



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1526A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Rinaldi

MATERIA: Scienza dei Materiali parte III. Prof. Spriano

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.**

MATERIALI NON METALLICI

13/05/2014

(POLIMERI - MATERIALI PLASTICI - VETRI - CERAMICI - COMPOSITI)

POLIMERI

NATURA FISICA E CHIMICA DEI POLIMERI

Macromolecole:

catene lineari o ramificate di unità ripetitive

Unità ripetitiva:

E' l'unità chimica minima dalla cui ripetizione la catena polimerica è formata

Monomeri:

I monomeri sono i reagenti da cui si parte per ottenere il polimero; derivano principalmente dal petrolio e dal metano.

Legami all'interno delle catene:

legami forti di natura covalente. *

Legami tra le catene:

- legami deboli (termoplastici-legami di Van der Waals)
- covalenti (resine termoindurenti)
- Ponti S (elastomeri)

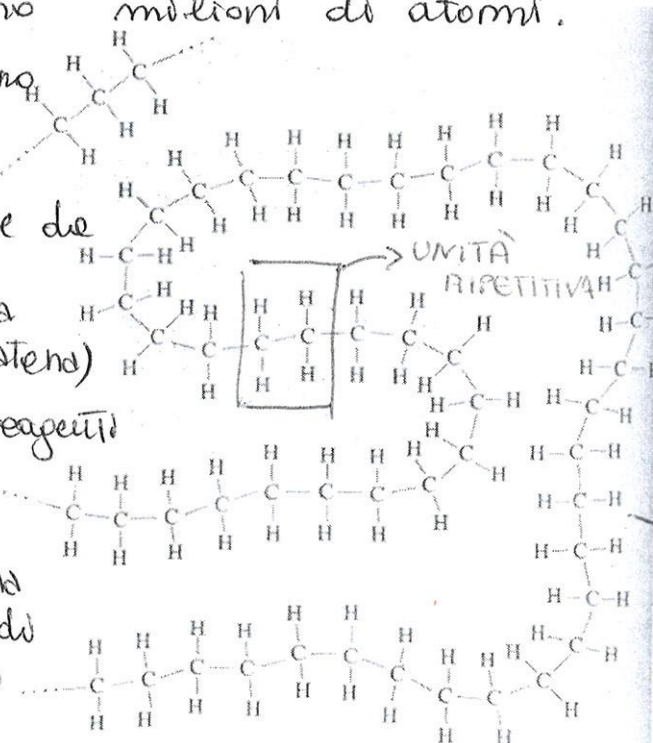
I legami inter molecolari ⇒ influenzano rigidità, viscosità e resistenza meccanica del materiale

I polimeri sono costituiti da macromolecole (molecole con al loro interno legami covalenti di atomi di carbonio che contengono milioni di atomi).

Le catene possono essere lineari o ramificate e sono costituite da unità ripetitive (c'è una simmetria all'interno della catena)

I monomeri sono i reagenti da cui si parte per realizzare i polimeri.

In linea di massima sono gassosi o liquidi e contengono al loro interno l'unità ripetitiva cioè quel blocco la cui propagazione genera il polimero. Derivano principalmente dal petrolio perché sono composti organici.



▲ POLIETILENE (POLIMERO PIÙ SEMPLICE)

FIGURE 2-15 Two-dimensional schematic representation of solid polyethylene.

→ In altri casi le cariche possono essere più tecniche quindi cariche che vanno a migliorare alcune proprietà quali quelle di interesse per i polimeri:

- RESISTENZA TERMICA (aggiungo delle cariche per rendere i polimeri più isolanti).

- STABILITÀ DIMENSIONALE:

I polimeri, in particolare i termoplastici, proprio perché hanno dei legami deboli, dilatano molto così come contraggono molto, quando vengono scaldati.

Alcune volte, questi comportamenti di volume sono troppo marcate, allora posso aggiungere ad esempio un materiale ceramico che abbia una maggiore stabilità dimensionale, quindi dilata di meno.

- RESISTENZA ALL'ABRAZIONE.

Punto debole del polimero, di essere poco duro. Può consumarsi molto per attrito.

Altre volte posso aggiungere non solo delle polveri ma delle FIBRE (corte o lunghe). Entrano allora nell'ambito dei compositi.

Una macchina può essere divisa approssimativamente in 5000 pezzi e di questi 1500 sono realizzati in polimeri

Uso dei materiali polimerici negli autoveicoli:

- in Italia 7% della produzione di materie plastiche nel settore dell'automobilistico
- Numerosissime componenti (1700 su 5000), che si producono.
- 21-13 differenti tipi di polimeri.
- Il contenuto medio di materie plastiche in un'auto europea:
 - 20 chili negli anni 60 (2% del peso)
 - 110-140 chili oggi (11-14% del peso).
 - Abitacolo ⇒ per il 60% di materiale plastico.

Caratteristiche importanti:

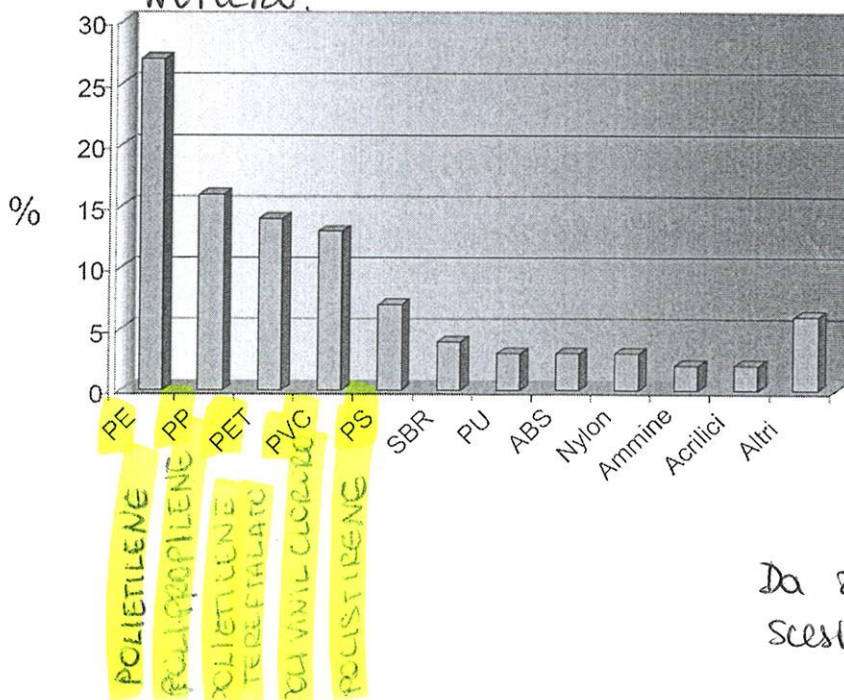
- affidabilità, bassa manutenzione, isolamento, sicurezza.

Se vado a condurre la scelta del polimero per ciascuno di queste 1700 componenti, sulla base dell'ottimizzazione, delle caratteristiche, quindi per quel determinato componente vado a scegliere il polimero con caratteristiche migliori, o vado ad utilizzare una gamma molto ampia di polimeri (fino a 21)

PROBLEMA: Il riciclo, nel momento in cui devo sommare la macchina e cercare di rivelarne la quantità maggiore, ciò diventa difficile. Per questo motivo, recentemente, si è utilizzato un

5 Polimeri coprono il 50% circa

13 POLIMERI CHE VENGONO UTILIZZATI IN MAGGIOR NUMERO.



approccio diverso che è quello di non scegliere per ogni componente il polimero migliore, di scendere a compromessi sulle proprietà e di utilizzare i polimeri che possono essere utilizzati per il numero maggiore di componenti tra questi 1700

Da 21 si è quindi scesi a 13

ALTRO (totale : 45,71 kg)

Fari	PC+SMC
Fanaleria	ABS+PMMA+PP
Rivestimento cavi	PVC
Radiatore	PA
Coperchi ruote	PA
Connettori e spazzole tergcristallo	PBT+PET

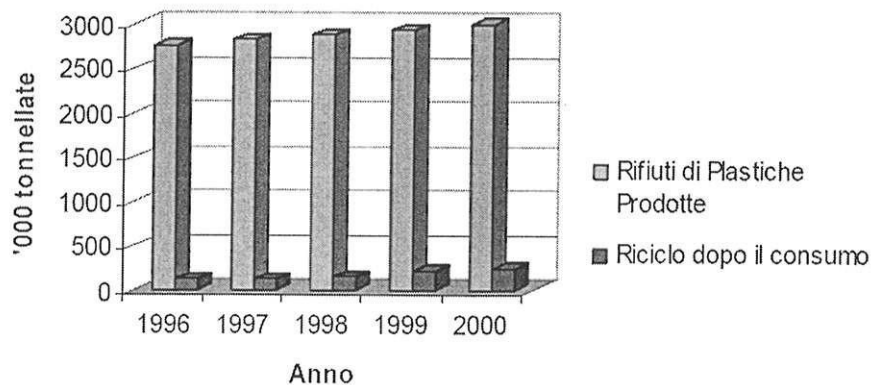
TOTALE
100 kg.

21 polimeri diversi.

Per il futuro si prevede che l'auto conterrà:

- ✓ 160 chili di plastica
- ✓ 13 differenti polimeri.

Riciclo di Plastiche



- Nella fase di progettazione occorre aver presenti molte variabili
 - Il tipo e l'entità delle sollecitazioni meccaniche che i componenti dovranno sopportare (carico continuo, intermittente, accidentale)
 - Le temperature minime e massime di funzionamento
 - L'ambiente in cui dovranno operare (luce, agenti atmosferici, acqua, liquidi vari).

- I requisiti di finitura superficiale richiesti
- Il procedimento di formatura da adottare
- Il costo del materiale, delle operazioni di trasformazione, della prototipazione
- Lo smaltimento a fine vita del componente

CLASSI DI POLIMERI

Polimeri termoplastici

Polimeri termoindurenti

Elastomeri

CLASSI DI POLIMERI

Polimeri termoplastici

Polimeri termoindurenti

Elastomeri

INFLUENZANO LE PROPRIETÀ DEI TERMOPLASTICI.

CARATTERISTICHE DEI TERMOPLASTICI DIPENDONO DA:

- ① ✓ Composizione chimica dell'unità ripetitiva
- ② ✓ numero medio di catene laterali (influenza sulle proprietà meccaniche come resistenza a trazione e durezza)
- ③ ✓ lunghezza media, massa molecolare media (influenza ad esempio il punto di rammollimento e la resistenza meccanica)
- ④ ✓ Grado di cristallinità
- ⑤ ✓ Stereochimica
- ⑥ ✓ Temperatura di Transizione vetrosa !
- ⑦ ✓ Punto di fusione

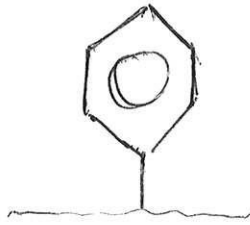
Posso andare a sostituire uno o più di questi idrogeni con tutta una vasta gamma di altri sostituenti.

- Posso ottenere il TEFLON andando a sostituire tutti gli idrogeni con degli atomi di fluoro.

In questo caso l'unità ripetitiva è CF_2

- oppure posso andare a sostituire solo 1 degli idrogeni con un gruppo sostitutivo.

Ad esempio posso sostituire H con un anello aromatico legato alla mia catena.



Otengo allora il polistirene, il cui nome tecnico è POLISTIROLO quando è nella forma schiumosa.

In base al sostituito cambiano moltissimo le proprietà del polimero.

- Otengo il PVC. quando sostituisco un atomo H con Cl.

I polimeri termoplastici sono. per la maggior parte semicristallini, ciò vuol dire che otteniamo delle zone cristalline in cui le macromolecole sono pregiate in maniera ordinata e delle zone amorfe, in cui queste sono messe in maniera disordinata.

