

La velocità con la quale un polimero viene disciolto in un solvente diminuisce con il peso molecolare. Riscaldando aumenta l'entropia e posso portare il polimero cristallino in soluzione.

TRATTAZIONE TERMODINAMICA

Soluzione: miscela omogenea di due o più sostanze (miscelazione su base molecolare)

Su base termodinamica, a T e P costante, si ha formazione di una miscela quando: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ eq. di Gibbs

La sistema è termodinamicamente favorito se:

$$\Delta G_M = G_{12} - (G_1 + G_2) < 0 \text{ e la miscelazione è spontanea.}$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

ΔH_M ← calore di miscelazione
→ entropia di miscelazione ΔS_M

⇒ buon solvente se $\Delta G < 0$

In una soluzione qualsiasi abbiamo un soluto e dobbiamo portarlo in soluzione; la trattazione viene semplificata:

- considero $\Delta H = 0$: il mescolamento è atermico e le tipo di interazioni soluto-solvente sono paragonabili a quelle soluto-soluto e quelle solvente-solvente, quindi il mescolamento risulta essere adiabatico: molecole simili avranno interazioni simili. non ci sono cambiamenti nelle entropie rotazionali, vibrazionali e traslazionali, ma solo configurazionali o combinatoriali

con l'approssimazione di STIRLING per alti valori di N:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\Delta S_{st} = -k \left\{ N_1 \left[\ln \frac{N_1}{N_1+N_2} \right] + N_2 \left[\ln \frac{N_2}{N_1+N_2} \right] \right\}$$

Soltanto le equazioni termodinamiche si scrivono in termini di mol n e frazioni molari X con $R = kNA$

$$\Delta S_{st} = -R [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

posso calcolare le frazioni solo conoscendo la concentrazione della soluzione

$$\Delta G_{st} = RT [n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2]$$

energia libera di miscelazione per la formazione di una soluzione ideale

Questo va bene per piccole molecole ideali.

Per miscele di molecole piccole la non idealità è dovuta alle interazioni non atermiche e devono essere considerate anche le interazioni intermolecolari non equivalenti.

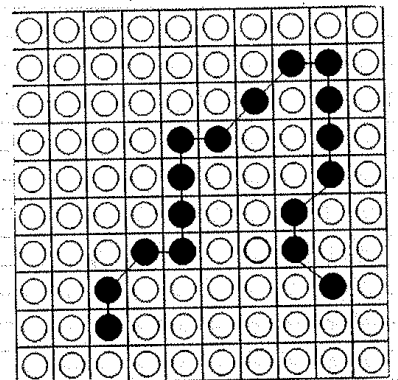
Le soluzioni polimeriche mostrano deviazioni anche per $\Delta H_m = 0$. Flory e Huggins hanno proposto teorie che tengono in considerazione le differenze tra molecole di solvente e soluto e le interazioni intermolecolari.

I problemi nascono dal fatto che non posso disporre le molecole di soluto dove voglio perché le unità strutturali sono legate e le altre da legami covalenti e quindi la disposizione del soluto è vincolata ($r \neq 1$)

Si considerano le molecole del polimero come "catene di segmenti" con ogni segmento uguale in dimensioni a una molecola di solvente.

x = numero di segmenti di catena, dell'usce la dimensione di una molecola di polimero.

$$x = \frac{V_p}{V_s} \frac{\text{volume molecolare polimero}}{\text{volume molecolare solvente}}$$



È possibile mettere molecole di solvente o di polimero in un reticolo 3D di celle identiche; ogni cella è occupata o da una molecola di solvente o da un segmento di catena ed ogni molecola di polimero è tale che i suoi segmenti occupino una sequenza continua di x celle.

Se la disposizione del soluto è vincolata, la libertà di conformazione sarà minore, più la catena è lunga, più la libertà sarà minima e il numero di conformazioni possibili

$$\Delta H_m = \underbrace{p_{12}}_{\text{numero totale di contatti}} \Delta g_{12} \text{ per un singolo contatto}$$

$$\Delta G_m = (z-2) N_1 \phi_2 \Delta g_{12}$$

χ parametro di Flory-Huggings di interazione solvente-polimero

$$\chi = \frac{(z-2) \Delta g_{12}}{kT} = \chi_1 + \chi_2$$

$$\Delta G_m = RT n_1 \phi_2 \chi$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = RT [n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi]$$

Equazione di Flory-Huggings per l'energia libera di miscelazione

$\Delta H = n_1 \phi_2 \chi$ contributo entalpico dovuto all'interazione solvente-soluto.

Il fattore entalpico è legato alla natura del solvente e a quella del polimero

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RT} = \left(\frac{\phi_A}{N_A} \right) \ln \phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B} \right) \ln \phi_B + \chi F H \phi_A \phi_B$$

contributo entropico di mescolamento

componente entalpica di mescolamento

tiene conto dei diversi modi in cui le catene possono impaccarsi

Tutta questa trattazione è calcolata per ogni singola temperatura quindi ΔG varia al variare di T

Due parametri: - composizione
- temperatura

la coppia Polimero-solvente definisce la miscibilità:

- $\Delta G > 0$ il solvente non è adatto: polimero e solvente sono totalmente immiscibili (I)

- $\Delta G < 0$: il solvente è adatto: totale miscibilità

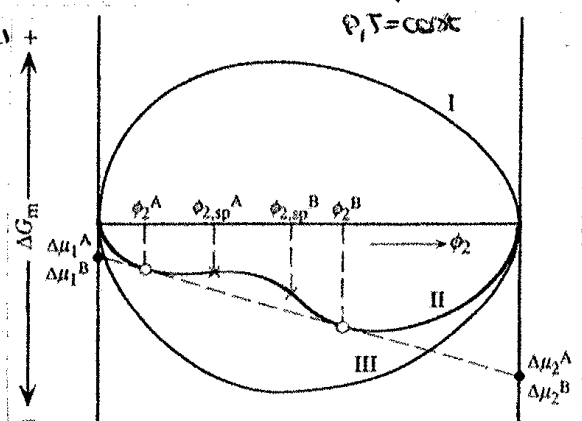
la derivata seconda rispetto alla composizione > 0 (III)

- si verificano molto spesso situazioni intermedie in cui la miscibilità è parziale: il ΔG ha minimi e massimi perché > 0 (II). Per le composizioni

corrispondenti a quei minimi, in cui la derivata seconda non è più > 0

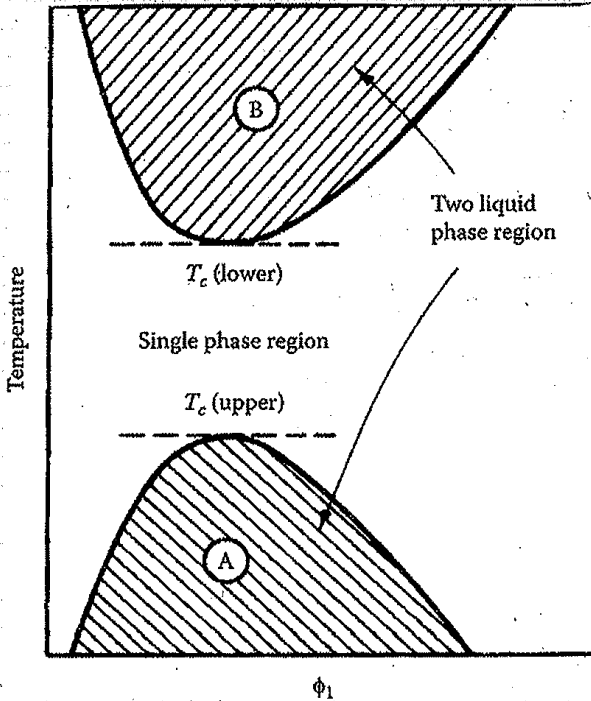
si avrà separazione di fase (nei punti 0).

L'abbassamento di temperatura fa sì che si formino dei massimi e



ione. Questo perché aumenta il ΔH (e l'equivalente idropeso aumenta il contributo entalpico).

Questo diagramma è rappresentato da una curva con concavità verso il basso ed è detto LCST (Lower Critical Solution Temperature)



Poiché non è possibile predire le curve di χ_{12} per arrivare alle considerazioni termodinamiche del ΔG , si usano dei modelli di approssimazione.

Uno di questi è quello di HILDEBRAND dei parametri di solubilità δ .

Propone di valutare il parametro di solubilità tramite l'energia di evaporizzazione.

Ma io non posso fare sublimare il polimero per misurare

l'evaporazione \Rightarrow funziona solo se ho una soluzione di due liquidi; per un solido (polimero) non è possibile, ma per piccole molecole organiche si.

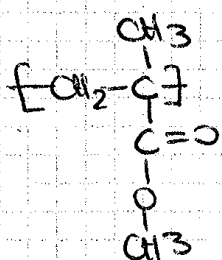
$$\delta_1 = \sqrt{\epsilon_1^{coh}} = \sqrt{\frac{AE_1^v}{V_1}} \rightarrow \text{energia molare di vaporizzazione} \\ \rightarrow \text{volume molare.}$$

Misuro moltissime molecole organiche, quindi scompango e' unita strutturale dei polimeri in piccoli pezzi, e unendo i risultati ottenuti trovo il parametro di solubilità. \Rightarrow metodo dei contributi di gruppo di Small e Hoy

$$\delta = \frac{\sum F_i}{V}$$

Esistono delle tabelle con valori di δ diversi a seconda dei metodi proposti dai diversi chimici, non ce n'è una univoca.

es. POLIMETILMETACRILATO (PMMA) con Small; $\rho = 1,188 \text{ g/cm}^3$



- CH₃ : 2 x 438
- CH₂- : 1 x 272
- C< : 1 x -190
- COO- : 1 x 634

$$\sum F_i = 1592$$

$$PM = 100,12$$

$$V_m = \frac{100,12}{1,188} = 84,28 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

$$\delta_1 = \frac{1592}{84,28} = 18,9 \text{ MPa}^{1/2}$$

DETERMINAZIONE DEI PESI MOLECOLARI

Metodo	Grandezza misurata	Tipo di media	Intervallo di pesi molecolari	Tipo di misura
Osmometria a membrana	Pressione osmotica (variazione di potenziale chimico)	M_n	$5 \cdot 10^3 - 10^5$	assoluto
Osmometria a tensione di vapore	Tensione di vapore	M_n	$< 10^4$	assoluto
Fotodiffusiometria o Light Scattering	Intensità di luce diffusa	M_w	$10^3 - 10^6$	assoluto
Viscosimetria	Viscosità (tempo di efflusso)	$M_n \approx M_w$	$> 5 \times 10^3$	relativo
Ultracentrifugazione	Velocità di sedimentazione	M_w, M_z	$> 10^4$	assoluto
Cromatografia a permeazione di gelo (GPC)	Volume o tempo di ritenzione	tutte	$> 10^3$	relativo

I metodi che sfruttano le proprietà colligative delle soluzioni della sostanza in esame (osmometria, osmometria a tensione di vapore, crioscopia, ebullioscopio) nonché i metodi basati sull'analisi dei gruppi terminali dipendono dal numero di particelle. Di conseguenza si equiparano formalmente la massa totale sul numero complessivo di catene presenti, ottenendo il peso molecolare medio numerico M_n .
Tecniche di centrifugazione e di diffusione della luce focalizzano il peso molecolare medio-peso M_w .

Da misure di velocità di sedimentazione all'ultracentrifuga e da misure di diffusione della luce si può ottenere la media dei pesi molecolari M_z .

Un tipo particolare di media è quello che si ricava dalle misure di viscosità di soluzioni contenenti polimeri: peso molecolare medio viscosimetrico M_v .

L'analisi GPC permette di ottenere l'intera curva di distribuzione dei pesi molecolari.

PRESSIONE OSMOTICA

La pressione osmotica è il fenomeno che coinvolge due soluzioni a diversa concentrazione separate da una membrana semipermeabile. Si separa il solvente puro dal polimero in soluzione con una membrana. La differenza di potenziale fa sì che le molecole del solvente tendano a migrare verso il polimero, creando un

Si riporta quindi il rapporto $\frac{\Delta P}{c}$ in funzione delle diverse soluzioni.

Maggiore è la pendenza, maggiori sono le interazioni tra solvente e polimero.

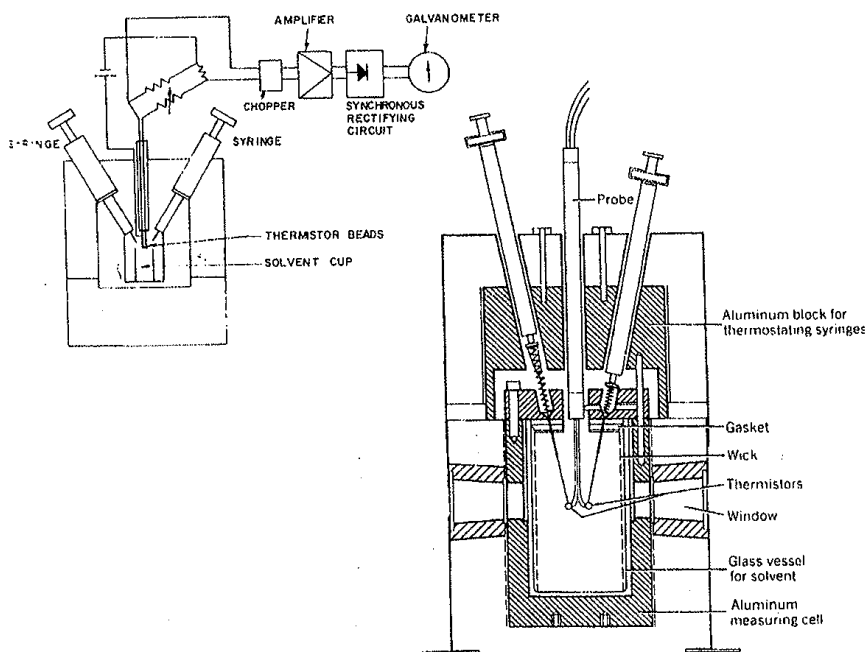
Andamento orizzontale nel caso estremo di assenza di interazioni. Non è una misura pratica perché è molto lunga e si porta dietro molti errori.