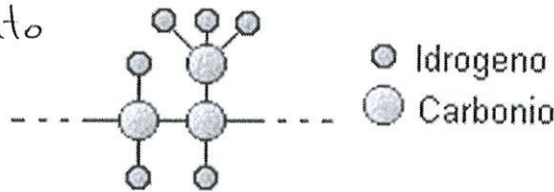
Più ho dei gruppi ingombranti nell'unità ripetitiva più è difficile ottenere questa parte di polimero ordinata.

Polipropilene: PP

- introducendo un gruppo **CH₃** ⇒ maggiore **resistenza meccanica e rigidità**
- polimero ad elevata **cristallinità**
- usato come film per imballaggio, componenti automobilistici, matrice per compositi rinforzate con fibra di vetro, fibra per l'abbigliamento e per tappeti.
- **Migliore resistenza al calore** del polietilene,
- **resistente a solventi, acidi e basi anche ad alta temperatura** (cristallino)

SENDO CRISTALLINO

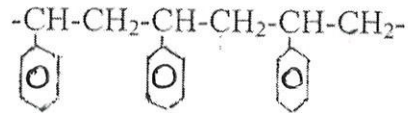
CARATTERIZZATO DALL' AVERE UNA STRUTTURA PARAGONABILE A QUELLA DEL POLIETILENE MA IN CUI UN ATOMO DI H VIENE SOSTITUITO CON UN GRUPPO (CH₃)



più voluminoso

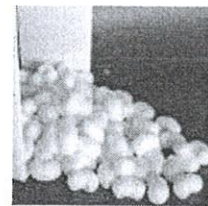
SOSTITUISCO H con un anello aromatico

PS **Polistirene:** → È FACILMENTE SCHIUMABILE



PERDO LA CRISTALLINITÀ

- introducendo un anello di benzene;
- polimero **vetroso, trasparente** AMORFO
- **Carichi di rottura più elevati** del polietilene, ma più fragile, attaccato dal petrolio e da solventi organici (tipico dei termoplastici amorfi).
- Usato per apparecchiature di uso domestico, parti interne di autoveicoli, vetri di sicurezza come "finto vetro" in lenti, quadranti o lastre trasparenti e "case" rigidi.
- Come schiuma usato per imballaggi, isolanti
- Buona **stabilità dimensionale**,
- bassi coefficienti di ritiro nel passaggio da fuso a solido,
- facilità di preparazione a **basso costo**,
- buone proprietà **isolanti**;

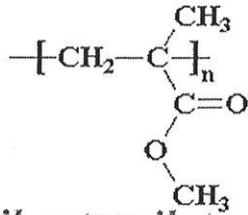


APPLICAZIONI

SILATA E

CONTRAE BENE

Quando si mette una sostanza al suo interno che produce gas durante la produzione del polimero, il gas lascia facilmente delle bolle e ottiene le schiume.



Polimetilmetacrilato (plexiglass):

- CO-O-CH3 + CH3: amorfo
- **Trasparente** *ESSENDO AMORFO*
- **Resistente meccanicamente**, rigido, attaccato da solventi organici, rammollisce in acqua bollente.
- Usato in sostituzione dei vetri (trasmette la luce in modo eccellente)
- Usato **come additivo** dei lubrificanti
- Usato nelle vernici acriliche

Vetri inorganici di elevato spessore => immagini distorte.
 I vetri in PMMA possono essere costruiti fino a 33 cm di spessore, e restano perfettamente trasparenti. (materiale per grandi acquari, le cui vetrate devono essere spesse per sopportare la pressione di migliaia di litri d'acqua.)

PER AMPLIARE IL RANGE DI TEMPERATURA (DEI LUBRIFICANTI NELL'AUTOVEICOLO) IN CUI FUNZIONANO BENE, SI METTONO PARTICELLE DI QUESTO POLIMERO CHE HANNO LA CARATTERISTICA DI FONDERE, E QUINDI DI ESSERE PIÙ SOLIDI O PIÙ LIQUIDI A SECONDA DELLA TEMPERATURA.

Politetrafluoroetilene (Teflon):

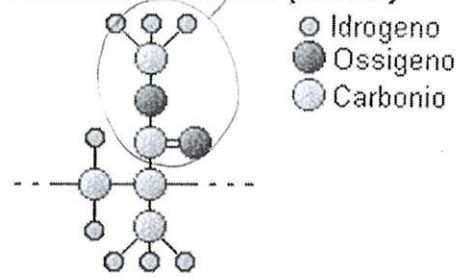
- sostituisce tutti gli atomi di H con F;
- **Altamente cristallino** *VANTAGGIO*
- **Eccellente resistenza al calore** (usato fino a 270 °C) e **inerzia chimica, isolante elettrico, non brucia.**
- Usato in industria chimica (serbatoi anticorrosione, valvole, condotti) e utensili domestici (superfici antiaderenti).

*perché non
 detto al
 gruppo
 ingombrante.*

IL CAMBIAMENTO DI STATO DEL POLIMERO VA AD INFLUIRE SULLA VISCOSITÀ DEL LUBRIFICANTE DATO CHE NE MANTIENE PIÙ COSTANTI LE PROPRIETÀ

GRUPPO MOLTO PIÙ INGOMBRANTE RISPETTO AL SOLO ATOMO DI H.

Polimetilmetacrilato (PMMA)



Politetrafluoroetilene (Teflon)



→ POLIMERO CON LA PIÙ ALTA RESISTENZA AL CALORE.

Tale resistenza al calore è stata sovrastimata. In un uso comune è quello delle padelle antiaderenti che presentano uno strato di teflon.

Ma il teflon nel corso degli anni c'è stata una tendenza, oramai per motivi di costi, a fare le padelle sempre più sottili. (⊛)

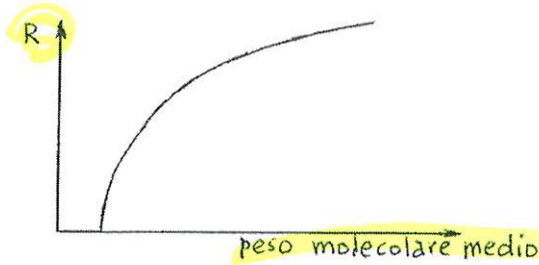
- ① Tanto più è densa il polimero, tanto più alta è la sua cristallinità;
- ② Tanto più è densa tanto più alta è il suo grado di orientamento;
- ③ Tanto più è densa, tanto più è alta la temperatura di fusione.

Le singole viste dei polimeri, non individuiamo quindi un solo polimero, ma una categoria di materiali che hanno la stessa composizione chimica.

Tra a seconda della densità e di quanto hanno lunghe le catene avranno proprietà meccaniche e termiche che possono variare in maniera importante.

RESISTENZA AL CARICO DI ROTTURA DEL POLIMERO.

Nota che il carico di rottura cresce man mano che il peso molecolare medio del polimero cresce, ovvero man mano che le catene che lo compongono sono più lunghe.



Grado di polimerizzazione:

numero di unità ripetitive che compongono una catena:

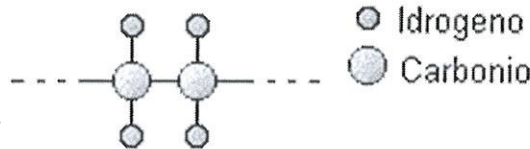
Se vi è un alto grado di polimerizzazione, ne consegue:

- ⇒ alto peso molecolare
- ⇒ alto punto di fusione
- ⇒ elevata resistenza meccanica

Un esempio: il polietilene:

Se la catena del polietilene è fatta di n volte l'unità ripetitiva $-CH_2-CH_2-$

Polietilene (PE)



● Idrogeno
● Carbonio

(CATENA MOLTO CORTA)

Il polietilene non è nemmeno un solido

$n=7$ $MM=200$ MASSA MOLECOLARE
 $T_{ambiente}$: liquido viscoso

$n=14$ $MM=400$ $T_m=62^\circ C$

$n=715$ $MM=10\,000$ $T_m=130^\circ C$

SE AUMENTO LA RIPETIZIONE CAMBIANO LE PROPRIETÀ

↓
TEMPERATURA DI FUSIONE.

PERCHÈ UN POLIMERO PUÒ ESSERE PIÙ O MENO CRISTALLINO.

Il grado di cristallinità dipende dalla struttura molecolare e dalla storia chimica del materiale (a seconda di come viene

lavorato e processato, lo stesso materiale con stessa composizione chimica può

ER ANERE • **Unità ripetitiva corta ed altamente simmetrica** (polietilene, ^{essere più} _{o meno} cristallino) ^{essere più o meno cristallino}
UN MATERIALE
LTAMENTE
LISTALLINO. politetrafluoroetilene): catene facili da allineare ⇒ più elevato grado di cristallinità (80-90%) ⇒ zone cristalline di 50 nm

I CRISTALLI IN UN POLIMERO SONO SEMPRE MOLTO PICCOLE. (DIMENSIONI NANOMETRICHE). QUESTA È UN'ALTRA GROSSA DIFFERENZA RISPETTO AI METALLI.

• **catene ramificate** (polivinilcloruro) ⇒ altamente amorfo (zone cristalline di 2 nm CON PICCOLE FRAZIONI CRISTALLINE.)

Le zone cristalline possono essere **orientate casualmente o direzionali** (applicazione di forze esterne durante la solidificazione)

differenza di indice di rifrazione tra zone amorphe e zone cristalline ⇒ **opacizzazione per cristallizzazione** *

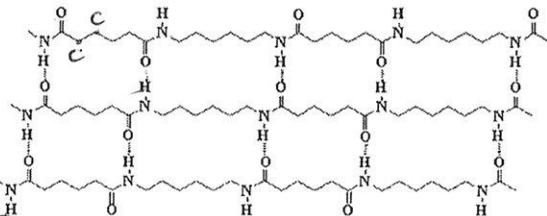
Anche questo determina il grado di cristallinità. ciò non dipende dalla struttura chimica del materiale ma da come è stato processato. In particolare dipende da come è stato solidificato in maniera libera o si è solidificato sotto pressione. In quest'ultimo caso la componente cristallina avrà anche un'orientamento preferenziale, ovvero quello di **Cristallinità e forze intermolecolari** applicazione del calore durante la solidificazione.

Le forze intermolecolari influiscono sulla cristallinità.

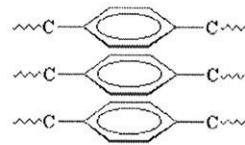
Nylon: I gruppi ammidici polari sono fortemente attratti l'uno dall'altro (legami idrogeno molto forti => forza di coesione all'interno del cristallo)

I gruppi esteri polari agevolano la formazione di cristalli.

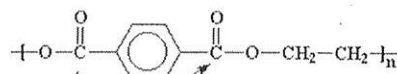
Gli anelli aromatici si raggruppano in pile ordinate rendendo i cristalli ancora più resistenti.



In nylon 6,6, the carbonyl oxygens and amide hydrogens can hydrogen bond with each other. This allows the chains to line up in an orderly fashion to form fibers.



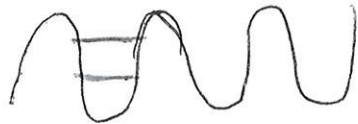
The phenyl rings in poly(ethylene terephthalate) stack in an orderly fashion to form strong crystals.



The polar ester groups in this poly(ethylene terephthalate) hold the polyester into strong crystals.

Quindi le forze intermolecolari che tengono insieme una macromolecola con l'altra, sono forze particolarmente elevate.

↓ ciò fa sì che il Nylon sia una fibra **molto resistente** dal punto di vista meccanico e fa anche sì che sia **cristallino**, perché quando faccio la mia solita disposizione regolare delle catene i 2 bracci si



attraggono e si uniscono tra di loro perché tendono a reagire nel senso di formare un legame di VAN DER WAALS forte.

Ho delle forze che attraggono le catene tra di loro e spingono alla formazione di grandi frazioni cristalline.

Altro materiale che ha questo tipo di comportamento è il **PET**. Questo ha degli anelli aromatici, ma non bisogna confonderlo col polistirene

Qui l'anello aromatico non è messo come sostituito sulla catena attaccato ad un carbonio ma è messo all'interno della catena ⇒ Gli anelli aromatici facilmente si attraggono fra di loro e tendono a distribuirsi in file uno sopra l'altro.

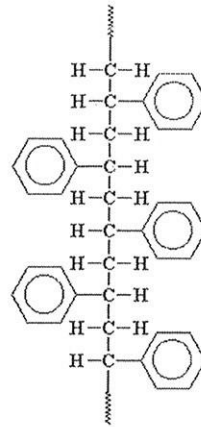
Il PET ha delle buone proprietà meccaniche e un'elevata cristallinità perché ha una chimica che favorisce la disposizione ordinata con queste file di anelli aromatici uno sull'altro delle macromolecole.

Come si fa per il polipropilene si può fare per il polistirene. È difficile avere il isotattico perché mettere i gruppi aromatici tutti da un lato è più complicato.

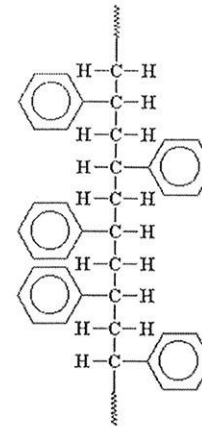
IN MANIERA Il polistirene **sindiotattico** è molto ordinato, **TERNATA** con i gruppi fenilici disposti in modo alternato sulla catena. Può formare facilmente blocchi di cristalli.

Il polistirene **atattico** non presenta quest'ordine. I gruppi fenilici si trovano su qualsiasi lato della catena, senza un ordine preciso, e non possono formare blocchi. Il polistirene atattico è amorfo.

Altri polimeri atattici come il polivinilcloruro sono anch'essi amorfi.



syndiotactic polystyrene



atactic polystyrene

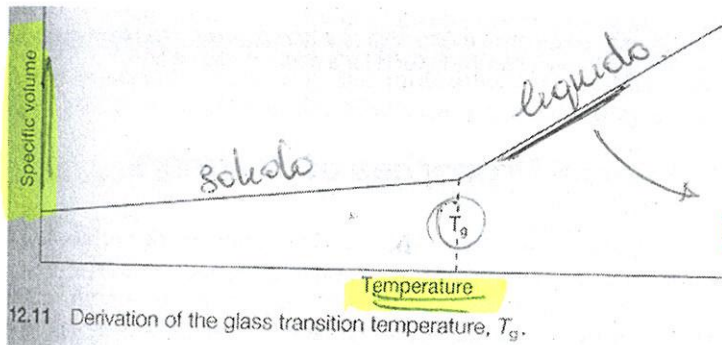
POLISTIRENE COMUNE
-MENO CRISTALLINO PER LA PRESENZA DE GRUPPI IN MANIERA CASUALE.

Syndiotactic polystyrene has a regular structure, so it can pack into crystal structures. The irregular atactic polystyrene can't.

Il polistirene sindiotattico è CRISTALLINO e fonde a 270°C.

TEMPERATURA DI FUSIONE ELEVATA. ←
una delle temperature più alte per un polimero.

⑥ IMP ✓ Temperatura di Transizione vetrosa ARGOMENTO MOLTO IMPORTANTE



SI INDICA CON T_g
sta per "glass" vetro.

scaldando aumenta il volume del materiale

Definizione di T_g per i polimeri:

Temperatura a cui non sono più presenti legami di van der Waals fra catene perché le vibrazioni termiche sono sufficienti a romperli.

Riguarda la componente amorfa del materiale.

Temperature "relativamente" alta.

Ogni polimero ha una temperatura caratteristica sufficientemente alta per avere una vibrazione degli atomi, tale per cui i legami di van der Waals non sono, sono rotti.

del materiale. → si dilata secondo il coeff. di dilatazione termica del materiale.

Poi un acciaio si avvicina ad una certa temperatura che questo dilata improvvisamente tantissimo e cambia il suo coefficiente di dilatazione termica. perché?

Non avendo più legami che legano le macromolecole le une alle altre, si espande molto liberamente.

PERCHÉ UN POLIMERO SI DEFORMA PLASTICAMENTE IN MANIERA IRREVERSIBILE?

NEI POLIMERI LA DEFORMAZIONE PLASTICA NON È DOVUTA AL MOTO DELLE DISLOCAZIONI MA AL MOVIMENTO DELLE MACROMOLECOLE IN MODO DA ASSECONDARE IL CARICO APPLICATO

- **Temperatura superiore a T_g :** se allungiamo nella direzione del carico, se tiro un polimero, le catene polimeriche si possono muovere facilmente.

IL MATERIALE DIVENTA PIÙ LUNGO NELLA DIREZIONE DI APPLICAZIONE DEL CARICO. Quindi quando prendete un pezzo di polimero e lo piegate, le molecole si muovono per trovare altre configurazioni, per diminuire la sollecitazione.

- **Temperatura al di sotto di T_g :**

le catene polimeriche non sono in grado di spostarsi per trovare altre configurazioni, per diminuire la sollecitazione alla quale sono state sottoposte. Due casi possibili:

(A) le catene sono abbastanza forti per resistere alla forza che viene applicata, ed il campione non si piega plasticamente;

(B) la forza applicata è troppo elevata perché le catene polimeriche, immobili, possano resistere, non potendosi muovere per diminuire la sollecitazione, il campione di polimero si rompe in modo fragile. → perché uno dei due materiali (il fragile) a T_{amb} è sotto T_g e l'altro, a T_{amb} è sopra T_g .

↓
COMPORTAMENTI OPPOSTI.

Se il polimero è:

- **Al di sotto di T_g :**

il polimero è fragile e duro ⇒ comportamento vetroso si rompe senza deformazione plastica

- **Al di sopra di T_g :**

il polimero è nello stato gommoso (MA NON È UNA GOMMA! Perché ha elevata deformazione plastica, non elastica) → stampabile e lavorabile.

Presenza di deboli legami di van der Waals ⇒ abbassamento di T_g

Presenza di gruppi ingombranti nel monomero o di catene ramificate ⇒ innalzamento di T_g

TEMPERATURA T_g NEI VARI POLIMERI

Polietilene:

$T_g = -90^\circ\text{C}$

Polistirene:

$T_g = 100^\circ\text{C}$

PVC:

$T_g = 87^\circ\text{C}$

GU Diamo LA FORMA E LO STAMPAMO A CARICHI MOLTO BASSI. A T_{amb} è al di sopra di T_g .

COMPORTAMENTO DURO E VETROSO A T_{amb} .

- Per agire sulle proprietà meccaniche di un materiale polimerico

bisogna in alcuni casi spostare T_g agendo sulla composizione

- chimica del polimero (gruppi sostituenti diversi) o aggiungendo

- plastificanti

T_{amb} è al sotto di T_g .

Legami di V. d. W. sono fortissimi a T_{amb} . Ha un comportamento vetroso. i legami di V. d. W. si rompono a rimpicciolire a 100°C .

Il materiale descritto nella pagina precedente hanno temperature di transizione vetroea così diverse perché più sono eterogenee tendenti a dare legami di v.d.w. deboli, più T_g sarà basso.

Esempio: polietilene $-CH_2 - CH_2 - CH_2$

- Non ho atomi elettronegativi, elettropositivi che possano creare forti legami di Van Der Waals.
- Non ho anelli aromatici che si attraggono.
- Ho quindi legami di Van Der Waals deboli che si rompono a bassissima temperatura.

Ma invece tanto più ho gruppi ingombranti nel monomero (POLISTIRENE) o tanto più ho catene RAMIFICATE (PVC) tanto più mi aspetto una T_g alta.

OSSERVAZIONI IMPORTANTI

Il polietilene è molto interessante perché non avendo legami di Van der Waals a Tamb lo stampo creando forme complesse a bassi carichi con delle presse che costano poco.

Però come lo lavoro facilmente anche in esercizio questo si deforma plasticamente quando viene caricato.

↳ conclusione:

Interessante da lavorare ma le prestazioni in esercizio sono scarse.

I plastificanti essendo liquidi hanno una tensione di vapore e sentono l'odore del lubrificante che evapora.

Posso capire che il cruscotto si spacchi perché quando col passare del tempo tutto il lubrificante evapora, quello diventa un materiale a T_g molto alta. senza lubrificante, duro ma fragile.
Da cosa deriva "l'odore di macchina nuova?"

Quell'odore è il plastificante che evapora dalle parti in plastica all'interno dell'auto. E' infatti un liquido altamente volatile.

Dopo tanti anni, se ne è evaporato molto, il cruscotto non sarà più plastificato.

La T_g dei polimeri del vostro cruscotto crescerà al di sopra della temperatura ambiente ed il cruscotto diventerà fragile e si romperà.

⑦

✓ Punto di fusione

NON CONFONDERE LA T di fusione E LA T_g .

I solidi semicristallini:

Alla fusione si ha prima fusione dei cristalli più piccoli e densi i difetti, poi MAN MANO che la temperatura aumenta poi fusione delle zone cristalline di dimensioni maggiori (T di fusione del polimero)

→ vuol dire a più basse temperature

La transizione vetrosa riguarda principalmente la componente amorfa del materiale. Viceversa la componente cristallina rimane invariata finché non arriva alla temperatura di fusione che è una temperatura più alta di T_g ed è legata alle componenti cristalline di un polimero.

• Per il caso di fusione in termismi molto diversi da quella che è la fusione di un metallo, il quale ha solo una temperatura di fusione a qualunque dimensione del cristallo.

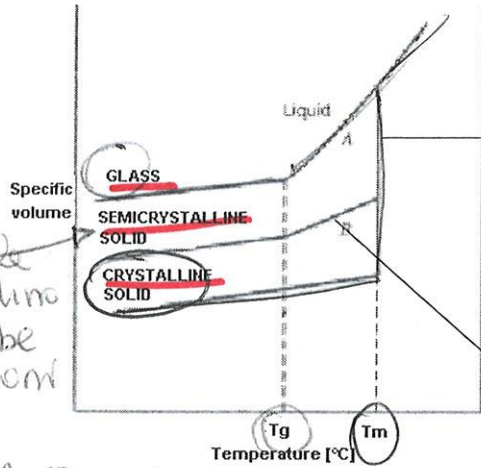
• In un metallo abbiamo una temp. di fusione o un intervallo di temperature in cui coesistono liquido e solido finché non si arriva allo fusione completa.

• Qui invece ho un range di temperature di fusione che non riguarda un range di temperature in cui coesistono solido e liquido ma è un range di temperature in cui il materiale progressivamente fonde, nel senso che diventa un liquido sempre meno viscoso fino ad avere il comportamento di un liquido.

Nei metalli non ho la componente amorfa, quindi \rightarrow NO T_g .

Se il materiale è semicristallino, a temperatura più bassa si sarà manifestata prima la T_g che riguarda la componente amorfa del polimero.