PRESSIONE di VAPORE

Nel momento in cui un soluto è messo in un solvente le molecole sono impegnate nel legame solvente-soluto oltre che soluto-soluto, bisogna fornire energia maggiore per farle evaporare, cioè un minor numero di molecole saranno disponibili a passare nella fase di gas. Quindi la pressione di vapore diminuisce.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta P}{c} \right) = - \frac{P_i^0 V_i^0}{M_N} \quad \text{inversamente proporzionale a } M_N$$

Ma questo modo per grandi pesi molecolari viene abbassati di tensione troppo piccoli per poterli misurare correttamente, per questo vado a misurare le curve di evaporazione con un osmometro (approccio indiretto basato su misure di tipo termoelettrico) → la tensione di vapore.



Ma una camera termostata in equilibrio con il solvente e i suoi vapori, si pone una goccia di solvente su un termistore e una goccia di soluzione di polimero sull'altro (di egual volume). Queste due arrivano temperature di ebollizione diverse. Le due gocce arrivano

sul termistore scaldato da una resistenza ed evaporano: la differenza di temperatura di evaporazione tra le due gocce viene calcolata e va a sostituire la tensione di vapore. Metodo complesso, laborioso, poco utilizzato.

intrappola il solvente contenuto nel volume da essa percorso, muovendosi rigidamente insieme al solvente stesso. Il comportamento idrodinamico della catena diventa analogo a quello di una sfera di raggio appropriato.

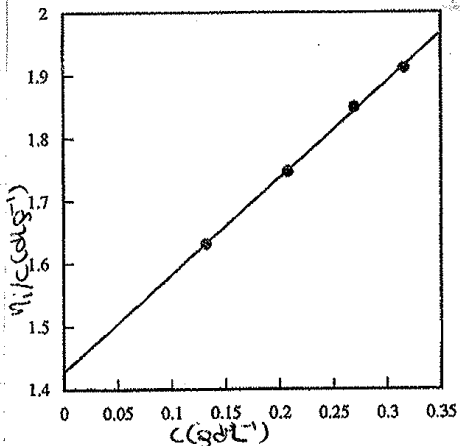
Relazione semi-empirica di MARK HOUWINK.

$$[\eta] = k \bar{M}_v^a \quad k, a \text{ due costanti}$$

valutare per ogni coppia polimero - solvente i valori di k e a .
 La viscosità può essere correlata al tempo di flusso nel capillare in modo proporzionale

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{VISCOSITÀ SPECIFICA}$$

Questa η_{sp} non è la velocità intrinseca di Mark Houwink. Devo fare tante di queste misure per soluzioni a diverse concentrazioni, riporto i risultati su una retta, faccio le e finite per $C \rightarrow 0$ che fornisce $[\eta]$.
 Dopo ciò la quantità $\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 C}$ viscosità ridotta in funzione di C

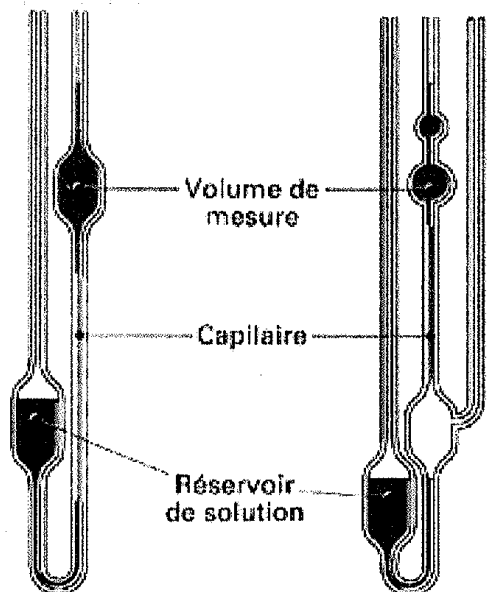
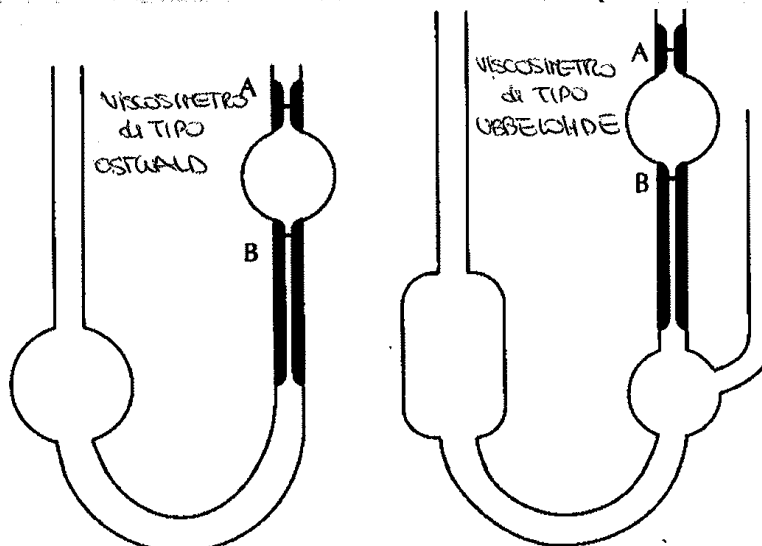


l'idea non documentata su cui si basa questo tipo di misura è che la viscosità di un liquido è proporzionale al tempo di deflusso attraverso il capillare cilindrico

$$\eta = A \rho t$$

costante da ottenere per calibrazione da densità di una soluzione molto diluita può essere considerata praticamente uguale

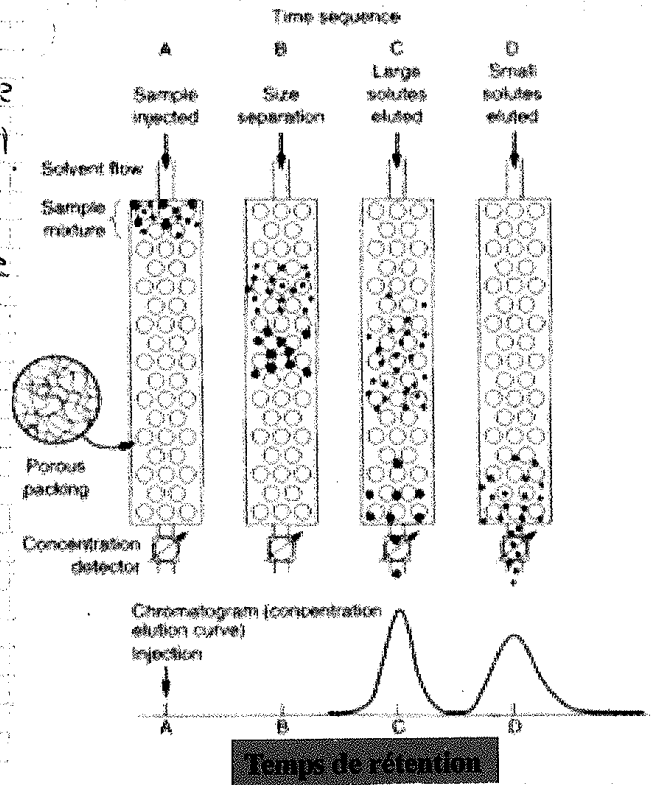
a quella del solvente puro e quindi si conclude che il calcolo della viscosità spec. si riconduce alla misura dei tempi di deflusso.



All'uscita della colonna ci sarà un detector: es. UV-VISIBLE: le solvente non assorbe ma la macromolecola sì!
Di solito sono dei detector a indice di rifrazione: la differenza cambia se esce polimero o solvente.

Per tracciare un cromatogramma:

- misura i tempi di uscita (tempo inversamente proporzionale al peso molecolare)
- detector
- ogni picco di diversa intensità sta per un certo peso molecolare
- deve fare una rete di taratura a priori che rimanga invariata.



Prendo un polimero di un certo peso molecolare noto, lo metto in soluzione e vedo quanto tempo ci impiega a uscire. Ho bisogno di uno standard monodisperso (impossibile): con poliadizione anionica vivente ottengo un polimero vicino alla monodispersità (polistirene).
Ne volume idrodinamico cambia molto tra questo e le altre molecole e i tempi di flusso cambiano in base al volume. Gli standard sono pochi e non sono completamente monodispersi, cambiamo anche il solvente, quindi mi porto dietro numerosi errori che però non sono manuali. Per l'uso di valori talmente alti che fanno sì che questi errori siano accettabili. Ottengo una misura relativa proprio perché dipende dagli standard che scelgo.

Misura veloce e affidabile.

Picchi molto allargati indicavano la polidispersità.

l'uso di un determinato solvente è critico per le interazioni solvente-soluto, e il rigonfiamento del gel.

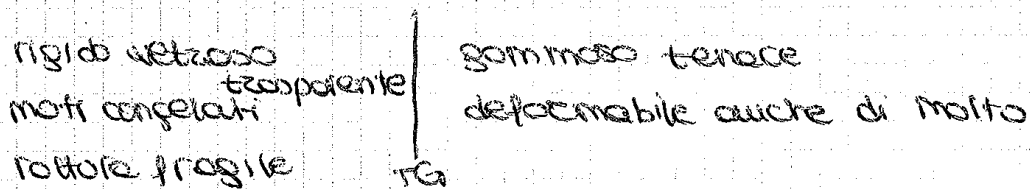
se inversa, si applica una deformazione anche piccola ma protratta nel tempo, si avvia moto di attivazione i moti collettivi con lo spostamento dei baricentri delle macromolecole, generando una deformazione irreversibile.

Al di sotto della T_g non c'è energia sufficiente per consentire i movimenti macromolecolari (congelato). Al di sopra beniscò calore, quindi energia e il materiale diventa gommoso.

Se aumento ulteriormente la temperatura, l'energia termica fa sì che le macromolecole si muovano le une sulle altre, cambiano i baricentri e passò ad uno stato di fluido viscoso non Newtoniano.

Tutti questi processi sono reversibili ma non posso però ritornare alla forma originale perché ci sono state delle deformazioni irreversibili allo stato viscoso. Nello stato gommoso ho una traslocazione reversibile nella forma del materiale.

se non hanno energia termica sufficiente da superare la T_g , quando arrivano delle sollecitazioni, il materiale non riesce a disperderle e va incontro a frattura: le sollecitazioni non permettono di muovere le catene e quindi di avere la deformazione gommosa.

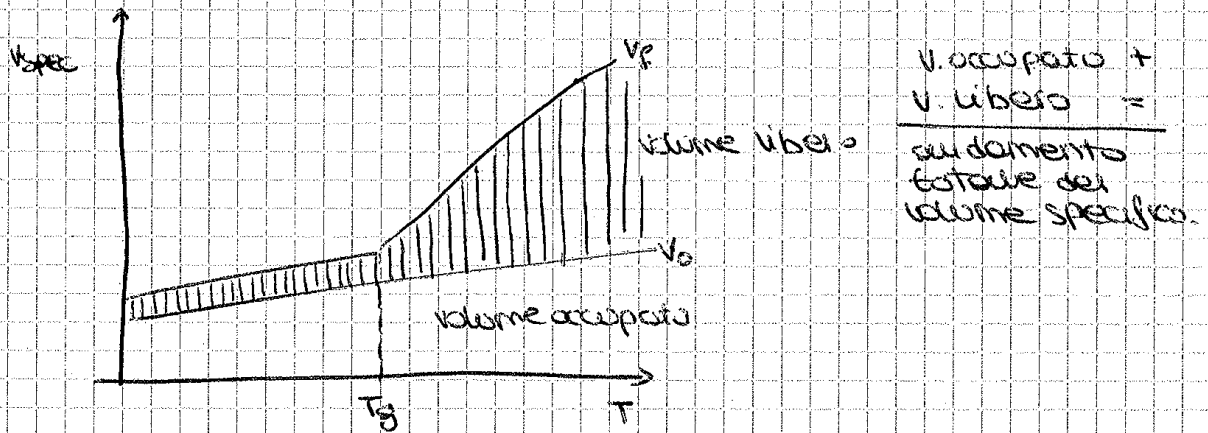


Se applico una sollecitazione in modo costante allo stato vetroso più piccola di quella che normalmente porterebbe a rottura, questa situazione attiva i moti cooperativi come quando io alzo la temperatura. Eventualmente potrebbe anche diventare viscoso (tempi molto lunghi).

Applicando un piccolo sforzo si ha una risposta elastica rapida che risulta dalla deformazione degli anelli di legame puramente locali.

Nello stato gommoso o nel fuso, le catene si trovano in un moto relativo molto rapido, ma al diminuire della temperatura, i movimenti diminuiscono progressivamente.

Si può rappresentare la trasformazione in un diagramma di stato temperatura - peso molecolare:



All'aumentare della temperatura osservo un aumento del volume specifico del mio materiale.

In prossimità della T_g ho un cambiamento di pendenza. L'aumento lineare del volume è dovuto ai movimenti degli atomi.

Superando la T_g , aumenta lo spazio libero perché le molecole si muovono (non solo più gli atomi) \Rightarrow moti cooperativi delle macromolecole \Rightarrow il volume specifico aumenta in modo maggiore.

Cosa succede quando raffreddo?

Raffreddando impedisco ai moti di poter essere esercitati, le macromolecole si avvicinano espellendo il volume libero e si ritoccano indietro con la diminuzione del volume totale.

Se io non do il tempo alle macromolecole di riorganizzarsi, blocco e congelo anche grandi quantità di volume libero che agirà come plastificante.

Il volume occupato aumenta all'aumentare della temperatura per effetto dell'aumento delle vibrazioni termiche.

TEORIA TERMODINAMICA

La temperatura di transizione vetrosa è una vera e propria transizione, un passaggio di stato.

Si osserva una variazione di pendenza nella derivata prima delle variabili di stato (nell'equazione di Gibbs), per cui si parla di un variante di stato del secondo ordine o transizione di tipo α .

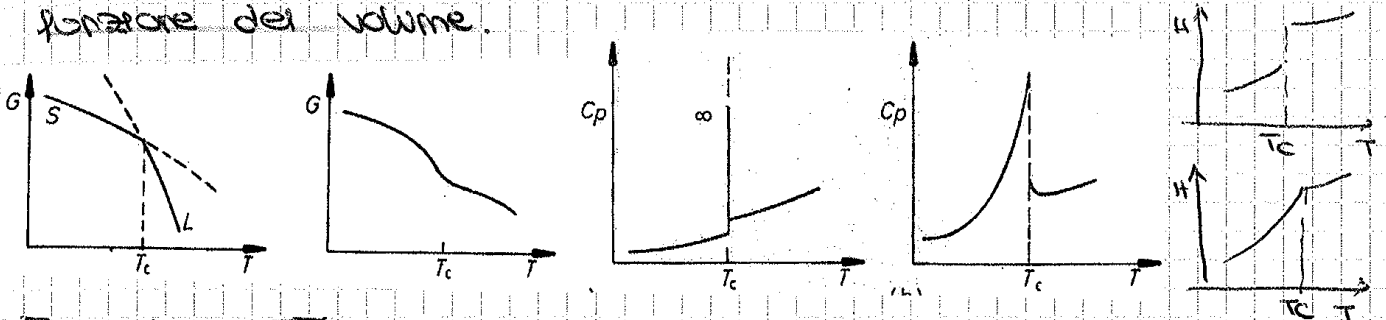
Osservo discontinuità in:

- C_p calore specifico
- α coefficiente di espansione termica
- β coefficiente di compressione

Una trasformazione di fase del primo ordine (fusione o ebollizione) presenta una discontinuità ad una temperatura ben precisa detta temperatura di transizione, cioè una discontinuità nella derivata prima della funzione di stato G .

Una trasformazione di fase del secondo ordine mostra una discontinuità nella derivata seconda della funzione di stato G ad un intervallo di temperatura.

Questa teoria è in accordo con quella del volume libero perché entrambe presuppongono un cambio di pendenza della funzione del volume.



TEORIA CINETICA

La T_g è sia una grandezza termodinamica, sia cinetica e dipende in modo marcato dalla velocità di raffreddamento dovuto un polimero fino a portarlo allo stato di fluido viscoso, che volume avrà una volta solidificato? dipende dal raffreddamento.

Se raffreddo molto velocemente le macromolecole non hanno tempo di organizzarsi e inglobano una grande quantità di volume libero, questo mi dà la possibilità di innescare moti cooperativi e quindi abbassa la temperatura di transizione vetrosa.

La T_g diminuisce all'aumentare della velocità di raffreddamento. Il contenuto di volume libero è tanto più alto quanto maggiore è stata la velocità di raffreddamento e la T_g è più bassa.

A un'elevata velocità di riscaldamento si innalza la T_g , in quanto il tempo richiesto per trasmettere la sollecitazione termica è più lungo dell'intervallo di riscaldamento e la molecola innesca i moti cooperativi.

Consideriamo il volume^l come un plastificante: abbassa la T_g quanto più ce n'è.

Se riscaldo molto velocemente la molecola sente il calore in ritardo rispetto al tempo in cui glielo fornisco, quindi la sua T_g si sposta verso l'alto perché la molecola si mette

Fattori che INFLUENZANO la Tg:

- natura chimica delle catene (ingombro sterico)
- forze intermolecolari
- densità di reticolazione
- grado di cristallinità
- peso molecolare
- addizione di cariche
- plastificanti

NATURA CHIMICA delle CATENE (flessibilità dei legami)

a parità di flessibilità, all'aumentare dell'ingombro sterico aumenta la Tg perché aumenta la forza per mettere in rotazione le molecole (barriera energetica superiore).

es. Siliconi: $T_g = -120^\circ\text{C}$; PVC $T_g = 80^\circ\text{C}$; PS $T_g = 100^\circ\text{C}$

FORZE INTERMOLECOLARI

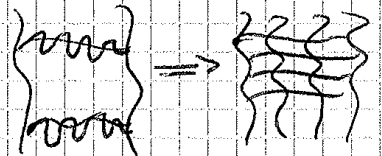
Un aumento delle forze intermolecolari riduce la facilità con cui avvengono i movimenti cooperativi di segmenti di macromolecole e quindi portano all'aumento della Tg.

Il legami secondari fra le catene ne bloccano la rotazione.

es. Tg del PE = -80°C PEGG = 50°C

DENSITÀ di RETICOLAZIONE

Aumentare la densità di reticolazione in un polimero termoplastico significa introdurre dei vincoli alla mobilità delle catene e far aumentare la Tg. Tra i due stati la porzione di molecola tende ad aggrovigliarsi; scaldando si sciolgono (hanno la Tg ma non la Tg). Cambia completamente la caratteristica del mio materiale.



GRADO di CRISTALLINITÀ

A parità di macromolecola, all'aumentare il grado di cristallinità, aumento le condizioni di vincolo alla parte amorfa e aumenta la Tg.

La fase amorfa è costituita da segmenti di catene di macromolecole che hanno altri segmenti di catene vincolati nei domini cristallini. Tali segmenti vincolati saranno meno mobili di quelli di un polimero completamente amorfo, quindi ci sarà un aumento della Tg solitamente limitato a pochi gradi.

e il termine composto anche presenterà due T_g diverse.
 se i due componenti sono solo parzialmente miscibili, pur
 mantenendo una separazione in due fasi distinte, si potrà
 avere in ciascuna fase una variazione di T_g proporzionale
 alla quantità di polimero disciolto nell'altra.

$$\text{Eq. di FOX: } \left(\frac{1}{T_{gX}} \right) = \left(\frac{W_A}{T_{gA}} \right) + \left(\frac{W_B}{T_{gB}} \right)$$

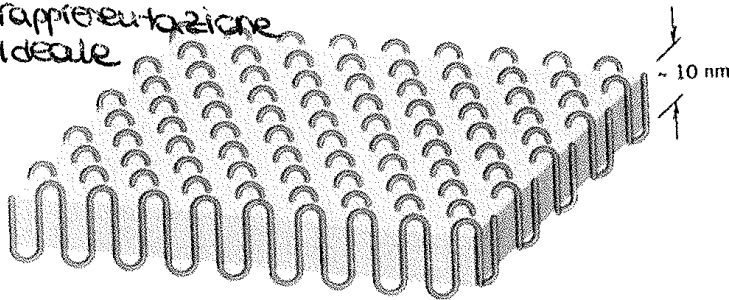
↓
in K

↑
in °C

L'unità fondamentale dei cristalli polimerici è quindi la lamella. Lo spessore di una lamella è dell'ordine di un centinaio di Å, ciò indica che solo una piccola porzione delle catene (40/80 u) sono comprese tra due ripiegamenti successivi.

Le ripiegamenti possono essere regolari e adiacenti, oppure irregolari, non adiacenti e i terminali di catene possono essere esporsi.

Rappresentazione ideale

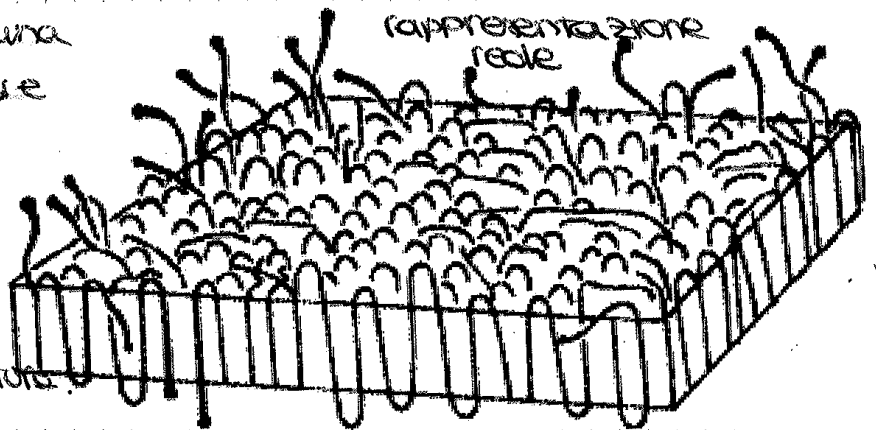


Abbassando la temperatura immobilizzo il sistema: blocco la maggior parte delle rotazioni e il numero di conformazioni, quindi avrà un'entropia bassa. Solo alcune conformazioni sono possibili e ho bisogno di

adeguati contributi entalpici per formare una struttura ordinata. Ad alte temperature (elevata energia termica) permette qualunque conformazione della macromolecola che si trova allo stato fuso, ma quando il fuso viene raffreddato sono favorite solo le conformazioni a bassa energia. Le catene si organizzano in assemblaggi lineari e danno luogo a strutture lamellari regolari mediante ripiegamento delle catene.

Per ripiegarsi devo avere una energia tale da superare le barriere energetiche che permettono la rotazione dei singoli carboni. Le lamelle si organizzano mentre abbasso la temperatura.

Rappresentazione reale



Lo spessore di una lamella è dell'ordine di 100-200 Å (10-20 nm)

A partire dal fuso le lamelle possono successivamente organizzarsi in sferuliti, costituiti da lamelle orientate perpendicolarmente ad un asse radiale. In questa conformazione, tra una lamella e l'altra, abbiamo una parte vuota.

Gli sferuliti hanno diametro molto variabile; le lamelle si dispongono in modo radiale a partire dal centro.

tempo di cristallizzazione.

- i) condizione di STEREOREGOLARITÀ
- ii) condizione di STABILITÀ TERMODINAMICA
- iii) condizione di STABILITÀ CINETICA.

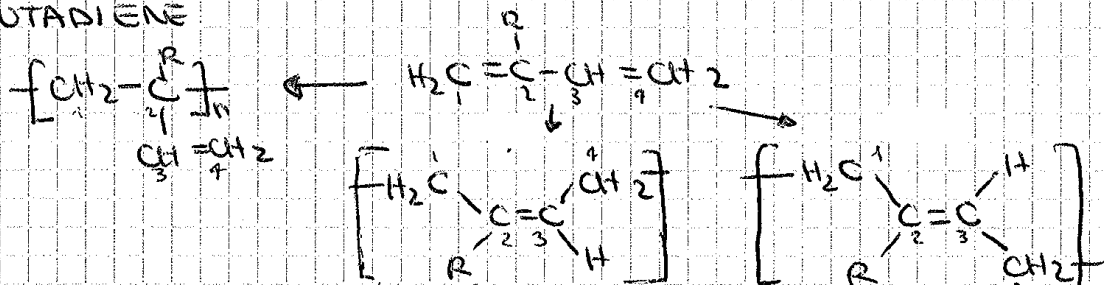
STEREOREGOLARITÀ

- regolarità di costruzione chimica
- regolarità di configurazione

Le catene simmetriche permettono l'impacchettamento regolare richiesto nella formazione dei cristalli.

Anche nel caso del singolo monomero si possono avere differenti tipi di unità costituzionali.

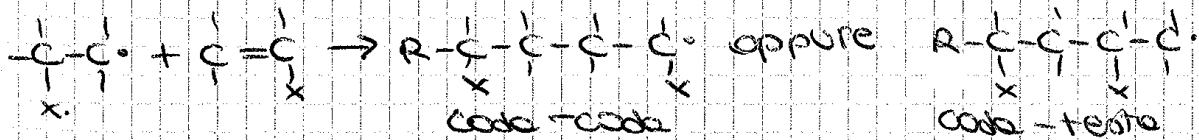
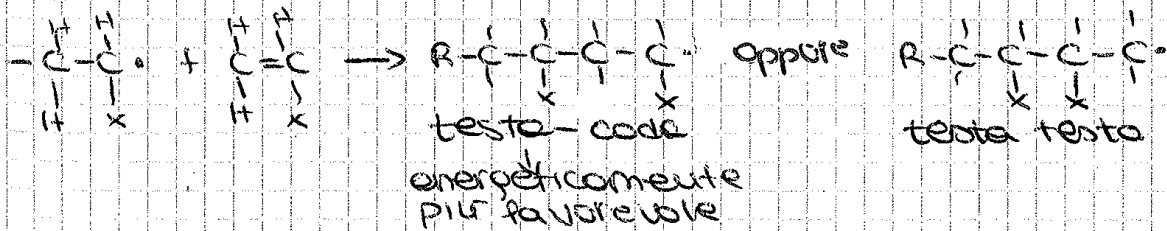
es. BUTADIENE



ne polibutadiene 1,4 cis (gommone naturale) 1,4 trans (gommone sintetico)

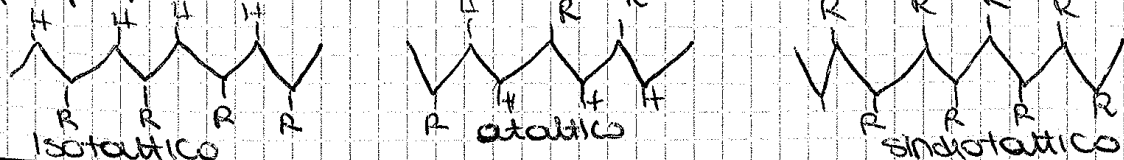
Un polimero che presenta regolarità di costruzione può presentare delle irregolarità nella configurazione relativa delle unità costituzionali, cioè nella disposizione nello spazio dei legami (dovuti al C=C)

Anche nel caso in cui le unità costituzionali che si susseguono lungo la catena sono tutte uguali, se i due terminali dell'unità non sono equivalenti, si possono avere delle irregolarità costituzionali di concatenamento.