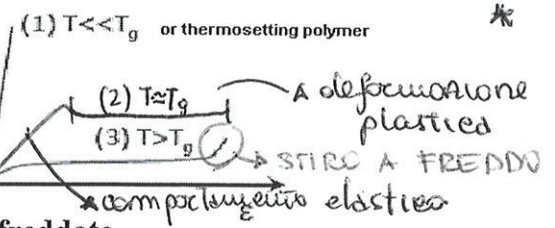
CONFRONTI E COMPORTAMENTI



La curva reale è più smussata in corrispondenza della fusione (vedi slide precedente)

Liquido sottoraffreddato

TEST MECCANICI

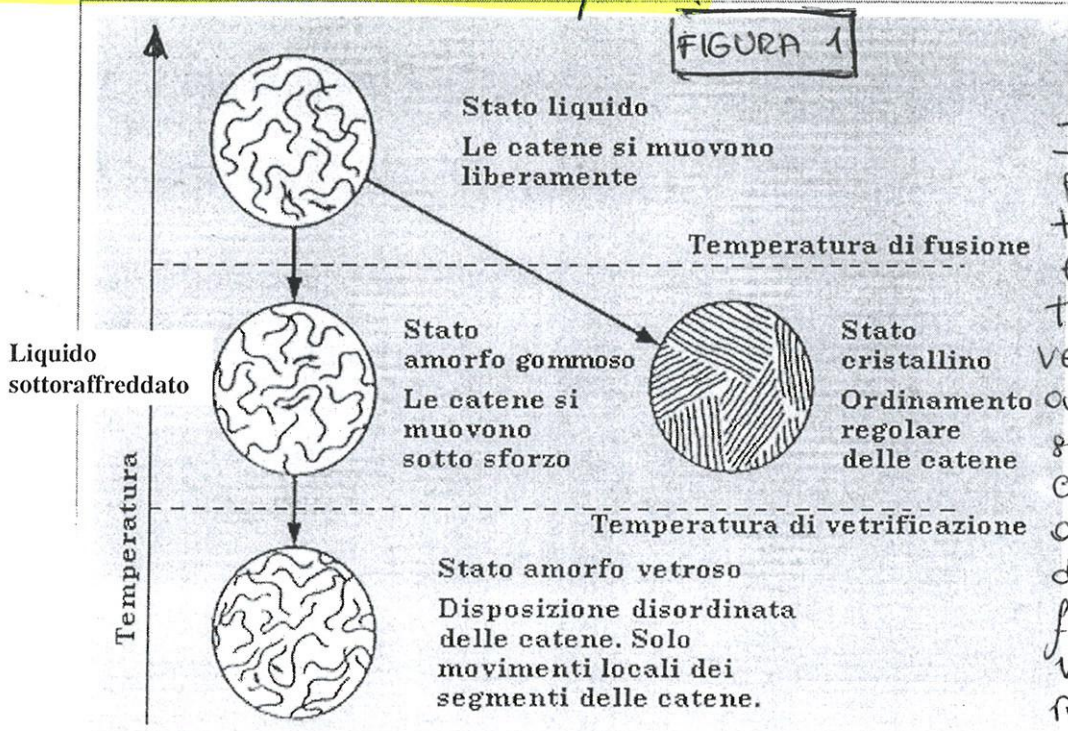


materiali cristallino e amorfo e transizioni simili.

VETROSA E AUMENTO DI VOLUME QUANDO FONDE LA PARTE CRISTALLINA.

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

Im solido cristallino (METALLO, CERAMICO) 100% ha una retta la cui pendenza dipende dal coeff. di dilatazione termica del materiale; Ha una temperatura di fusione (T_m) a cui improvvisamente aumenta di volume fino a raggiungere la fase di dilatazione del liquido.



Imvece un polimero che è tutto amorfo la dilatazione termica del vetro. Quando arriva a T_g si ha un cambiamento di pendenza dovuto al fatto che si vanno a rompere i

legami di V.d.W. dal punto T_g in poi, diventa elastico come un liquido e continua a dilatare come fa un liquido.

SPIEGAZIONE FIGURA 1

- Se sono sopra la temperatura di fusione di un polimero semicristallino, mi aspetto di essere nello stato liquido da tutti i punti di vista, sia ~~dal punto di vista~~ chimico che fisico e le catene si possono muovere liberamente perché non hanno nessun tipo di legame le une con le altre
- Quando scendo al di sotto della temperatura di fusione posso avere due comportamenti che all'interno del materiale possono coinvolgere punti diversi.

→ UNA PARTE DI MATERIALE CRISTALLIZZA e dà origine a una componente cristallina

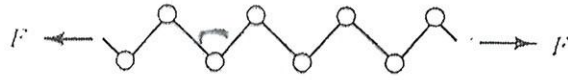
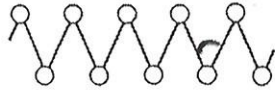
↘ UNA PARTE VA IN UNO STATO AMORFO GOMMOSO
perché è sotto la temperatura di fusione ma sopra T_g .

↓ STATO IN CUI SI HA DAL PUNTO DI VISTA FISICO UN SOLIDO MA DAL PUNTO DI VISTA CHIMICO E MECCANICO È UN LIQUIDO perché le catene possono scorrere liberamente perché non sono legate da legami di VAN DER WAALS.

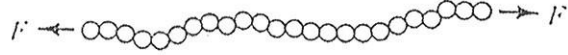
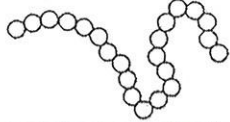
- Scendendo sotto la temperatura di retrificazione allora i legami di V.d.W. si formano, tutte le macromolecole sono legate fra di loro da legami di V.d.W. che le bloccano nelle loro posizioni e quindi avrà il comportamento rigido e non deformabile del polimero

A seconda del grado di cristallinità del materiale posso avere i diversi casi descritti con diverse percentuali

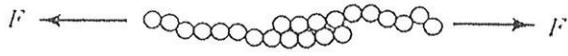
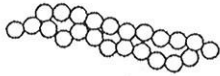
COSA SUCCEDDE QUANDO CARICO IL MATERIALE.



stiramento delle catene → deformazione elastica



distensione delle catene → def viscoelastica o plastica



scorrimento delle catene → deformazione plastica (stiro a freddo)

La deformazione plastica è legata al 3° tipo di Meccanismo.

Polimeri vetrosi (polistirene):

➤ comportamento fragile ⇒ la frattura insorge in campo elastico. Non ho deformazione plastica
Materia che vengono testati al di sotto di T_g

Il polistirene

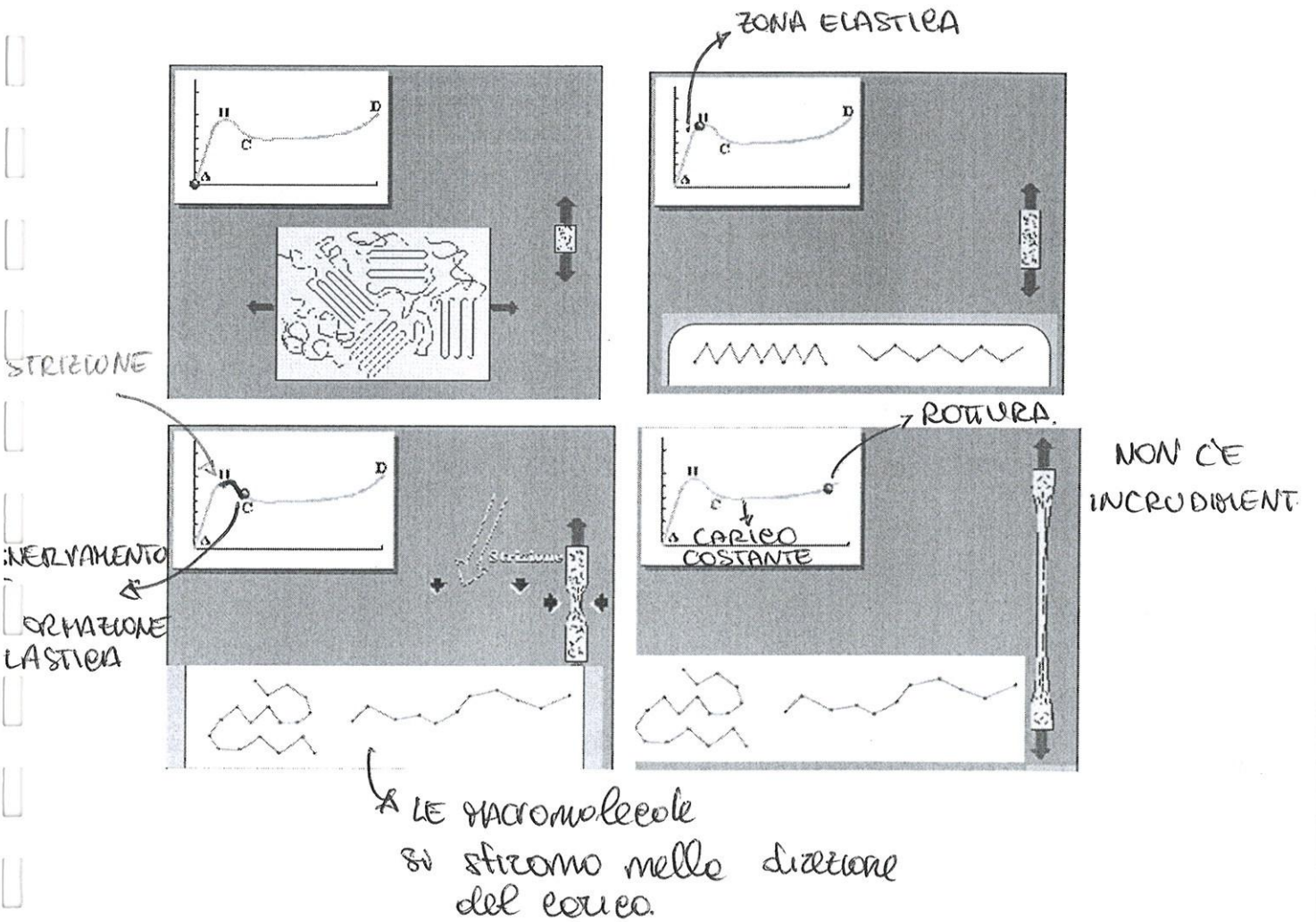
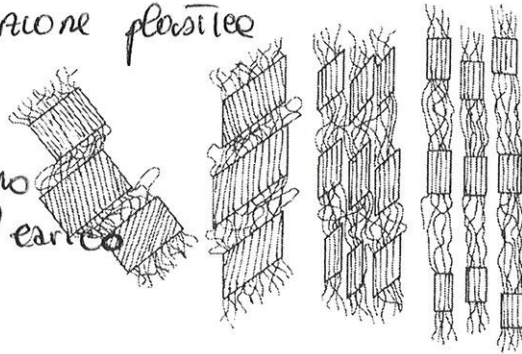
- ✓ poco flessibile,
- ✓ comportamento fragile. ANELLO AROMATICO
- ✓ Presenza di un anello fenilico nel monomero ⇒ ingombro sterico e impossibilità di rotazione all'interno della catena polimerica ⇒ rigidità e fragilità
- ✓ Modulo di Young: 3-4 GPa (PIUTTOSTO ELEVATI)
- ✓ allungamento a rottura: 1-2.5% (BASSISSIMO)
- ✓ Per avere maggiore resilienza ⇒ copolimerizzazione con polibutadiene o con aggiunta di particelle di gomma.

Materiali termoplastici duttili (ABS): +

Oltre lo snervamento insorge la deformazione plastica perché sono sopra T_g .
 Ho scorrimiento delle macromolecole e una sull'altre.
 comportamento viscoplastico \Rightarrow la strizione si propaga a tutto il provino
 \Rightarrow deformazione plastica molto consistente a carico costante.