Posso avere una certa percentuale di non ordine costituzionale. Il secondo tipo di irregolarità configurazionale è la tatticità, la più importante.

es. polipropilene



non ha energia sufficiente per superare le barriere energetiche

Inizio dei moti cooperativi che muovono le particelle

- diffusione dei moti

- distruzione ionelle

tutto è in movimento

STABILITÀ TERMODINAMICA

$$\Delta G = V^3 \Delta H \left(\frac{\Delta T}{T_m} \right) + V^2 \sigma + V \delta$$

↳ sottoraffreddamento

contributo entropico: le interazioni tra macromolecole sono favorite perché queste sono vicine e impacchettate.

la cristallizzazione può avvenire solo se comporta un guadagno energetico, quindi una diminuzione di energia libera rispetto allo stato fuso.

Devo scegliere un ΔT opportuno in modo da soddisfare anche le ipotesi cinetiche.

$r^2 \sigma$: σ è la tensione interfacciale: perdite di energia nelle interfacce delle zone diversamente legate

$r^3 \delta$: perdita di energia nell'inglobamento di difetti reticolari condensati energeticamente

la cristallizzazione avviene solo se $\Delta G < 0$, cioè solo se il sottoraffreddamento è sufficientemente alto da dar luogo ad un energia libera di formazione del cristallo tale da compensare gli altri due termini.

la formazione del cristallo si divide in: - nucleazione primaria
- accrescimento

Nucleazione primaria: formazione di un embrione di forma cilindrica.

$$\Delta G = + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g + 4 \pi r^2 \sigma$$

Diminuzione dell'energia a causa delle migliori interazioni nel cristallo, aumento di energia a causa dei ripiegamenti che avvengono sulla superficie dell'embrione.

Si forma un primo embrione che nuclea, all'inizio questo è sfavorito perché alza le ΔG e quindi alcuni embrioni si distorcono, quelli che superano la barriera energetica e arrivano al valore r^* tendono a crescere e abbassare le ΔG . Quando superano r^* diventano anche termodinamicamente stabili.

Quando un embrione nuclea e si accresce fino a dimensioni tali da avere stabilità termodinamica è detto nucleo primario omogeneo.

All'aumentare del raggio ΔG cresce, raggiunge un massimo per $r = r^*$ e diminuisce rapidamente fino a diventare negativo.

embrioni $\rightarrow r^*$ accrescono $\rightarrow r_s$ stabilità cinetica e termodinamica.

Le proprietà meccaniche di un materiale polimerico sono molto sensibili al rapporto tra la fase cristallina e la fase amorfa.

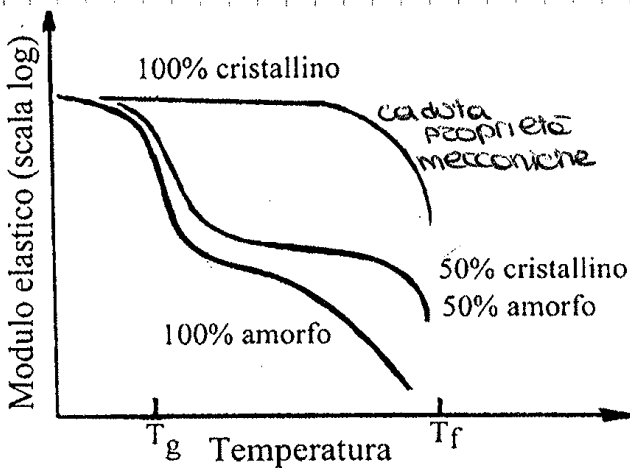
Proprietà	LDPE ~ LLDPE	HDPE
Carico di rottura (MPa)	100-160	220-380
Modulo di Young (MPa)	1200-2400	5500-10500
Durezza (Shore, Scala D)	40-45	60-70
Temperatura di distorsione (°C)	40-50	60-80
Temperatura di fusione (°C)	115	130

LDPE (low density PE) minor percentuale di cristallinità; altamente ramificato e polidisperso

LLDPE (linear low density PE) gli introduce piccole ramificazioni mantenendo una struttura lineare che gli impedisce un grande impacchettamento

HDPE (high density PE) lineare senza grosse ramificazioni (circa 98% di cristallinità)

es. MODULO DI YOUNG:



La cristallinità:

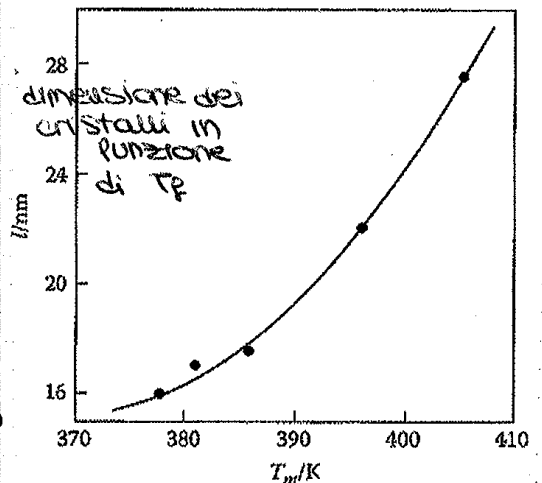
- ritarda la caduta viscoelastica (transizione da gommoso a vetroso)
- allarga l'intervallo di temperatura in cui il materiale è nel suo stato gommoso
- la zona cristallina mantiene le caratteristiche meccaniche a temperature più elevate

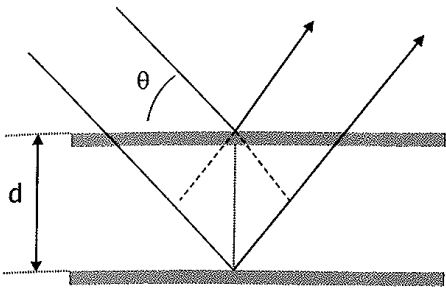
Le dimensioni dei cristalli influenzano la temperatura di fusione

Cristalli di piccole dimensioni fondono a circa 30K in meno rispetto ai cristalli di grosse dimensioni perché si trova un eccesso di energia libera associata al disordine della matrice amorfa.

All'aumentare della dimensione, aumenta T_f , posso spostarla per i polimeri grossi ed estenderlo il plateau gommoso modificando quindi il materiale finale.

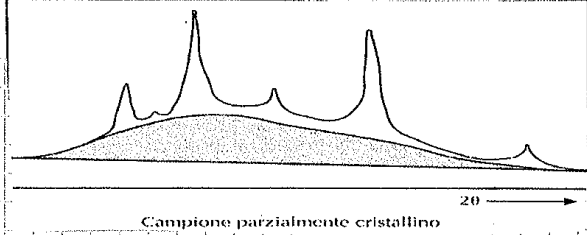
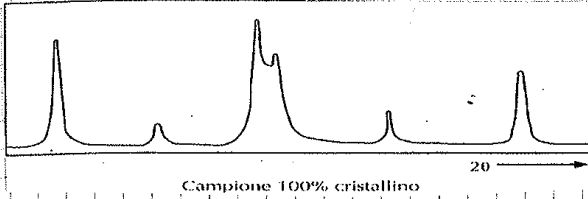
Le dimensioni degli sferuliti possono influenzare anche le proprietà





Nello spettro di un campione polimerico i picchi corrispondono ai raggi diffratti dalle varie famiglie di piani reticolari, mentre il contributo della parte amorfa è rappresentato dalla deviazione della linea di fondo indicata dall'ampio

curva a campana con l'area colorata. Anche la parte amorfa ha dei fenomeni di diffrazione, ma molto diffusi.



Il tempo è un parametro fondamentale.

PROVE di CREEP \Rightarrow sforzo σ costante

Supponiamo di applicare istantaneamente ad un materiale polimerico uno sforzo di trazione o compressione costante σ_0 : il materiale risponderà con una deformazione, $\epsilon(t)$, crescente nel tempo. Questo fenomeno è detto creep o cedevolezza.

La deformazione può considerarsi come la somma di 3 componenti ^{contributi}:

- DEFORMAZIONE ELASTICA ISTANTANEA: $\epsilon^E(t)$

attribuita alla distorsione dei legami (c'è sempre) \Rightarrow distorsione c-c

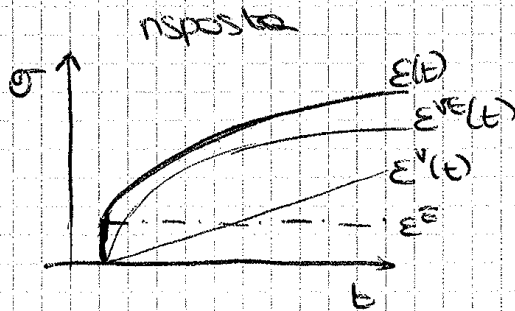
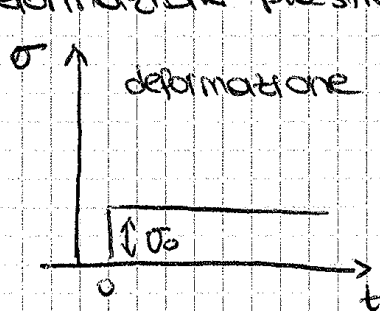
- DEFORMAZIONE ELASTICA RITARDATA o VISCOELASTICA: $\epsilon^{VE}(t)$

La risposta elastica condiziona tutte le unità vicine: la deformazione si trasmette lungo la catena con un tempo ritardato \Rightarrow riarrangiamenti macromolecolari. Raggiunge comunque un plateau, cioè riarrangia un numero finito di unità strutturali.

Coinvolge moti cooperativi che sono sempre reversibili (riarrangia conformazionali a piccolo e medio raggio dei segmenti di catena)

- DEFORMAZIONE VISCOSA: $\epsilon^V(t)$

Il riarrangiamento portano a dei moti diffusivi attivando i moti viscosi \Rightarrow riarrangiamento conformazionale a lungo raggio associato a moti diffusivi, tipico dei processi di scorrimento viscoso o di deformazione plastica)



Tutti questi contributi si attivano in quest'ordine.

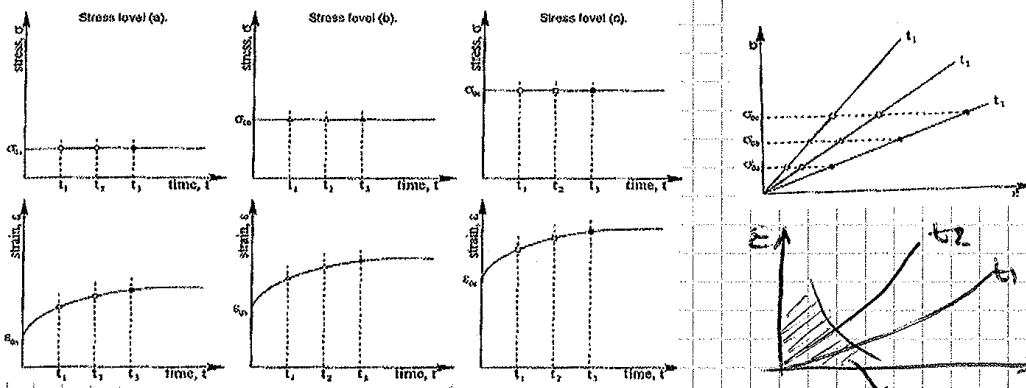
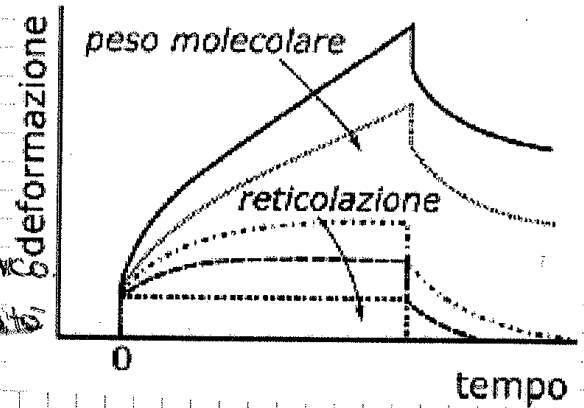
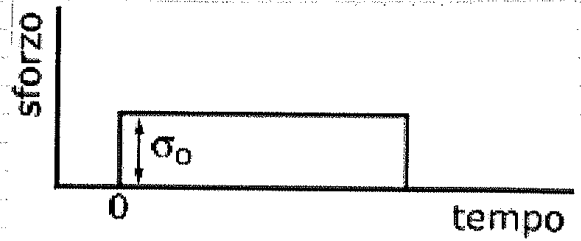
Se si rimuove il carico applicato, le deformazioni elastiche e viscoelastiche vengono totalmente recuperate, la prima istantaneamente la seconda con ritardo nel tempo, mentre quella viscosa è permanente e non può essere recuperata.

La deformazione del mio materiale aumenta quindi con il tempo. Si definisce cedevolezza o creep, $D(t)$:

$$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma_0}$$

Se tale rapporto dipende soltanto dal tempo trascorso dall'applicazione della sollecitazione ma non dal valore dello sforzo applicato, le

All'aumentare della densità di reticolazione, il comportamento diventa elastico, non un recupero totale. Aumentando la densità il tempo per recuperare diventa sempre più piccolo perché la parte tra due nodi diventa sempre più piccola e quindi debbono portare sempre meno unità strutturali nella loro posizione iniziale. Arrivo fino a non avere più né il comportamento viscoso né quello viscoelastico. Se ci si mantiene nel campo di viscoelasticità lineare (piccoli carichi) la correlazione tra deformazione e sforzi risulta lineare. Con una sollecitazione doppia, a parità di tempo, anche la deformazione raddoppia.