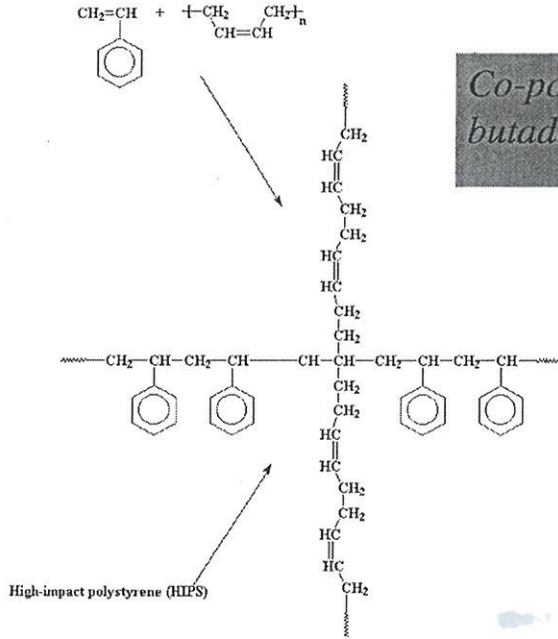
Nelle zone cristalline allineamento delle catene nella direzione del carico
 \Rightarrow aumento della cristallinità del materiale nel corso della prova \Rightarrow si osserva un cambiamento di colore (imbiancamento)

Durante la deformazione plastica le macromolecole si srotolano e i cristalli si orientano nella direzione del carico



STRUTTURA CHIMICA

Il butadiene conferisce al polimero una resilienza che il polistirene normale non ha. Lo rende non così fragile, capace di sopportare, senza rompersi, un urto maggiore rispetto al normale polistirene. Questo nuovo materiale viene chiamato polistirene antiurto,



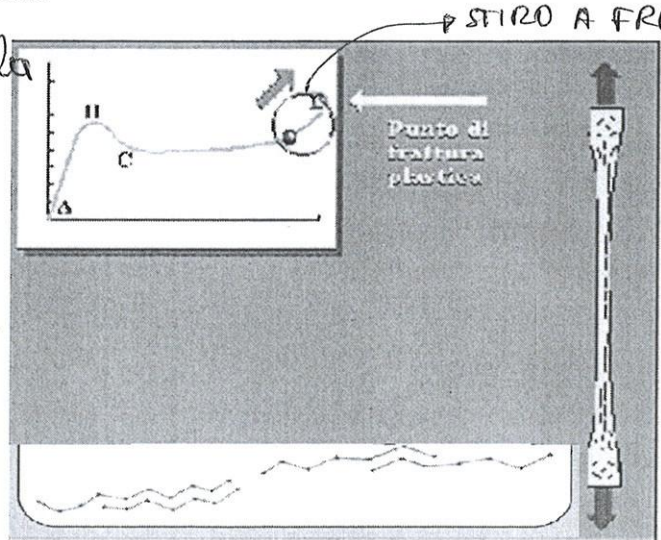
Co-polimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS)

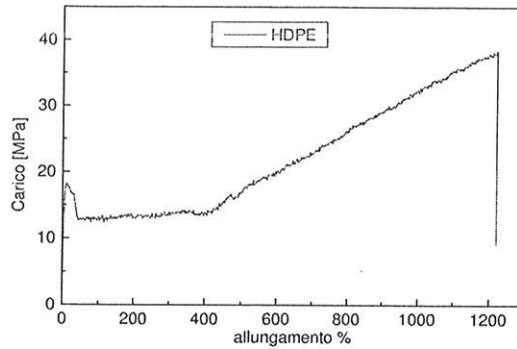
Più metto BUTADIENE ALL'INTERNO dell'ABS meno fragile sarà il materiale.

Polimeri con stiro a freddo (polietilene):

Alle fasi prima descritte si aggiunge un ultimo step con progressivo innalzamento del carico \Rightarrow scivolamento relativo delle catene polimeriche \Rightarrow le catene si trovano sempre più vicine \Rightarrow forze di Van der Waals e ponti idrogeno più forti \Rightarrow fenomeno alla base della produzione di fibre sintetiche.

sono polimeri che alla temperatura di test sono molto al di sopra della loro temperatura di transizione vetrosa





Il polietilene ad alta densità (HDPE)

- ✓ Resistenza meccanica sufficiente per molte applicazioni (10-40 MPa),
- ✓ buona flessibilità e tenacità in un intervallo ampio di temperatura,
- ✓ Modulo di Young: 0.4-1 GPa
- ✓ elevata duttilità con esteso stiro a freddo
- ✓ può raggiungere deformazioni superiori al 1000%.

PLASTICHE

SATO PER I
GUBBONI
ITÌ PROIETTILI.

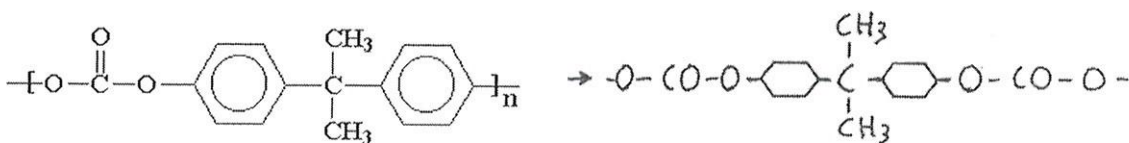
MATERIALE FUNZIONALE E STRUTTURALE.

ALTRO POLIMERO CON QUESTO COMPORTAMENTO, MOLTO UTILIZZATO.

Policarbonato: plastica strutturale: polimero dalle proprietà meccaniche molto interessanti da poter essere utilizzato come materiale strutturale.

- ✓ elevata resistenza meccanica (60 MPa),
- ✓ resistenza all'impatto ⇒ presenza nella catena polimerica del gruppo carbonato
- ✓ resistenza al creep, (COMPORTAMENTO VISCOPLASTICO)
- ✓ buona stabilità dimensionale
- ✓ rigidità accettabile ⇒ ingombro sterico degli anelli aromatici
- ✓ Utilizzato per "scudi" di sicurezza, componenti per aeronautica, camme ed ingranaggi, parti esterne di computer e terminali, cruscotti per autoveicoli.

• PUÒ ESSERE USATO ANCHE A temperature > T_{amb}.



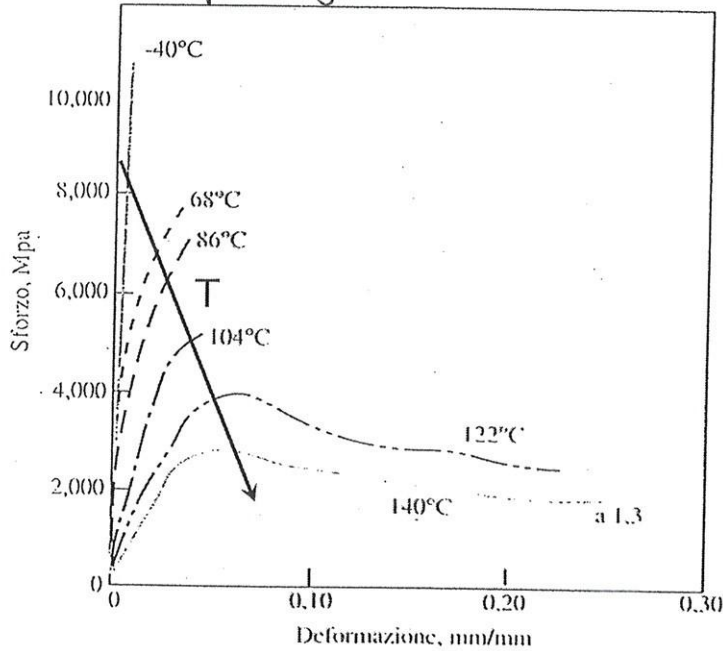
HO DEGLI ANELLI AROMATICI QUINDI FORTI LEGAMI DI V.D.W., ELEVATA CRISTALLINITÀ ED ESSENDO CI ATOMI DI OSSIGENO HO ELEMENTI ELETTRONEGATIVI CHE INFLUENZANO I LEGAMI BENEFICIANDO

le proprietà di questo polimero cambiano quando lo vado a sollecitare meccanicamente a diversa temperatura.

Nota come uno stesso polimero può essere fragile quando si trova a bassa temperatura e può diventare plastico quando invece la temperatura si alza sopra T_g .

Effetto della T_g

PLEXIGLASS.
(PMMA)
($T_g \sim 105$
 $^{\circ}C$)



Altre caratteristiche meccaniche:

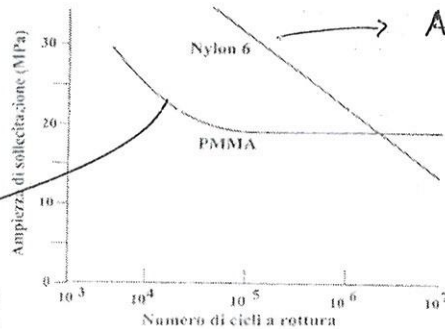
Resilienza: I CARICHI SONO PIÙ BASSI.

l'energia di frattura è più elevata di quella dei vetri inorganici anche per i polimeri fragili: si formano regioni distorte localizzate, allineamento delle catene \Rightarrow fenomeni di assorbimento di energia

Fatica:

Anche i polimeri soffrono di rottura per fatica.

Ci sono polimeri con limite di fatica definito altri con un andamento non asintotico.



LIMITE DI FATICA DEFINITO.

Assomiglia all'alluminio. Hanno una curva di fatica che non presenta un limite definito.

Tanto più basso è il carico tanto più lunga sarà la vita di quel pezzo sia prima o poi, se sottoposto a fatica avrà una frattura

Quando si dimensiona il pezzo in maniera che il carico applicato sia sotto tale soglia, posso aspettarmi una vita infinita del materiale anche se sottoposto a cicli.

20/05/2014

CLASSI DI POLIMERI

Polimeri termoplastici

Polimeri termoindurenti

Elastomeri

sono polimeri RETICOLATI: vuol dire che invece di avere solo legami di V.D.W tra una catena molecolare e l'altra hanno anche legami covalenti.

VENGONO ANCHE CHIAMATE RESINE

Polimeri reticolati:

più DIFFICILI DA LAVORARE RISPETTO A TERMOPLASTICI

- ✓ costituiscono la classe dei termoindurenti (resine)
- ✓ i legami fra catene sono covalenti ⇒ una sola macromolecola infinitamente grande a struttura tridimensionale,
- ✓ Utilizzati come matrici per compositi, adesivi, vernici, sigillanti

DIFFERENZA TRA TERMOINDURENTE E TERMOPLASTICO.

PARTE AIUTATA
DI UN
TERMOPLASTICO

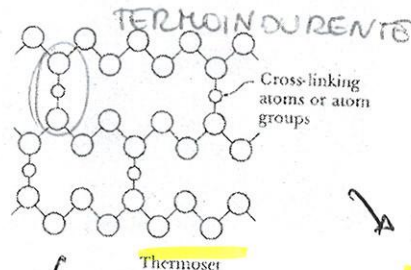
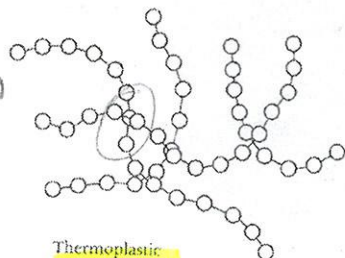


FIGURE 1-4 Polymerization occurs when small molecules combine to produce large molecules, or polymers. The polymer molecules can have a chainlike structure (thermoplastics) or can form three-dimensional networks (thermosets).

no legami covalenti - covalenti
tra una macromolecola e l'altra

presenza di legami covalenti a ponte tra una macromolecola e l'altra.

può ESSERE considerata un'unica macromolecola

MOLTO UTILIZZATO per imbottiture.
2 VOLTE IL GRUPPO ISOCIANATO
CON. (O=C=N)

POLIURETANI - PU

SONO MOLTO TOSSICI.

composto organico
caratterizzato dal fatto di
avere 2 o più gruppi OH.

Ottenuti per reazione tra diisocianati e polioli.
 $HO-CH_2-CH_2-OH + O=C=N-R-N=C=O$

Possono essere termoplastici o termoindurenti a seconda che si parta da
monomeri bifunzionali o polifunzionali.

2 GRUPPI O-H → BIFUNZIONALI.
POLIOLI → POLIFUNZIONALI.

Esistono diverse composizioni in funzione dell'applicazione finale. (DELLA CATENA R)

Utilizzati nella fabbricazione di finte pelli, suole e tacchi da scarpe, film per
isolamento elettrico, articoli per lo sport, per uso tecnico, come adesivi e nel
settore medicale.

Nell'autoveicolo usati per imbottiture o per adesivi.

R indica una catena di atomi di carbonio.

caratterizzato dalla
presenza del doppio legame
che in fase di polimerizzat
ione si rompe

RESINE ACRILICHE

Sono derivate dalla polimerizzazione dell'acido acrilico $CH_2=CH-COOH$

Alla base di materiali filmogeni (vernici) per autoveicolo

GRUPPO CARBOSSILICO

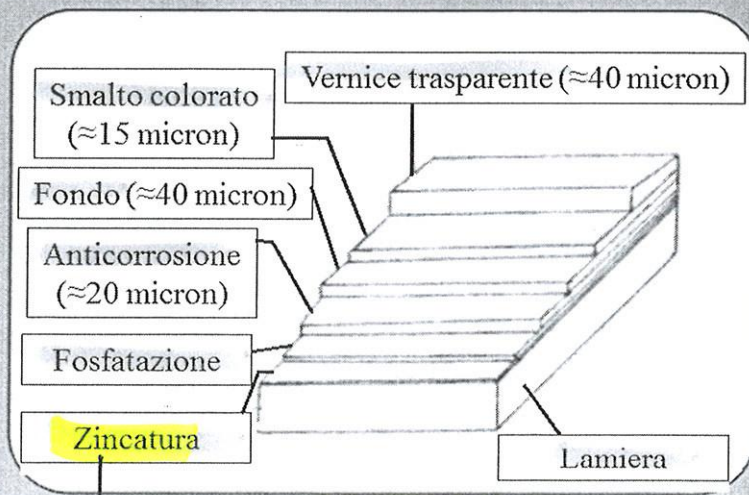
VERNICI PIÙ UTILIZZATE NEL SETTORE AUTOMOBILISTICO.