Per piccole sollecitazioni i rapporti ϵ/σ , che rappresentano la pendenza della retta isocrona, sono una proprietà caratteristica del materiale. Tale rapporto è funzione del tempo ma indipendente dallo sforzo applicato.

*** RILASSAMENTO dopo SFORZI $\Rightarrow E$ costante**

Applicando a un materiale polimerico una deformazione a gradino di ampiezza costante, ϵ_0 , il materiale risponderà con uno sforzo $\sigma(t)$ decrescente nel tempo. Questo fenomeno è detto rilassamento degli sforzi o stress relaxation.

Si definisce modulo di rilassamento $E(t)$: $E(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$

Il modulo diminuisce con il tempo a causa dei riarrangiamenti molecolari che interviengono nel polimero e che portano il materiale ad adattarsi alla deformazione imposta.

All' aumentare della densità di reticolazione ritarda la caduta di transizione vetrosa.

Se il materiale non è reticolato, lo sforzo che nasce dall'applicazione di una deformazione costante nel tempo può rilassare completamente e la deformazione diventare permanentemente una volta rimosso il vincolo che la imponeva.

*** PRINCIPIO DI SOVRAPPOSIZIONE di BOLTZMAN**

Per generalizzare l'equazione costitutiva, cioè le legame tra sforzo e deformazione, al caso di sollecitazioni variabili nel tempo, è necessario applicare il principio di sovrapposizione degli effetti.

La risposta delle sollecitazioni è sovrapposta e la risposta del materiale è la somma delle varie sollecitazioni semplici.

$$R(I_a + I_b) = R(I_a) + R(I_b)$$

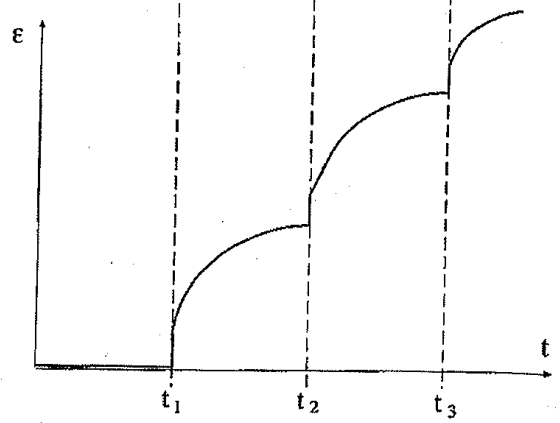
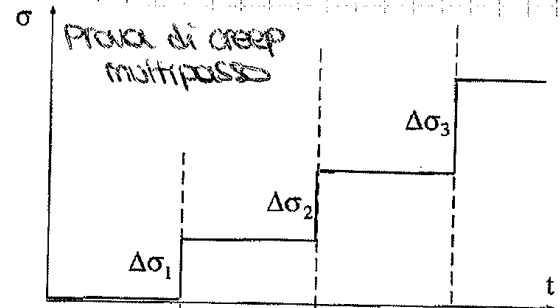
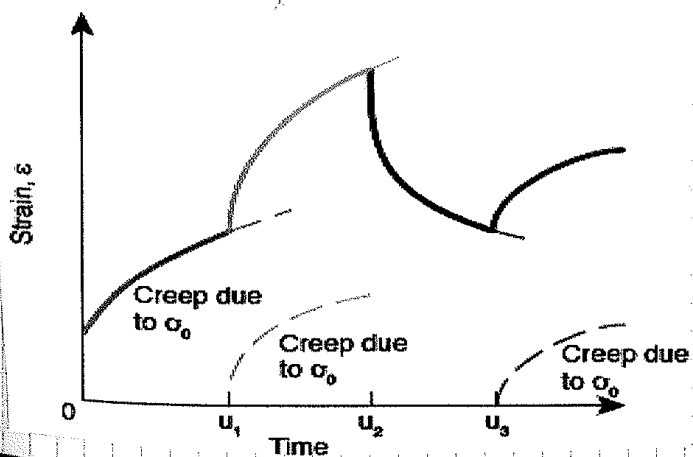
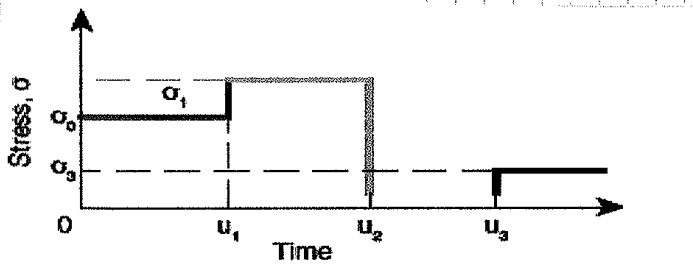
Semplifico il problema con sollecitazioni più semplici a gradino. In cui uno sforzo o una deformazione vengono applicati istantaneamente e mantenuti costanti nel tempo.

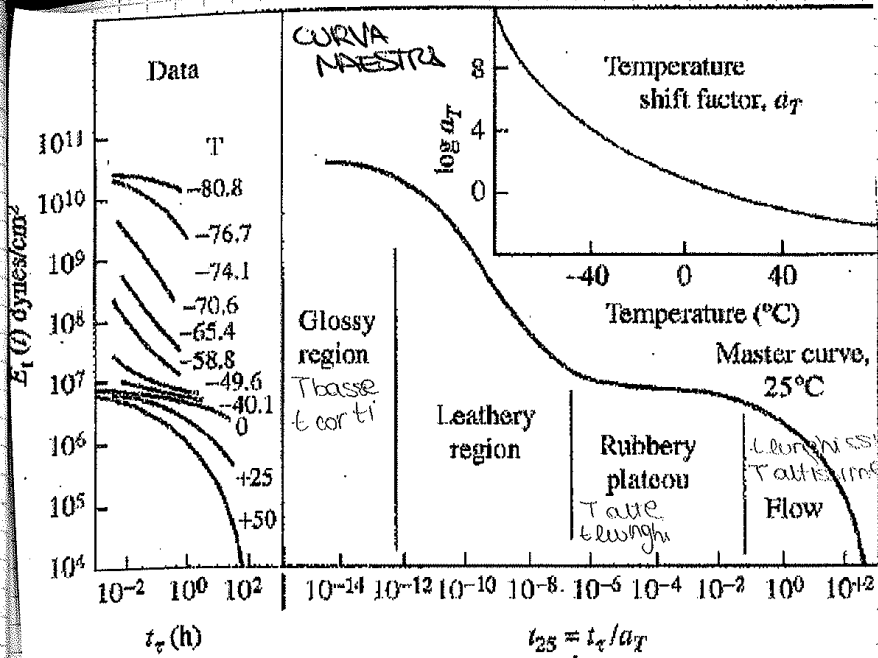
$$\sigma = \sum_{i=1}^N \Delta\sigma_i \text{ sforzo applicato}$$

La risposta del materiale diventa:
$$\epsilon(t) = \sum_{i=1}^N \epsilon_i(t - u_i) = \sum_{i=1}^N \Delta\sigma_i D(t - u_i)$$

È possibile estendere questo risultato per ottenere la risposta ad una variazione continua dello sforzo nel tempo. Si ottiene così l'integrale di Boltzman o di deconvoluzione.
$$\epsilon(t) = \int_0^t D(t-u) \frac{d\sigma}{du} du$$

Tutta la trattazione è semplificata con un metodo grafico.





Analogamente in una prova di creep a parità di carico, temperature alte producono effetti di deformazione e cedevolezza che sono equivalenti a quelle che si otterrebbero a temperature inferiori ma a tempi molto più lunghi



ESERCIZIO

Nlf equation -20°C? RB Tg = -70°C so: 10h a 25°C

$$\log a_T = \log \frac{t_T}{t_{Tg}} = \log \frac{t_{25°C}}{t_{-70°C}} = \frac{+17,49(25+70)}{51,6(25+70)} = -11,3$$

$$\frac{t_T}{t_{Tg}} = 10^{-11,3} \quad \frac{t_{25°C}}{t_{-70°C}} = 10^{-11,3} = 5,01 \cdot 10^{-12}$$

$$t_{-70°C} = \frac{t_{25°C}}{5,01 \cdot 10^{-12}} = \frac{10}{5,01 \cdot 10^{-12}} = 2 \cdot 10^{12} \text{ h}$$

$$\log \frac{t_{-20°C}}{t_{-70°C}} = \frac{-17,49(-20+70)}{51,6+(-20+70)} = -8,59 \Rightarrow 10^{-8,59} = 2,57 \cdot 10^{-9}$$

$$t_{-20°C} = 2 \cdot 10^{12} \cdot \frac{1}{2,57 \cdot 10^{-9}} = 5190 \text{ h}$$

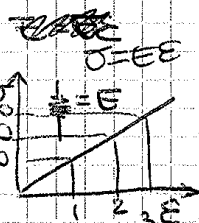
★ MODELLI VISCOELASTICI

Sono modelli matematici che ci permettono di prevedere le comportamenti viscoelastici del materiale senza andare a fare una prova sperimentale. Esistono dei modelli ma non approssimano abbastanza bene il comportamento reale (i più semplici)

IDEALMENTE ELASTICO

legge di Hooke

(molla) perfetta le cui modulo di estensione rappresenta il modulo del materiale e la rigidità della molla è rappresentata dalla rigidità del materiale

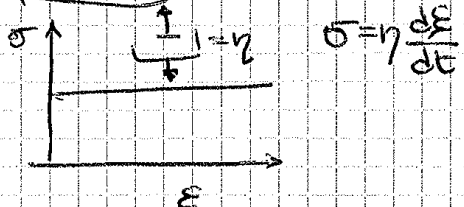


POLIMERO

IDEALMENTE VISCOSO

legge di Newton

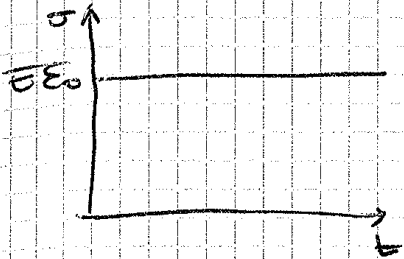
pristone



Il pistone non può deformarsi all'infinito perché è collegato alla molla, le limite è quindi quello dell'estensione della molla (no comportamento viscoso)

Perdo inoltre il contributo elastico iniziale perché la molla è collegata al pistone e quindi è ritardata.

Il modello di Voigt non è in grado di descrivere il rilassamento degli sforzi: a deformazione costante $\epsilon = \epsilon_0$, il pistone non è in grado di rilassarsi, per cui: $\frac{d\epsilon}{dt} = 0 \Rightarrow \sigma_{tot} = E\epsilon$



Lo sforzo $E\epsilon$ è il contributo elastico, quindi non riesco a prevedere il comportamento reale del materiale

MODELLO di MAXWELL

Mette in serie il pistone e la molla



$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ $\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$

legge di Hooke: $\epsilon = \frac{\sigma}{E} \Rightarrow \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt}$

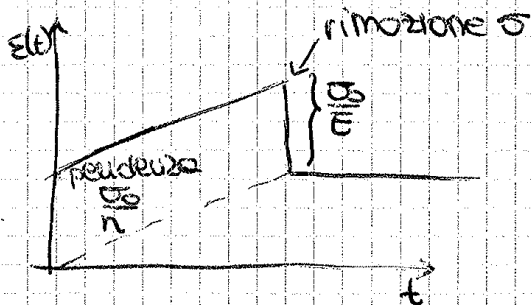
legge di Newton: $\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$

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

Nel comportamento a creep si applica istantaneamente al tempo $t=0$ uno sforzo costante $\sigma = \sigma_0$ e l'equazione diventa:

$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta}$ $\int_0^{\epsilon} d\epsilon = \int_0^t \frac{\sigma_0}{\eta} dt$ $\epsilon = \frac{\sigma_0}{\eta} t + \epsilon_0$

$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{t}{\eta} + \frac{\epsilon_0}{\sigma_0} = \frac{t}{\eta} + D$



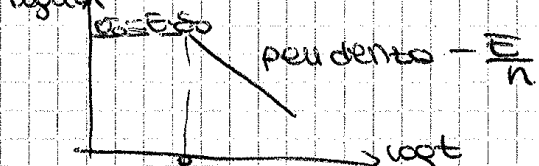
Con il modello di Maxwell è possibile calcolare anche il rilassamento degli sforzi (ma non così bene)

Se $\epsilon = \epsilon_0$ la velocità di deformazione è nulla: $0 = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$

$\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = \int_0^t -\frac{E}{\eta} dt$ $\log_e \frac{\sigma}{\sigma_0} = -\frac{E}{\eta} t$

$\sigma = \sigma_0 e^{(-\frac{E}{\eta})t}$

$\epsilon_r(t) = \frac{\sigma}{E_0} = \left(\frac{\sigma_0}{E_0}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \epsilon \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$



quanta parte di energia viene immagazzinata e quanta viene dissipata.

Caratteristiche:

- lo sforzo è misurato in funzione della deformazione la prova viene imposta periodicamente con una certa frequenza
- a differenza delle prove a fatica le proprietà dinamiche sono misurate a deformazioni così basse da non provocare deformazioni permanenti

Tipologie di sollecitazione:

- trazione (tensile)
- torsione (torsion)
- compressione (compression)
- flessione (flexure)
- taglio (shear)

Parametri calcolabili:

- ritardo di fase (phase lag)
- rigidità (stiffness)
- damping (capacità del materiale di perdere energia sotto forma di calore)
- elasticità (capacità del materiale di recuperare la deformazione)

L'analisi viene fatta in uno spettro di temperatura: frequenza dell'applicazione di sollecitazione in un intervallo di temperatura. Le deformazioni sono talmente piccole in modo che il materiale non vada incontro a fatica (siamo nel campo viscoelastico lineare).