► I leganti filmogeni più comuni sono:

- (1) ● Le resine poliestere (da glicoli e acidi bicarbossilici)
 - (2) ● Leganti acrilici termoplastici, costituiti da copolimeri di metacrilati e acrilati che conferiscono brillantezza e resistenza all'invecchiamento
 - (3) ● Leganti acrilici termoindurenti, adatti alla reticolazione, che originano film brillanti e duri, resistenti alle alte temperature e all'attacco di agenti chimici
- Leganti poliuretanicici ottenuti mescolando, al momento dell'uso, diisocianati ($-N=C=O$) con composti contenenti gruppi $-OH$; $-NH_2$; $-COOH$; si ottengono film tenaci, flessibili, stabili alla luce, brillanti, chimicamente resistenti.

Esempio di come la vernice sia la sovrapposizione di molti strati.

► Un esempio particolarmente complesso è quello della verniciatura delle auto che è schematicamente mostrato nella figura.



per la resistenza alla corrosione

- ▶ Si spruzzano le resine diluite in solventi organici o in acqua fino a raggiungere uno spessore di $35 \div 40 \mu\text{m}$ e poi si esegue una cottura per circa $30'$ a $140 \div 160^\circ\text{C}$. PER RETICOLARE (TRATTAMENTO TERMICO)
- ▶ Si procede all'applicazione dello smalto che fornisce l'aspetto finale (colore, metallizzazione) e garantisce resistenza agli agenti atmosferici; lo smalto ha come base una resina poliesteri diluita in solvente organico oppure è una vernice all'acqua.

Smalto colorato
(≈ 15 micron)

- ▶ Si apporta, in due passate di spruzzatura, uno strato di circa $15 \mu\text{m}$ e poi un ulteriore strato di circa $40 \mu\text{m}$ di vernice trasparente a base di resina acrilica o poliuretana sciolta in solvente, oppure di vernici in polvere o solubili in acqua. Segue una cottura finale a $130 \div 140^\circ\text{C}$ per $20 \div 30$ minuti.

Vernice trasparente (≈ 40 micron)

SONO MONOCOMPONENTI PERCHÉ IO HO SEMPLICEMENTE LA MIA POLVERE DI POLIMERI SCOLTA IN UN SOLVENTE, UNA VOLTA CHE FACCIO EVAPORARE IL SOLVENTE MI RESTANO SOLO LE CATENE POLIMERICHE E L'ADESIVO È FATTO.

➤ Gli adesivi sono sostanze polimeriche e sono classificabili in: ➤ MENO PRESTAZIONALI DEI TERMOINDURENTI,

- Termoplastici; c'è un solo componente che indurisce per evaporazione del solvente o per risolidificazione, dopo essere stato applicato allo stato fuso; oppure, nel caso di film autoadesivi, esplica la sua azione per semplice pressione

➤ Un problema importante nell'impiego degli adesivi nelle produzioni di serie è il tempo relativamente lungo richiesto per il consolidamento del giunto. Di qui il ricorso ad adesivi fusi che si applicano a caldo, induriscono per raffreddamento, rendendo rapidamente movimentabili i componenti, e poi completano la polimerizzazione in un secondo tempo.

NON RETICOLANO per l'azione di un catalizzatore ma per azione termica.

Adesivi termoindurenti monocomponenti

- Un solo componente indurisce per riscaldamento a 200°C in forni tradizionali, o a induzione, o ad alte frequenze, o a microonde; oppure indurisce per assorbimento di umidità atmosferica. Sono i più usati e impiegano resine acriliche, viniliche, poliuretatiche, epossidiche, siliconiche.

Adesivi termoindurenti bicomponenti

PIÙ TIPICI

- L'indurimento avviene all'atto della miscelazione a caldo di un polimero e di un catalizzatore.

HO 2 COMPONENTI

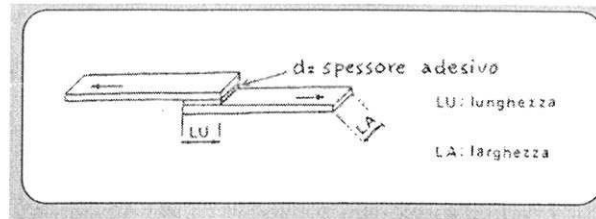
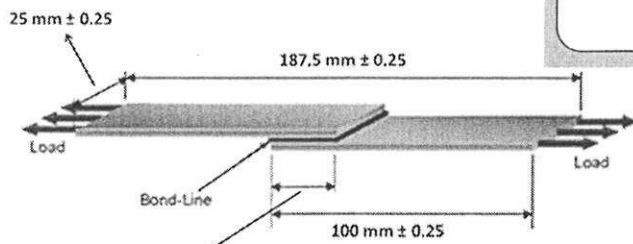
- (1) POLVERE DI POLIMERO SCOLTA IN UN OPPORTUNO SOLVENTE
- (2) CATALIZZATORE CHE RENDE POSSIBILE LA RETICOLAZIONE.

Nella figura osservo come può cambiare l'adesione fra un adesivo e una superficie

Non è vero che l'adesivo sta in acqua, la sua resistenza scende, però tanto più la superficie era stata trattata, tanto meno scende.

TESTI MECCANICI PER VALUTARE LA BONTÀ O MENO DI UN ADESIVO.

Metodi di prova



METODO PIÙ COMUNE
 Single lap shear (ASTM D1002)
 Il test più comune e più semplice.

PROVA DI TAGLIO
 SOLLECITO A TRAZIONE

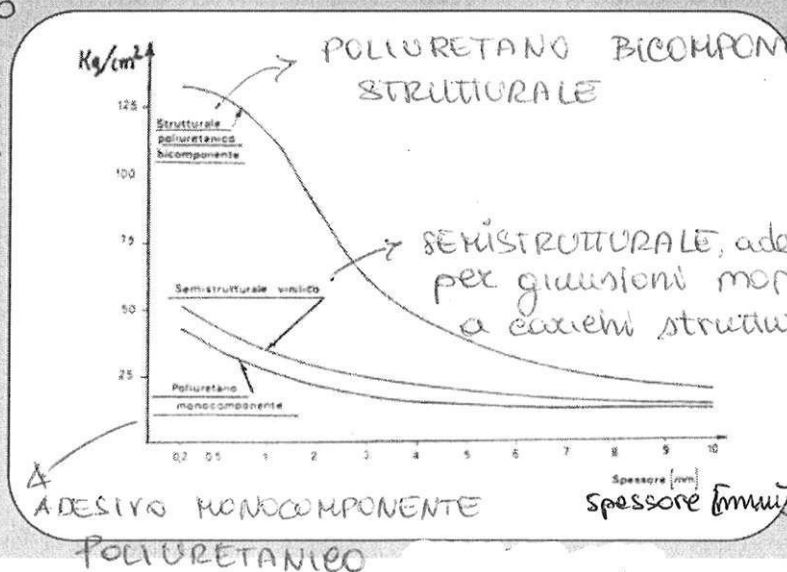
Bisogna tener conto di

- Velocità di deformazione
- Sovrapposizione
- Materiali
- Adesivo

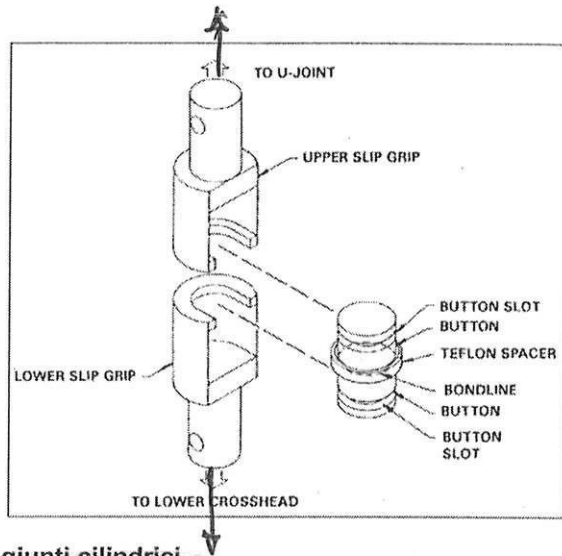
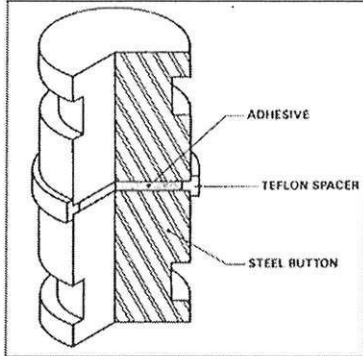
C'è una regola che regola come va fatta la prova:
 Bisogna tener conto di qual è la velocità con cui faccio il test, perché ho un polimero e i polimeri sono molto sensibili alle velocità di deformazione; A quanto ho sovrapposto i due lamierini; ai materiali che sono in gioco; all'adesivo che è in gioco.

Ad una linea di massima si osserva che
 La resistenza di un giunto è tanto minore quanto maggiore è lo spessore dell'adesivo.

ed essere (se metto un adesivo molto spesso) che il giunto ceda per decoesione



Metodi di prova



Incollaggio per trazione monoassiale – giunti cilindrici

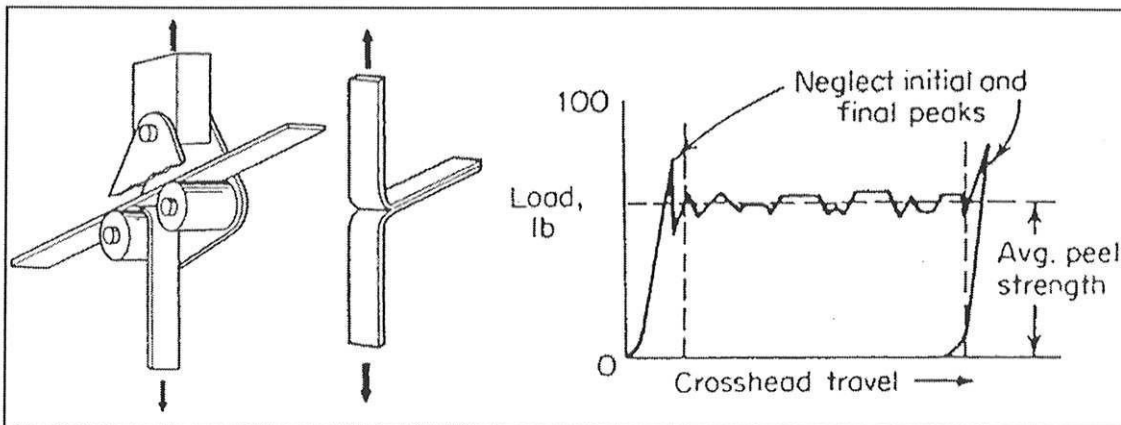
Misura la resistenza alla trazione pura →

Test costoso a causa della geometria dei provini

TEORICO: MENO DAL PUNTO DI VISTA
VISTA PRATICO

perché è più facile che una
guarnizione venga sollecitata
a taglio che non a trazione
pura

Metodi di prova



Test di peeling

Solitamente viene effettuato su film sottili (come sulle vernici)

È un test di strappamento.
No le 2 lamiere preparate con una guarnizione e poi lo
traziono