La funzione che descrive nel tempo una deformazione a trazione di tipo sinusoidale può essere espressa come:

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$$

↓
massima ampiezza della deformazione applicata

La frequenza angolare è legata alla frequenza f : $\frac{\omega}{2\pi} = f$ espressa in cicli al secondo (Hz).

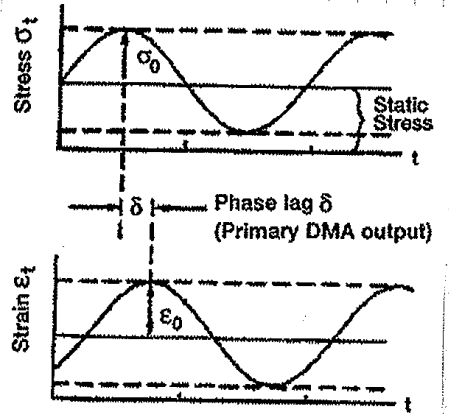
Campo usale di frequenze: $0,1/110 \text{ Hz} \Rightarrow 9628 < \omega < 691 \text{ rad/s}$

Lo sforzo risultante della deformazione sinusoidale applicata sarà una funzione sinusoidale nel tempo: $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ con σ_0 massimo sforzo in risposta alla deformazione e δ angolo di fase tra lo sforzo e la deformazione (misura la risposta viscosa).

$$\sigma = \sigma_0 = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta$$



non dipendono da t
 lo spazio è quindi costituito da una
 componente in fase con la deformazione
 (componente elastica) e una sfasata
 con la deformazione (componente viscosa).

Riscrivo l'equazione in funzione del tempo:

$$\sigma = \epsilon_0 E' \sin \omega t + \epsilon_0 E'' \cos \omega t$$

$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0}\right) \cos \delta$ **MODULO ELASTICO o CONSERVATIVO STORAGE MODULUS**
 in fase con la deformazione applicata.

$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0}\right) \sin \delta$ **MODULO VISCOZO: LOSS MODULUS**
 definisce la porzione viscosa nel comportamento viscoelastico.
 sfasato di $\pi/2$ con la def. applicata.

Attraverso questi due moduli posso definire qual'è il peso di
 un comportamento rispetto all'altro

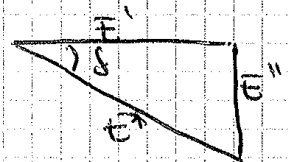
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta}$$

misura lo sfasamento (quantificazione della viscosità del materiale)

Queste tre mi danno la caratterizzazione viscoelastica del mio
 materiale. questo sarà quindi definito da un modulo complesso:

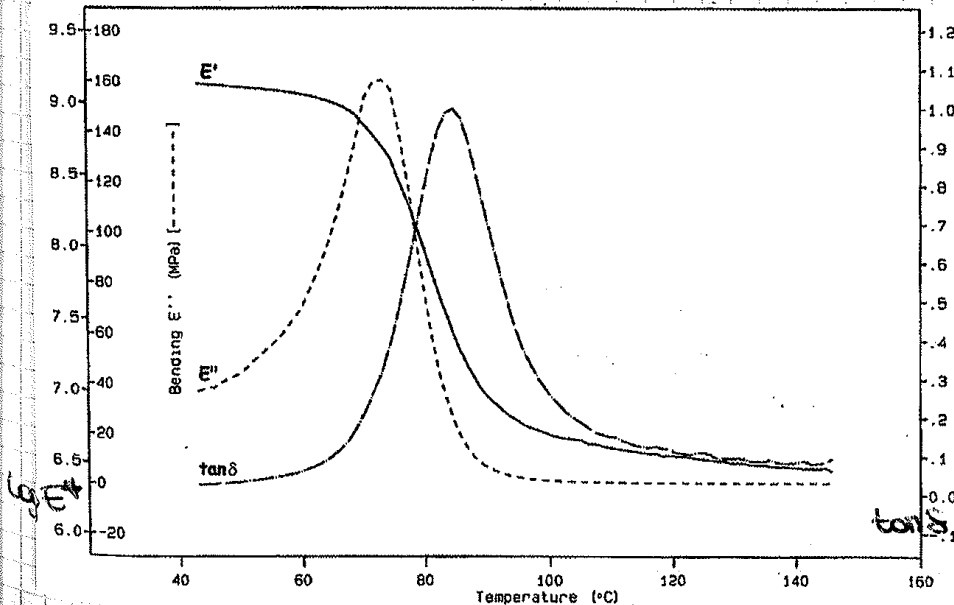
Formula di eulero: $e^{i\delta} = \cos \delta + i \sin \delta$

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta + i \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta = E' + i E''$$



δ dipende dal materiale

La posizione di $\tan \delta$ dipende dalla temperatura

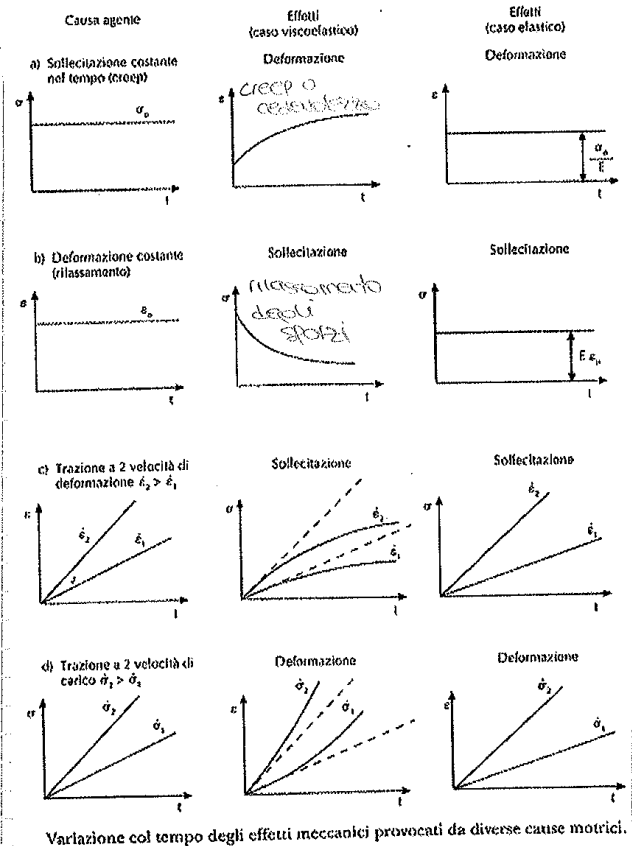
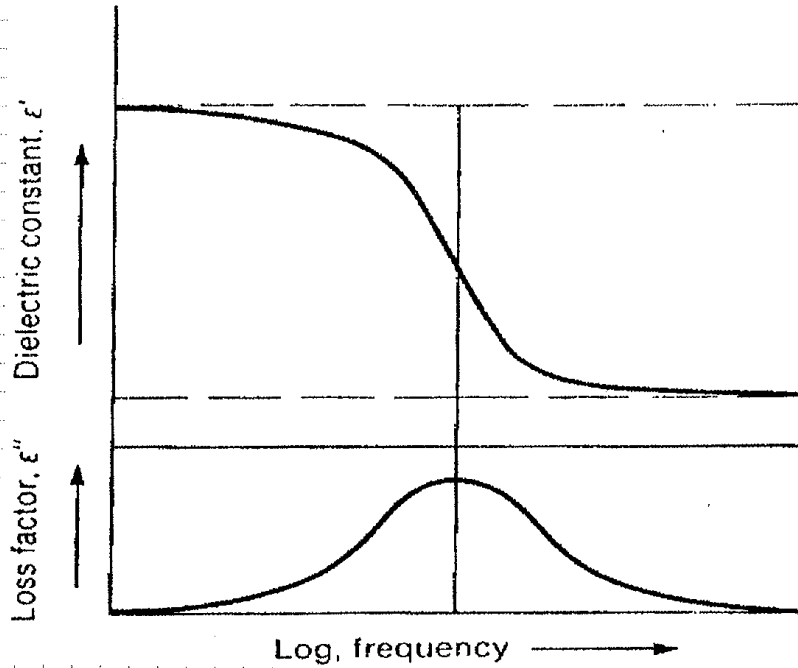


Il massimo della
 curva di $\tan \delta$ si
 trova in prossimità
 della T_g .

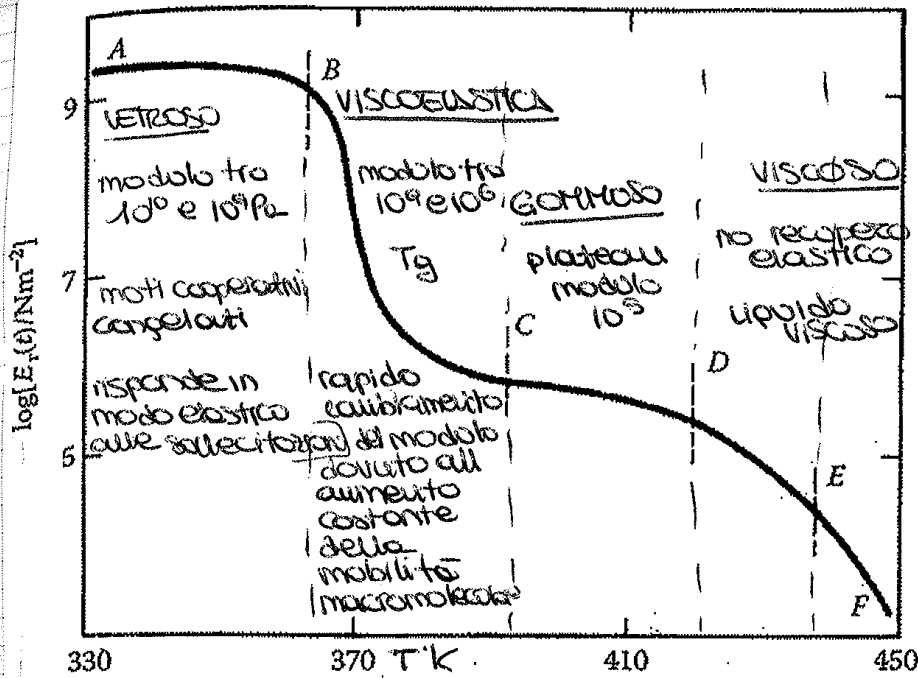
$\tan \delta$ cambia in
 funzione della
 frequenza applicata.
 All'aumentare della
 frequenza trova un
 massimo sempre a
 temperature maggiori.

Nei' analisi si applica un campo elettrico alternato e si segue il cambiamento dell' orientamento delle cariche. Le cariche del condensatore vengono invertite e si ha uno spostamento delle cariche dovuto alla mobilità delle molecole (spostamento ritardato nel tempo).

Si definisce quindi una permittività dielettrica complessiva ϵ^* , che viene risolta in una componente di immagazzinamento elettrico, ϵ' (costante dielettrica) e una componente di perdita ϵ'' (dielectric loss)



Variazione col tempo degli effetti meccanici provocati da diverse cause motrici.



Modalità di applicazione della deformazione o dello sforzo:

- Ⓐ a deformazione crescente lentamente nel tempo (velocità di deformazione costante nel tempo)
 - prove di trazione (tensile)
 - prove di taglio (shear)
 - prove di compressione
- Ⓑ a sforzo costante nel tempo
 - prove di scorrimento (creep)
 - prove di deformazione costante nel tempo (di rilassamento)
- Ⓒ a deformazione crescente rapidamente nel tempo o a impatto:
 - prove con pendolo Izod
 - prove con pendolo di Charpy
- Ⓓ ciclica:
 - prove a fatica
 - prove dinamo-mecchaniche

Ⓔ PROVA A TRAZIONE

Applicando una forza sulla superficie si genera un campo di sforzi (stress) che portano ad una deformazione (strain) del materiale.

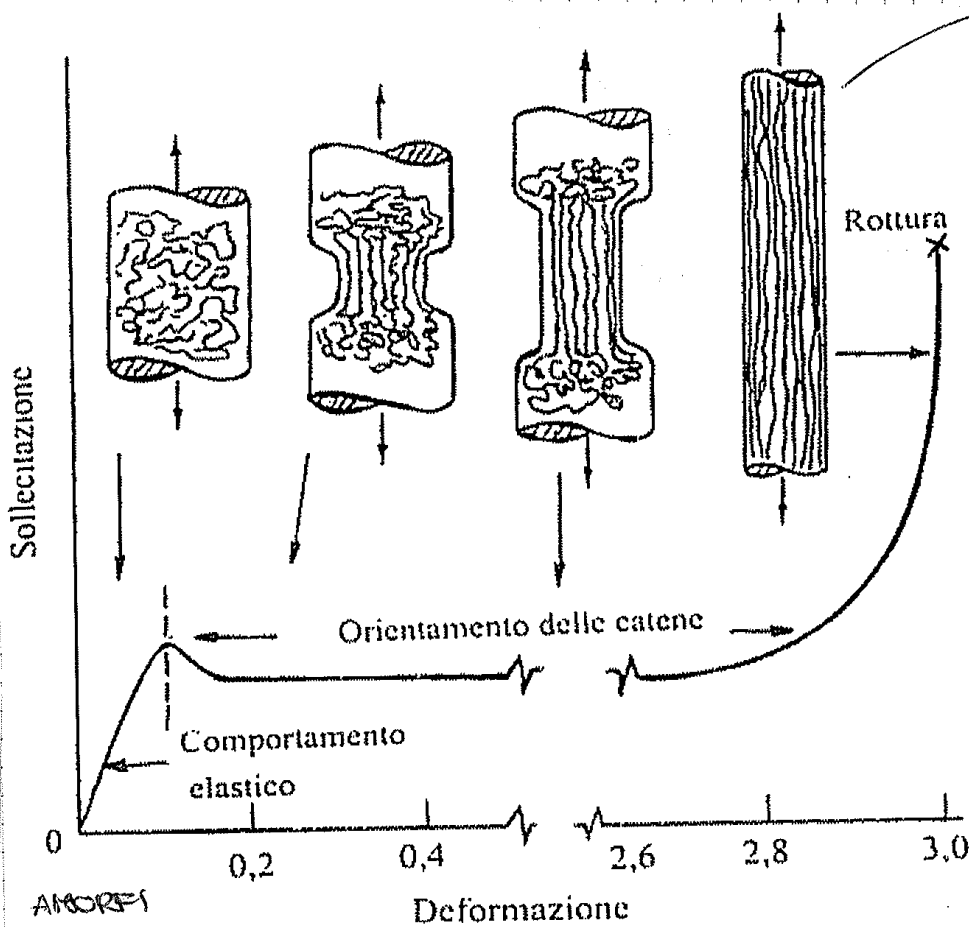
$$\sigma = \frac{F}{A} \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa]$$

Misuro la deformazione risultante (strain ϵ)

$$\epsilon = \frac{e - e_0}{e_0} = \frac{\Delta e}{e_0}$$

Bisogna sempre indicare la temperatura a cui viene fatta la prova perché in base alla temperatura le proprietà cambiano molto.