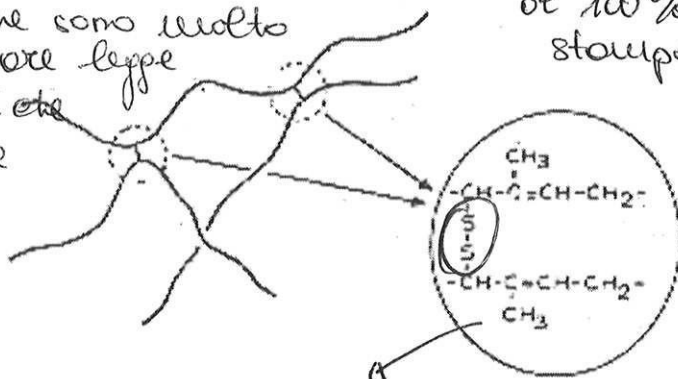
Gli elastomeri:

ottenuti da polimeri lineari per vulcanizzazione \Rightarrow reazione chimica che introduce legami forti a ponte fra le catene

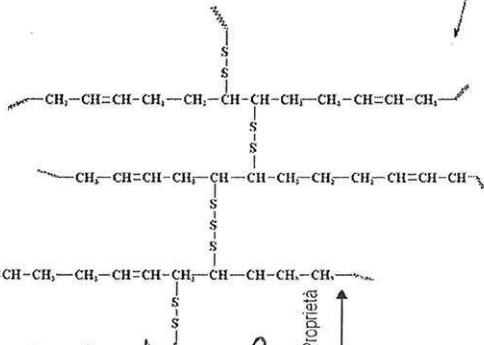
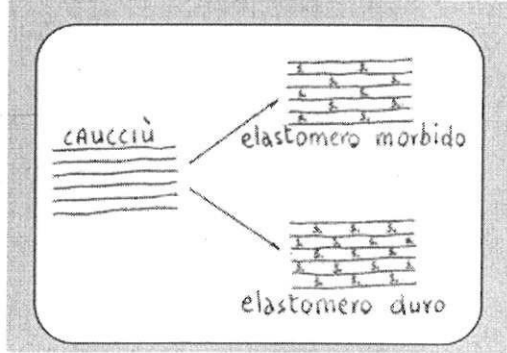
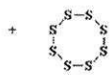
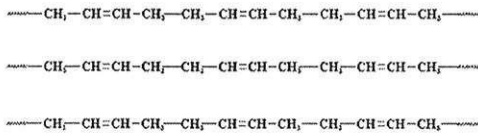
la vulcanizzazione viene eseguita **dopo lo stampaggio**

numero limitato di **legami a ponte** fra le catene \Rightarrow struttura tridimensionale \Rightarrow deformazioni elastiche molto elevate, *omeo superiori al 100%* \rightarrow *non è più stampabile.*

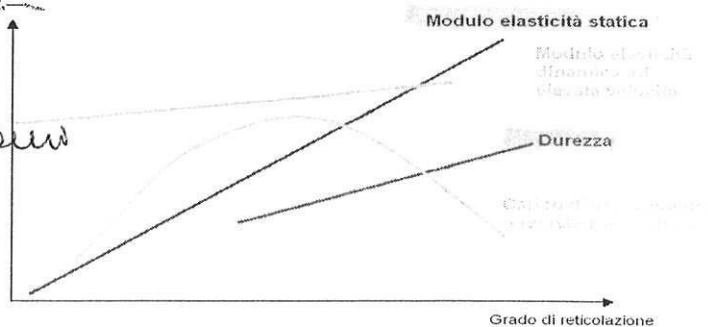
Le proprietà meccaniche sono molto diverse perché a differente legge sulle proprietà meccaniche il tipo di legame resente.



considerate un'unica grande molecola.
più ridotto è il numero di legami a ponte, più le deformazioni elastiche sono elevate



più vado ad aumentare le zone con molti legami S-S più le deformazioni elastiche diminuiscono (l'allungamento diminuisce).



Se io applico un carico sulla gomma non vulcanizzata, questa è un termoplastico.



Quindi applicando il carico e superando lo smarrimento, le macromolecole sono libere e una delle oltre, queste scivolano nella direzione del carico



DEFORMAZIONE PLASTICA.

Se invece la gomma è stata vulcanizzata, il movimento delle macromolecole non è più libero ma vincolato dai cross links.

↓
Ciò si manifesta soprattutto quando lo rilascio il carico.

CLASSIFICAZIONE DEGLI ELASTOMERI

TIPI DI ELASTOMERI

Nell'ambito dell'autoveicolo sono utilizzati molti tipi di gomme

Saturi:

non contengono doppi legami \Rightarrow poco reattivi verso ossigeno ed ozono

Insaturi:

contengono doppi legami residui dopo la vulcanizzazione \Rightarrow soggetti ad invecchiamento (MENO DURATURE NEL TEMPO)

Saturi: Elastomeri che dopo la vulcanizzazione non contengono più doppi legami. Solo legami singoli.

Quando invece rimangono i doppi legami, questi sono un punto reattivo e possono reagire con l'ossigeno e dare un'ossidazione delle gomme e progressivamente un suo depredo meccanico.

Le gomme più pregiate di tutte sono quelle saturate e polari

Non polari:

• elastomeri non polari: poco resistenti agli idrocarburi, non possono essere utilizzati a contatto con la benzina (SONO SOLUBILI NELLA BENZINA - legami deboli)

Insaturi:

gomma isoprene (naturale)
gomma butilica
gomma butadiene-stirene

Saturi:

etilene-propilene-diene

MENO
PREGIATE DI
TUTTE.

Polari:

• elastomeri polari: contengono (Cl, Br, N) \Rightarrow interazioni fra macromolecole \Rightarrow più resistenti agli idrocarburi

Insaturi:

gomma cloroprenica

\downarrow atomi elettronegativi o elettropositivi che rafforzano i legami di V.D.U

Saturi:

gomme poliacrilato

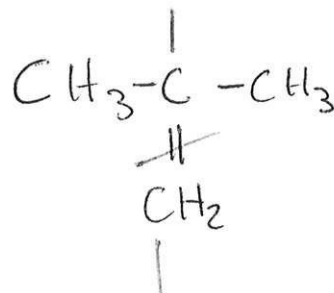
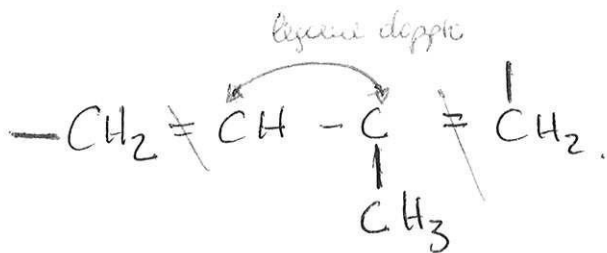
MOLTO RESISTENTI AI SOLVENTI

INVECCHIANO PER ESPOSIZIONE ALL'ARIA

Il monomero di partenza ha 2 doppi legami

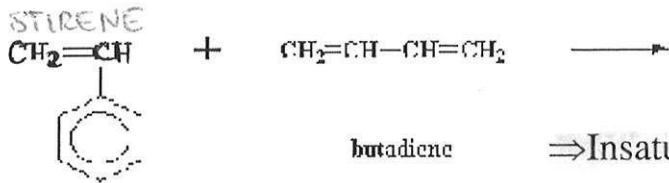
Quando polimerizza, questi vanno a rompersi.

- Per polimerizzare si rompe il doppio legame, tra i carboni interni alla catena si forma un doppio legame per saturare le valenze chimiche:



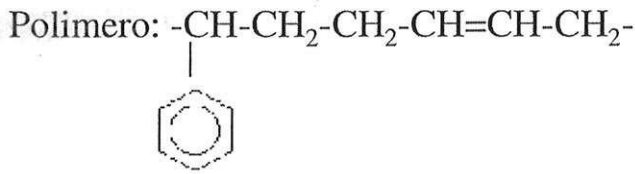
Bimixtura come visto nei precedenti

GOMMA BUTADIENE-STIRENE:



butadiene ⇒ Insaturo

⇒ Non polare



un doppio legame per ogni unità ripetitiva.

Pneumatici (battistrada) ⇒ **gomma butadiene-stirene** ⇒ è la gomma più diffusa migliore di quella naturale per resistenza all'abrasione, peggiore a basse T **GOMMA USATA PER IL BATTISTRADA.**

↓
 peggiore x comportamento meccanico a basse temperature. perché avrà una T_g più alta.

GOMME DA NEVE

sono quelle che vanno bene fra:

M+S (mud&snow) → temperatura esercizio $-30^\circ\text{C} \div +15^\circ\text{C}$

Caratterizzate da:

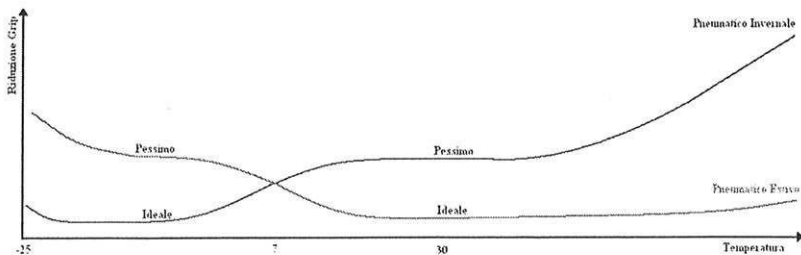
DIFFERENZA NELLA GOMMA
 ADERENZA DAL LATO DI VISTA DEL MATERIALE

- Maggior BR (polibutadiene) nel battistrada → T_g più bassa. → comportamento migliore fino alle basse temperature
- Maggior Silice nel battistrada per fondi a scarsa aderenza → rende porosa la superficie del battistrada → la neve aderisce al battistrada
- Geometria battistrada adirezionali asimmetriche (SCALANATURE)



LAMELLE:

- Aderenza su neve trattenendola nelle lamelle → creando attrito neve su neve;
- Drenaggio acqua;
- Effetto ventosa su ghiaccio;



ABBIAMO UN ESTERE DI UN ACIDO

GRUPPO ESTERE: COOR
 " ACIDO: COOH.

GOMME POLIACRILATO

Monomero: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$ Estere dell'acido acrilico
 di partenza con R si intende una catena di atomi di C

Polimero: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{O}-\text{R}$

(già vulcanizzato)

⇒ Satturo resistente all'aria.

⇒ Polare resistente agli oli

L'ossigeno va ad inserirsi all'interno delle catene polimeriche

In questo caso i vulcanizzanti sono sali di ammonio organici.

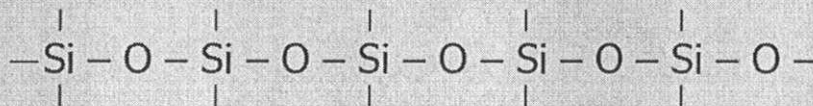
APPLICAZIONI

Guarnizioni a tenuta di fluidi ⇒ resistenza all'usura anche ad elevata temperatura, inerzia chimica ⇒ **gomme poliacriliche** (eccellente resistenza agli oli) e **fluorurate** (non infiammabili, buona inerzia chimica) ⇒ PERCHÈ viene aggiunto fluoro.

SONO POLARI PER LA PRESENZA DI O.

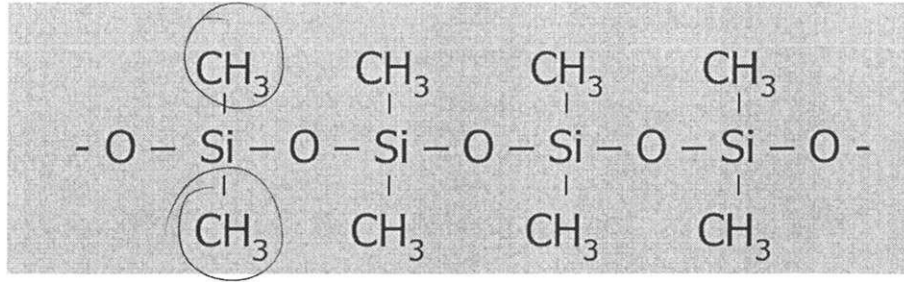
GOMME SILICONICHE

I siliconi costituiscono una particolare categoria di polimeri nei quali le catene principali, anziché essere costituite da atomi di C, sono formate dal susseguirsi di atomi di Si (tetravalente) e di O formando catene silossaniche.