Le condizioni al contorno (temperatura e velocità) possono cambiare i comportamenti meccanici.

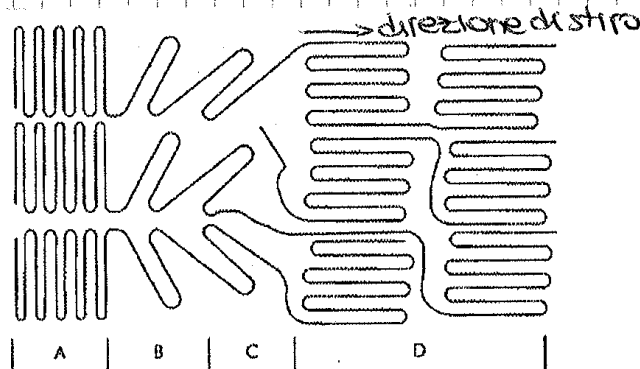


La sollecitazione è applicata lungo la macromolecola quindi lo sforzo delle catene è molto, devo andare a rompere i legami C-C fenomeno di rinforzo in cui sparisce la parte non cristallina.

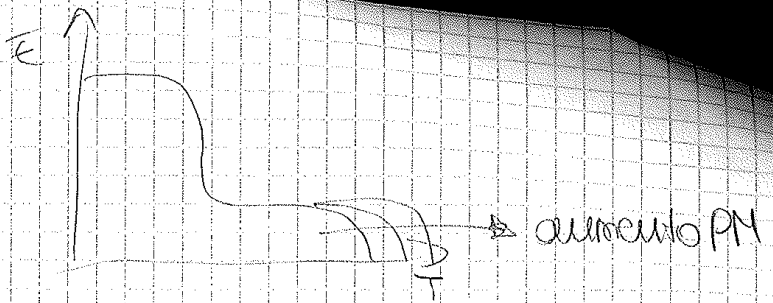
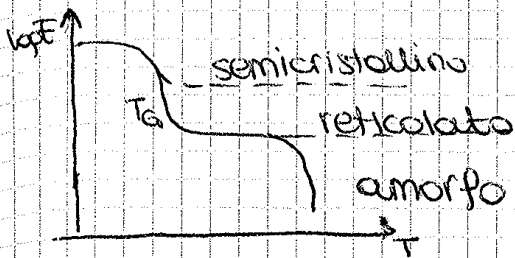
Ma fenomeno di strappamento avviene a temperatura ambiente sia per polimeri amorphi che semi-cristallini questi sono caratterizzati a temperatura ambiente

da una sufficiente mobilità di rotazione di nequenze di unità monomeriche presenti nelle zone amorse.

La trazione provoca la distruzione locale della struttura sferulitica nei polimeri semi-cristallini, ma lascia di scarto praticamente inalterata la struttura intrinseca delle lamelle che costituiscono la parte cristallina dello sferulita. Tali lamelle però ruotano in modo che l'asse della catena assuma la direzione di stiro.



Rappresentazione schematica della deformazione che avviene a livello molecolare durante la strizione in un polimero semicristallino. (A) Struttura idealizzata di tre lamelle presenti al bordo di uno sferulita. (B) Cristalli deformati per scorrimento e slittamento. (C) I blocchi cristallini e i tratti amorphi si orientano nella direzione di stiro. (D) Si forma la struttura fibrillare.



COMPORTAMENTO a FRATTURA.

FRAGILE

DUTTILE

formazione di microcavitazioni: si creano microvuoti durante la sollecitazione che diventano cricche, la frattura avviene più velocemente della frattura-deformazione

fenomeno di snervamento: la rottura avviene dopo una deformazione irreversibile.

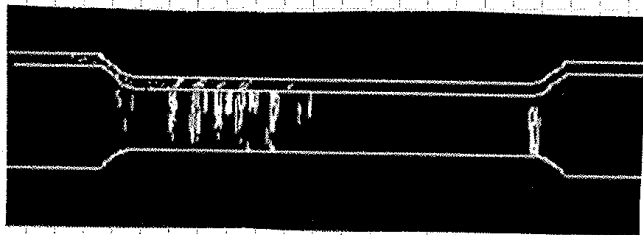
la differenza dipende dalle condizioni ambientali: tempo (velocità) e temperatura

Per bassi valori di sforzo la deformazione ϵ è di tipo elastica, cioè ϵ omogenea e completamente recuperata una volta che la sollecitazione viene rimossa.

Per alti valori di sforzo la deformazione può avvenire per craze o microcavitazione o attraverso un processo di snervamento a seconda che il polimero sia fragile o duttile.

MICROCAVITAZIONE:

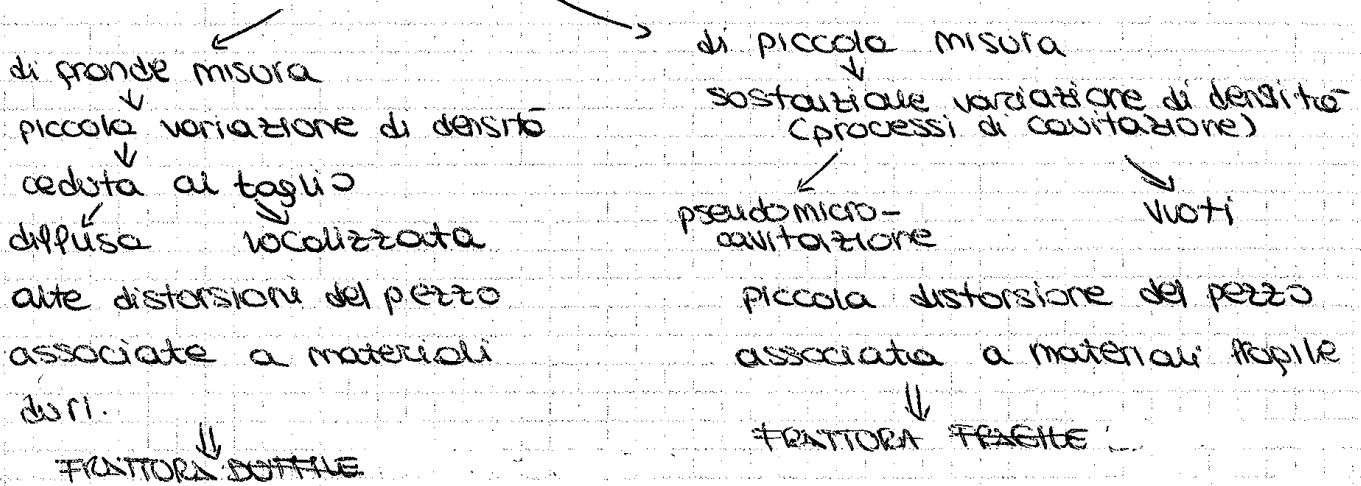
applico una sollecitazione, il materiale non dissipa la sollecitazione, si rompono dei legami e si creano dei vuoti tenuti insieme da fibrille e quindi il materiale non si spacca subito. Dai vuoti incomincia a formarsi una cricca che si propaga e porta alla rottura del materiale. Non riusciamo ad avere una deformazione perché la velocità di propagazione della cricca è maggiore di quella dei moti cooperativi. Sono difetti irreversibili che di sicuro propageranno.



si sviluppa su piani normali alla direzione di trazione.

Le craze differisce da una normale frattura, per il fatto che esistono in parallelo vuoti e fibrille capaci di trasferire una

OMOPOLIMERI



Per un ingegnere la frattura dei materiali polimerici può essere definita come la penetrazione di nuove superfici all'interno di un corpo, per azione di forze esterne, indipendentemente dal meccanismo molecolare con cui avviene.

Il comportamento a frattura dei materiali polimerici deriva dagli studi di Griffith, anche se ottenuti per descrivere la propagazione di una cricca in un materiale perfettamente elastico, per piccole deformazioni. Teoria studiata per vetri e ceramiche ma applicabile anche a materiali fragili.

~~Il comportamento a frattura dei materiali polimerici deriva dagli studi di Griffith, anche se ottenuti per descrivere la propagazione di una cricca in un materiale perfettamente elastico, per piccole deformazioni.~~

La frattura produce una nuova area superficiale; perché si verifichi l'energia richiesta per produrre la nuova superficie deve essere bilanciata dalla diminuzione dell'energia elastica immagazzinata. L'energia elastica immagazzinata non è distribuita uniformemente nel materiale, ma è concentrata nelle vicinanze di una piccola cricca. La frattura si origina quindi da una cricca preesistente.

In generale la crescita di una cricca viene associata con una quantità di lavoro dW che viene esportato sul sistema da forze esterne, e da un cambiamento dU , dell'energia elastica immagazzinata U .

$dW - dU$ è l'energia disponibile per la creazione di una nuova superficie.

$$\frac{dW}{da} - \frac{dU}{da} \geq \gamma \frac{dA}{da} \quad \text{condizione per la crescita di una cricca in lunghezza}$$

- di intaglio: con orli quasi combacianti

-- cricche sotto sforzo (crazing): aperture del fondo della cricca

- A fatica: - per scorrimento da vibrazioni: dipendente dalla frequenza
- rottura reale a fatica: duttile o fragile

• O ALTRO: per effetto chimico, contaminati, vuoti, inclusioni.

L'Environmental Stress Cracking è la causa più comune di rottura dei manufatti in plastica. Questo può essere definito come l'accelerazione dello stress cracking dovuta al contatto con un fluido o con agenti rigonfiante senza degradazione chimica.

Il meccanismo è puramente fisico. Si osserva: uno sneriamento locale con assorbimento localizzato del fluido, una plastificazione della zona con formazione delle cricche, la crescita delle cricche e la frattura del materiale senza variazioni chimiche irreversibili.

Il comportamento a frattura, fragile o duttile, di un materiale polimerico dipende dalla natura del polimero e dalle condizioni fisiche di prova.

Due modi per verificare la rottura: → soprattutto x materiali duttili

- l'integrale della curva σ - ϵ : se materiale è fragile la rottura capita a piccole deformazioni con carichi elevati senza raggiungere lo sneriamento. La frattura è duttile se si raggiunge un massimo σ s seguito da rottura a deformazione più o meno elevata.
- energia spesa per provocare frattura: se è elevata la frattura è duttile, se è bassa la frattura è fragile. → soprattutto per materiali fragili → prove ad urto

Entrambe mi danno l'energia della frattura e la tenacità a frattura, che vanno nella stessa direzione ma non hanno lo stesso andamento della K_{Ic} (valori diversi)

Per avere un materiale fragile sono in una condizione di alta velocità di trasformazione → prove ad impatto (pendolo)

Tutte le prove sono standardizzate.

Prove d'impatto:

Prova	Norma ASTM	Descrizione
Fragilità in temperatura	D746	Si determina la temperatura ^{temperatura} alla quale i polimeri esibiscono frattura fragile sotto impatto (frattografia)
Impatto a caduta di peso	D3029	Resistenza ad impatto determinata dall'energia che serve per fratturare il polimero per mezzo di un peso che cade (di solito con impattatore semisferico; si può variare il peso applicato, oppure l'altezza di caduta)
Impatto a penetrazione	D1709	Simile alla precedente, ma il peso cade liberamente con energia tale da produrre la penetrazione, l'energia residua del peso indica per sottrazione l'energia di penetrazione del materiale

PENDOLO PERSOZ O KONIG

Il tempo di smorzamento è direttamente proporzionale alla durezza superficiale.

Si misura il numero di oscillazioni: quanto più è maggiore, maggiore sarà la durezza del materiale (misura lo smorzamento).

La sferetta d'acciaio oscilla sul polimero fino a quando il movimento è completamente smorzato.

BALL REBOUND TEST

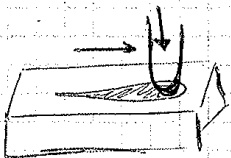
Un metodo che misura la risposta energetica del materiale facendo rimbalzare una sfera d'acciaio da una ben determinata altezza e valutando l'altezza di rimbalzo della sfera. Superfici più dure sono meno plastiche e l'altezza di rimbalzo è più elevata. (Shore test).

SCRATCH TEST

Nessuna di queste prove da una grandezza che definisca il materiale, vanno bene solo per fare confronti tra materiali diversi. Diverso invece è lo scratch: viene generato uno scratch con un indentatore, la punta di questo graffia la superficie in analisi muovendolo lungo una linea e applicando forze crescenti. Successivamente si effettua una ispezione visiva per valutare il danneggiamento del campione ed eventualmente la delaminazione.