Le due valenze residue per ciascun atomo di silicio sono saturate con radicali organici del tipo $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ ecc.. Talvolta queste valenze sono saturate da atomi di O che formano un ponte tra catene silossaniche diverse originando reticoli tridimensionali.

Le valenze rimanenti possono essere saturate in vario modo!



I siliconi liquidi mantengono una viscosità modesta anche a basse temperature e che varia poco all'aumentare della temperatura; ciò consente di impiegarli come lubrificanti o come oli per impieghi elettrotecnici in dispositivi che lavorano a basse temperature. Vengono anche utilizzati come fluidi per sistemi idraulici, come impermeabilizzanti, come antischiuma

Gomme Siliconiche: utilizzabili a bassa ed alta T, impermeabili

Quando abbiamo un oggetto di gomma in mano, questo non è fatto al 100% dall'elastomero appena descritto.

Di solito vengono utilizzate delle mescole in cui o l'elastomero è l'elemento principale ma poi vengono aggiunte molte **CARICHE** oltre componenti:

Mescolate con il polimero prima della vulcanizzazione

1. Migliorano trazione, abrasione e durezza: polveri di nerofumo, silice o silicati
2. Riempitivi a basso costo: carbonato di calcio, talco

Nerofumo:

- Migliora modulo elastico, durezza, resistenza abrasione
- Rende la gomma parzialmente insolubile in solventi
- Aumenta viscosità della mescola

Strutture molto porose di polveri fini reticolate ⇒ più resistente a trazione e meno resistente a fatica se particelle piccole

È un additivo per aumentare le proprietà meccaniche. In linea di massima più se ne mette meglio è, ma bisogna anche tenere presente che più se ne mette più la mescola diventa lentamente viscosa e quindi difficile da rendere omogenea.

MESCOLE

Sono miscele complesse di 20-30 componenti

Ottimizzano:

- resistenza all'invecchiamento
- flessibilità a bassa temperatura
- resistenza ad attacchi chimici
- proprietà meccaniche
- lavorabilità
- resistenza al calore
- bassi costi

Polimeri: 44% (ELASTOMERO)

Rinforzanti: 42% (NEROFUMO)

Plastificanti: 9%

Vulcanizzante: 2% (ZOLFO)

Antiossidanti: 2%

Catalizzatori: 2% per far reagire lo zolfo.

TECNOLOGIE DI TRASFORMAZIONE

- ① • Si forza il polimero termoplastico e i componenti della miscela fra rulli agitatori ⇒ miscela omogenea da ottenere
- ② • Si produce il semilavorato per estrusione o calandratura
- ③ • Si procede con la formatura finale e vulcanizzazione in stampi preriscaldati a pressione o per stampaggio ad iniezione

Il principio è che il rompe di coreo in cui il materiale funziona come smorzante delle vibrazioni è quello che resta all'interno del ciclo d'isteresi.

Il coreo può oscillare in mezzo e il materiale ha sempre la stessa deformazione (non esubita di lunghezza) quindi non propaga la vibrazione. Più ampio è tale ciclo più ampio è il rompe di coreo in cui il meccanismo funziona. →

ENERGIA = Area sottesa dalle curve.

È anche importante che tali materiali siano resistenti rispetto all'ossidazione, perché scaldandosi sono anche destinati ad accelerare le reazioni rispetto all'ossigeno.

Visto tali materiali vengono usati come smorzanti di vibrazioni, per definizione vengono utilizzati sottoposti a carichi ciclici e quindi possono andare incontro a fratture per fatica.

un problema per le gomme, proprio per il meccanismo di surriscaldamento che hanno all'interno e che altri materiali non hanno, è decidere in che condizioni fare le prove di fatica, per valutare quale gomma sia migliore.

↳ Ho 3 possibilità: quella giusta è però la 3^a

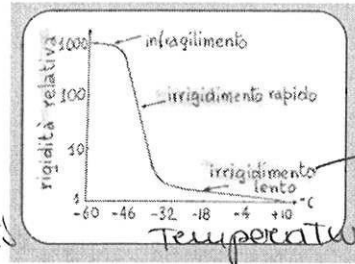
Non tutte le gomme tra lo stesso comportamento a bassa temperatura (dipende dalla T_g)

COMPORAMENTO A BASSA TEMPERATURA

Tutte le gomme irrigidiscono a bassa temperatura. e diventano meno deformabili.

A -30°C può avvenire anche un infragilimento.

andando sotto T_g i valori di K.D.W. diventano più forti



COMPORAMENTO A TEMPERATURA ELEVATA

Elevata temperatura di utilizzo o forti riscaldamenti interni per isteresi implicano maggiore ossidazione.

Temperature massime di impiego

gomma naturale 80°C ,

cloroprene 120°C ,

gomme fluorurate 200°C .

gomme più pregiate (SATURATE - più resistenti).

Le gomme sature o con nerofumo sono più resistenti.

Posso fare una prova di fatica a carico imposto. Quando la curva di trazione della gomma è decisa di fare la prova di fatica fra il carico massimo e il carico minimo.

Se ho però 3 gomme diverse (con diverso comportamento elastico), succede che conducendo la prova di fatica fra il carico massimo e minimo, sottopongo le 3 gomme a 3 condizioni diverse e non uguali.

Questo perché, ad esempio, la gomma più tenera (modulo elastico più basso), oscillando fra il carico MAX e MIN, oscilla tra due diversi valori di deformazione. (def. 1 e def. 2).

Essa vuol dire che dal punto di vista delle deformazioni oscilla molto. Oscillando molto, ad ogni ciclo assorbe molta energia (quella tratteggiata nelle figure precedenti).

Viceversa, non meno che la gomma è più dura, quando lavora sempre fra il carico massimo e minimo, essendo la gomma più rigida, ad ogni ciclo è sottoposta ad un assorbimento di energia minore.

Imi memoria che durante la prova l'area sottesa da questi frangibili sia la stessa per tutte e 3 le gomme

Am tal modo sottopongo le gomme in condizioni equipotenziali e posso dire qual è la più resistente e meno resistente

↓
Ogni gomma ad ogni ciclo assorbe e desorbe la stessa quantità di energia

↓
stesso tipo di surriscaldamento

A quel punto si sorrono quelle che resistono meglio o peggio al surriscaldamento e si recuperanno prima o dopo.

In genere, la FATICA si fa a carico controllato

MATERIALI CERAMICI (MATERIAU PER L'EDILIZIA)

Classificazione e caratteristiche generali

Definizione: ceramici = tutti i materiali costituiti da composti inorganici.

L'uomo inventò i **materiali ceramici** circa diecimila anni fa; da allora fino a questo secolo, gli sviluppi sono stati scarsi e il termine materiali ceramici ha indicato prevalentemente i materiali ottenuti per cottura di impasti di minerali argillosi (**sinterizzazione**).

Più recentemente il significato si è esteso fino a comprendere buona parte dei materiali inorganici non metallici duri, caratterizzati da frattura fragile, e ottenuti con processi anche diversi dalla sinterizzazione, quindi anche i materiali vetrosi, il cemento, i composti ionici (NaCl), il quarzo, i silicati, ecc..

Per lungo tempo il tallone d'Achille dei ceramici è stata la loro fragilità, che ne ha fortemente limitato l'impiego come materiali strutturali. Oggi, con tecniche avanzate di preparazione, si è in grado in alcuni casi di ottenere ceramici con ottima resistenza alla frattura, quindi di estenderne le applicazioni. Poiché in genere si tratta di processi complessi e costosi, gli impieghi nella motoristica sono ancora limitati, seppure promettenti.

Con occupazione di CERAMICI AVANZATI, ovvero di quella categoria ad alte prestazioni meccaniche.



Sinterizzazione

Caratteristica comune dei materiali ceramici: sono prodotti mediante sinterizzazione.

I ceramici hanno T di fusione troppo alte per essere prodotti per fusione => sinterizzati da polveri Ecco perché vengono sinterizzati.

Vengono compattate tra loro senza passare mai dallo stato liquido. Processo di consolidamento di piccole particelle di materiale attraverso fenomeni di diffusione allo stato solido.

Trasformazione di un prodotto poroso in un prodotto denso e coerente.

La diffusione atomica avviene tra le superfici di contatto delle particelle che diventano chimicamente legate fra di loro.

Mano a mano che il processo va avanti, si formano particelle più grandi a spese di quelle più piccole.

La porosità del prodotto diminuisce all'aumentare del tempo di sinterizzazione.

E' inevitabile la presenza di una seppur minima porosità residua e di difetti superficiali.

↓ Motivo per cui i materiali ceramici sono meccanicamente "insicuri". Ogni porosità potrebbe comunque portare a frattura.

VARI TIPI DI CERAMICI.

Principali materiali ceramici	
Strutturali convenzionali Cementi	Terrecotte, mattoni, vasellame, porcellane, piastrelle Cementi ceramici prodotti a freddo per reazioni chimiche
Strutturali avanzati	Alta resistenza meccanica alle alte temperature, e a shock termici (bassa dilatazione termica)
Abrasivi per utensili	Carburi di tungsteno, boruri, nitruri, SiALON per utensili da taglio, CERMET (con polveri metalliche)
Per ottica	Fibre ottiche, materiale attivo per laser a stato solido
Per uso sanitario	Protesi biocompatibili
Nucleare	U ₂ O, che resiste all'irraggiamento (U metallico inadatto); incamiciamento delle barre di uranio con ceramiche allo Zirconio
Elettroceramici	Isolanti (porcellana), piezoelettrici, ferroelettrici, superionici, superconduttori
Magnetoceramici	Ferriti dolci e dure (magneti, memorie, registratori, ...)

La differenza è composizionale.
 ① Sono a base di silice quindi di Ossido di silicio e di argille (silicati)

Classificazione:

①

- ❖ **ceramici tradizionali**
Mattoni, tegole, porcellana
- ❖ **vetri**
- ❖ **refrattari**
- ❖ **cementi**

②

- ❖ **ceramici avanzati**
Formati da composti puri (o quasi):
- ✓ ossido di alluminio (Al₂O₃)
- ✓ ossido di zirconio (ZrO₂)
- ✓ carburo di silicio (SiC)
- ✓ nitruro di silicio (Si₃N₄)

② Non contengono silice in linea di massima ma contengono ossidi.

Applicazioni per alta temperatura \Rightarrow cicli di trasformazione dell'energia termica in energia meccanica o elettrica. (TURBINE)
Limite d'utilizzo delle leghe metalliche: $\sim 1000-1100^{\circ}\text{C}$

Altre applicazioni di ceramici avanzati:

matrici per estrusori, valvole per fluidi aggressivi, ugelli per sabbiature, componenti di cuscinetti a sfera (nei quali c'è una forte usura e un forte attrito)

MATERIALI a legame covalente o ionico,
molto più forte del legame metallico
 \downarrow
molto più duri.

Essendo leggeri molto forti sono anche poco reattivi.

Caratteristiche generali:

- Carattere refrattario (temperature di fusione molto alte) derivano dal forte legame chimico
- Elevata durezza, resistenza all'usura
- Alta resistività elettrica nel legame non ci sono elettroni delocalizzati
- Bassissima conducibilità termica e dilatazioni contenute
- Buona inerzia chimica e stabilità termodinamica, buona resistenza alla corrosione Composti più stabili che esistono
- Bassi costi di materie prime e fabbricazione (ceramici tradizionali)
- Possibilità di manipolare l'aspetto attraverso trattamenti superficiali (vetrificazioni, smaltature...)
- Fragilità **PROBLEMA!!**
- Elevato modulo elastico dipende dal tipo di legame.
- Buona resistenza meccanica a caldo, ridotti fenomeni di creep
- Densità medio-bassa (inferiore a 3 g/cm^3) (SONO LEGGERI)

più d'alto dell'acciaio. \rightarrow posso avere un alleggerimento importante.