Vado a valutare! - la profondità di penetrazione: maggiore è la durezza superficiale, minore sarà la penetrazione.

- carico critico: terminata l'indentazione, si valuta con il microscopio il primo punto in cui si graffia il materiale e il limite a rottura (andamento della velocità di penetrazione). Sì, così, qual'è il carico limite che il materiale può sostenere, il carico che porta a frattura (IC_2)



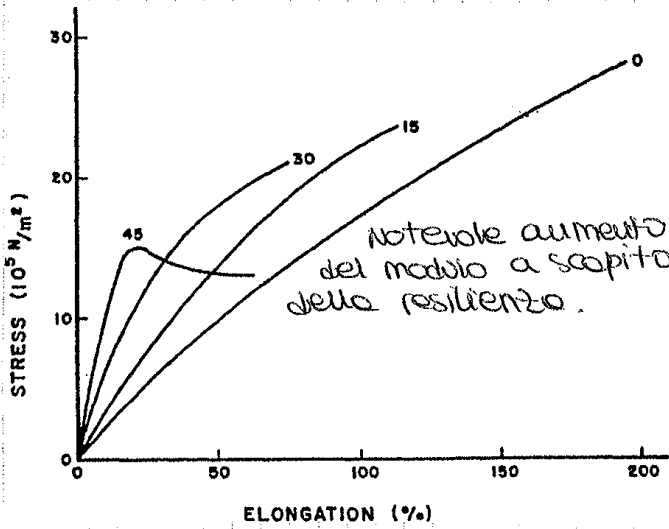
- coefficiente di attrito

CARICHE

TENACIZZAZIONE DEI POLIMERI

Uno dei metodi più importanti per indurre tenacizzazione nei polimeri è la dispersione di particelle gommosi (es. polibutadiene) nella matrice polimerica.

Condizioni per un'efficace tenacizzazione:



Disperdere delle cariche porta a un miglioramento del comportamento meccanico: sposta le curve verso lo stato fragile, diminuisce e allungamento a rottura perché le cariche impediscono il movimento delle macromolecole. Aumenta la T_g , quindi il sistema è più rigido e più fragile.

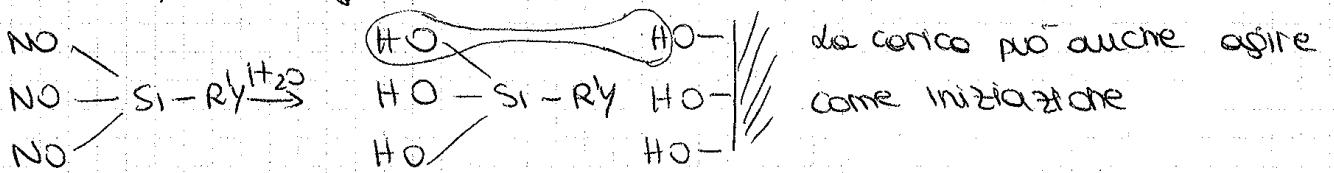
Le particelle più piccole sono le migliori, infatti se sono troppo grandi agiscono come se fossero dei difetti e peggiorano le proprietà meccaniche del materiale.

Le cariche possono modificare anche il comportamento elettrico.

Ho bisogno di una buona adesione interfaciale tra carica e matrice per ottenere un buon effetto sulle proprietà meccaniche.

A causa della diversa natura chimica tra cariche inorganiche e polimero, l'adesione fra le due fasi è, invece, molto modesta. Allo scopo di migliorare l'adesione tra polimero e carica, quest'ultima può essere rivestita da un composto organico che crea un forte legame fisico e chimico con il polimero (modifica superficiale → SILANIZZAZIONE). Soprattutto quando rinforzo il mio materiale con fibre.

La superficie viene chimicamente modificata: sulla superficie si ritrova il gruppo $R'Y$



Alcasi silici → gruppi silanolici

Ora la superficie non creerà più dei vuoti nel polimero.

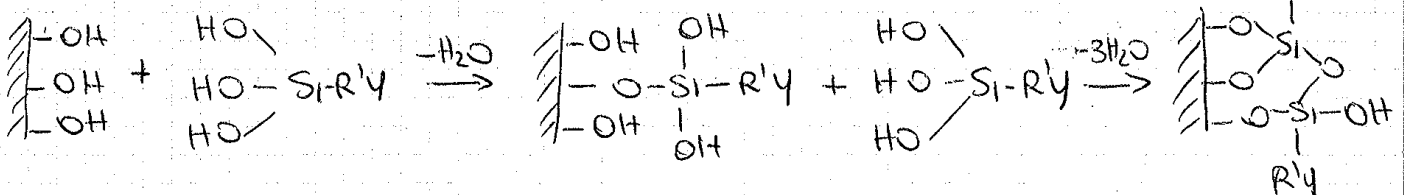
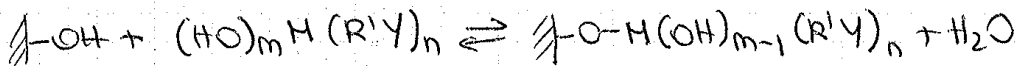
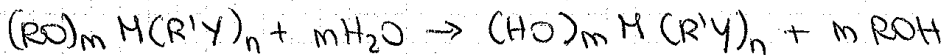
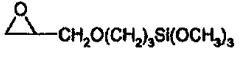
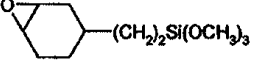


Tabella 9. Promotori di Adesione Rappresentativi

<i>Struttura Chimica</i>	<i>Nome</i>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$	vinil-tris(2-metossietossi)silano
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3-metacrilossipropil-trimetossisilano
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3-stearoilossipropil-trimetossisilano
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	3-amminopropil-trietossisilano
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	N-(2-amminoetil)-3-amminopropil-trimetossisilano
	3-glicidossipropil-trimetossisilano
	8-(3,4-epossicicloesil)etil-trimetossisilano
$\text{HS}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	3-mercaptopropil-trietossisilano
$\text{H}_2\text{NCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	3-ureidopropil-trietossisilano
$\text{OCN}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	3-isocianatopropil-trietossisilano
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3-cloropropil-trimetossisilano
$[(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_3\text{TIOCH}(\text{CH}_3)_2]$	tris(metacril)isopropiltitanato
$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_3\text{TIOCH}(\text{CH}_3)_2$	tris(N-2-amminoetil-2-amminoetil)-isopropiltitanato
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{O} \begin{matrix} \rightarrow \text{CrCl}_2 \\ \text{O}-\text{Cr} \leftarrow \text{OH} \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$	complesso [cromo cloruro-metacrilato]

Effetto trattamento con silani sulle proprietà di un Nylon 6,6 caricato con silicato

Proprietà	Stato del materiale	Polimero non caricato	Caricato con filler non trattato	Caricato con filler trattato
Sforzo rottura a flessione (psi)	Secco	16100	16100	21100
	Umido	10400	10000	13900
Sforzo rottura a trazione	Secco	11500	8700	12200
	Umido	9200	6300	9800
Modulo a flessione	Secco	3.87	6.60	6.39
	Umido	1.67	2.67	3.07

rimuove la sollecitazione. Le macromolecole quindi si riarrangiano e aumenta il numero delle conformazioni, questo è possibile grazie alla presenza dei legami intercatena che impediscono lo scorrimento delle catene. Si recupera quindi sia a livello macroscopico che a livello microscopico.

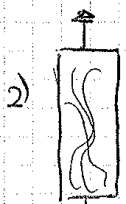
TERMOPLASTICO:



1) Polimero nella posizione a riposo: gomitolo statistico

Le catene non sono organizzate in modo ordinato: polimero amaro
Le catene macromolecolari non sono legate tra di loro

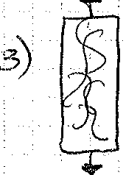
$\Delta S \downarrow$



2) allungare il polimero in una direzione:

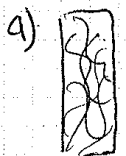
Le catene si staccano dal ~~gomitolo~~ ^{gomitolo} e si ha dunque uno scorrimento delle catene, l'una rispetto all'altra, le catene si dispongono parallelamente.

$\Delta S \uparrow$



3) mantenere uno sforzo costante:

Il moti browniani e la possibilità delle catene di scorrere fanno sì che le catene tendano ognuna ad assumere la conformazione preferita, le catene possono ancora attrarsi tra di loro e l'insieme evolve verso uno stato più disordinato ($\Delta S > 0$)
Ne provino mantiene la sua dimensione allungata e non c'è alcuna forza che riporti le catene e le provino nella posizione iniziale.
L'aumento di disordine è stato ottenuto con il libero movimento delle catene.



4) Rilasciare lo sforzo:

La situazione sia a livello molecolare sia a livello macroscopico non cambia. Il grado di disordine preferito è raggiunto e non c'è alcuna forza che possa riportare le provino alla situazione di partenza.

Dal punto di vista termodinamico: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

- da 1 a 2 l'ordine aumenta e l'entropia diminuisce $\Delta S < 0$

il contributo entalpico è $\Delta H > 0$ in seguito alla dissipazione dell'energia per lo scorrimento viscoso delle catene. Si considera però l'elastomero ideale e si trascura il contributo entalpico $\Delta H = 0$.

Il processo è dunque termodinamicamente favorito

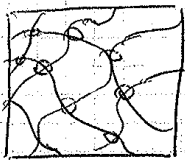
- vi è dissipazione di energia a seguito dello scorrimento viscoso delle catene.

Gli elastomeri acquistano le loro proprietà più utili e caratteristiche solo dopo la reticolazione (vulcanizzazione), procedimento con cui si stabiliscono legami chimici tra le catene macromolecolari in modo da formare una struttura che si può tridimensionale.

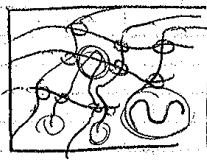
Il modello più semplice è il reticolo ideale in cui si suppone che i segmenti siano tutti di uguale lunghezza e che la rete non abbia difetti. L'unico parametro che caratterizza il reticolo ideale è la densità di reticolazione: $\nu = \rho/M_c$ cioè il numero di moli di segmenti molecolari per unità di volume.

Un reticolo reale differisce da quello ideale per numerose irregolarità nella struttura:

- presenza di estremità di catena
- presenza di concatenamenti tra le catene fissate o no
- presenza di una frazione di sol, cioè specie molecolari non attaccate al reticolo.



ideale



reale

John Gough osservò che:

- la temperatura di una striscia di gomma aumenta se stirata adiabaticamente (come i gas compressi) perché diminuisce l'entropia e c'è un minor numero di conformazioni e quindi le molecole urtano tra di loro perché non c'è spazio e producono calore.

Se lo striscio dovrebbe raffreddarsi, quindi potrei costruire una macchina termica.

- appendendo un peso al termine della striscia di gomma e scaldandola, questa si ritrae e si accorcia.

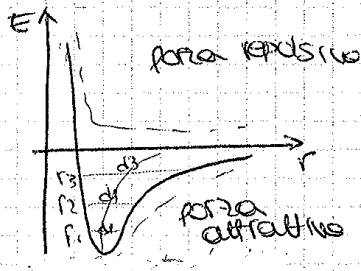
Funziona come se fosse un equilibrio: quando stiro si alza la temperatura e quindi il calore abbandona l'elastico, al contrario se fornisco calore sposto l'equilibrio dalla parte contraria e l'elastico si contrae.

Nei gas si osserva un'espansione del volume.

Questo comportamento è detto effetto Gough-Joule.

L'aumento della temperatura sotto stiro adiabatico è analogo al cambiamento di temperatura di un gas sottile ad un rapido cambiamento di volume e può venire trattato nello stesso modo. Un gas ideale può immagazzinare energia cinetica, e quando si effettua un lavoro di compressione sul gas si genera calore con un aumento di temperatura.

Nei metalli il primo effetto dell'allungamento è un aumento dell'AE causato dalla variazione della distanza di separazione tra gli atomi metallici. Se c'è una deformazione elastica, la striscia ritorna alle sue dimensioni originali una volta che rimosso lo sforzo.



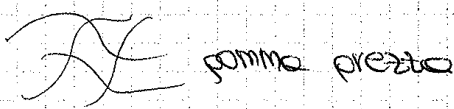
Riscaldando la striscia a forza costante si causa un'espansione dovuta all'incremento delle oscillazioni vicino al minimo.

Nel caso degli elastomeri, il maggior effetto della deformazione è l'allungamento delle catene, che subito riducono la loro entropia.

Alzando la temperatura si alzano i moti caotici delle molecole delle catene che aumentano la tendenza verso lo stato di equilibrio statistico. Quindi ci sarà una diminuzione di lunghezza a forza costante o un incremento della forza a lunghezza costante.

VULCANIZZAZIONE

La vulcanizzazione è il processo di trattamento dell'elastomero che porta alla perdita della plasticità ed acquisizione di proprietà elastomeriche.



Non si mette molto zolfo: voglio una bassa densità di reticolazione ma comunque sufficiente da impedire lo scorrimento tra le molecole.

Lo zolfo si comporta come se fosse un radicale, però invece di legare due catene sui doppi legami, strappa degli idrogeni formando un radicale e poi due radicali vanno a unirsi. lascia quindi nel prodotto finale un elevato numero di doppi legami creando gomme insature che spesso derivano dal polibutadiene.

Siccome la vulcanizzazione consuma solo pochi doppi legami gli altri che rimangono possono formare legami catena-catena rendendo più rigido il composto (degradazione del materiale).

Le gomme insature non possono resistere all'invecchiamento.

Lo zolfo è usato principalmente con gli elastomeri che presentano numerosi gruppi insaturi per esempio nel polisoprene e nel polibutadiene.

