



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1544A -

ANNO: 2015

# **A P P U N T I**

STUDENTE: Zago C.

MATERIA: Scienza e Tecnologia dei 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.**

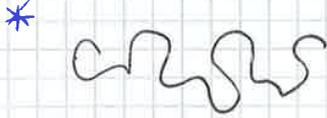
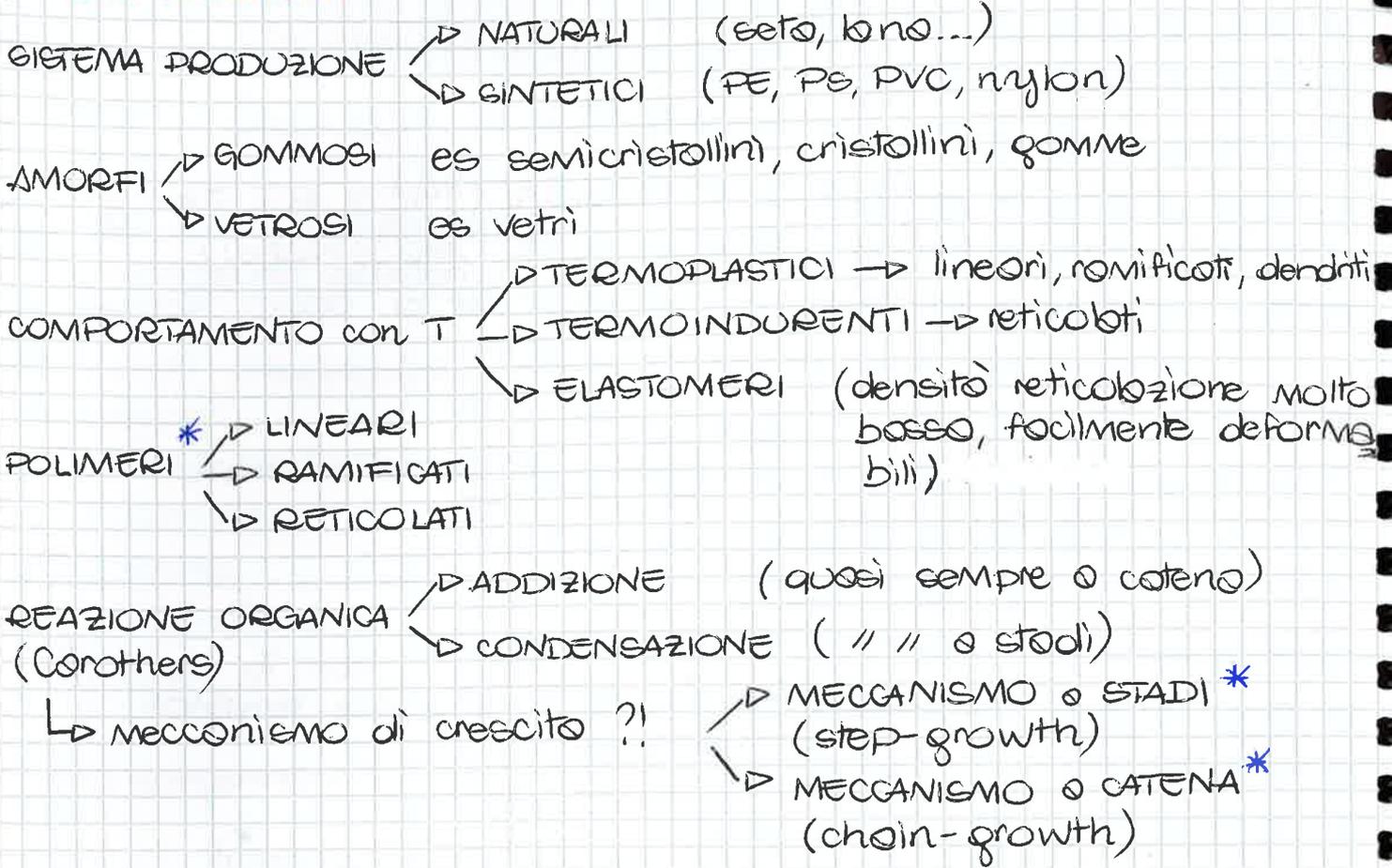
## SCIENZA e TECNOLOGIA dei MATERIALI POLIMERICI (1)

ESAME → esercizi + 1-2 domande su lezioni di fluidodinamica  
+  
orale

- > sintesi di macromolecole
- > conformazione polimeri e solubilità
- > stato solido
- > proprietà viscoelastiche e meccaniche
- > elastomeri
- > proprietà termiche e analisi termiche
- > // elettriche
- > diffusione
- > proprietà ottiche
- > tecnologie di trasformazione

marco.songermono@polito.it

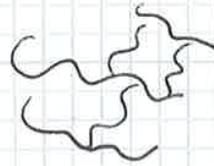
# CLASSIFICAZIONE



LINEARE



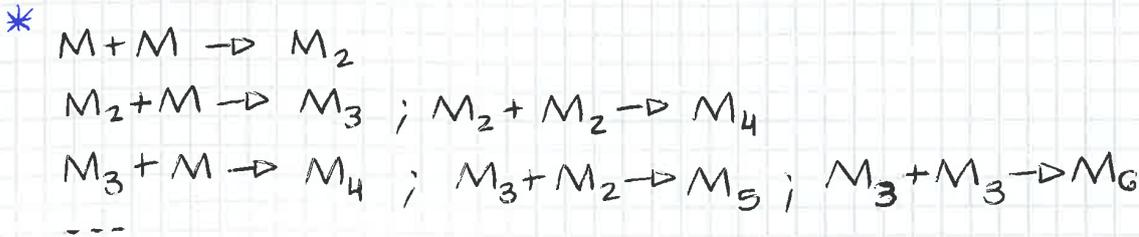
RAMIFICATO



RETICOLATO

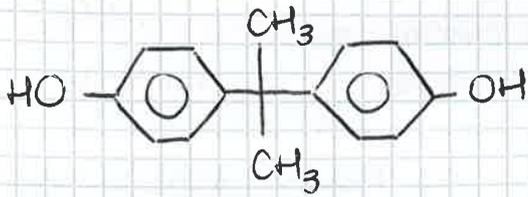
- ≠ strutture
- es a stadi
- polimeri dendritici, crescono in tutte le direzioni

- ha peso molecolare ∞
- non è solubile
- ≠ nessuno forza nel solvente in grado di spezzare un legame covalente



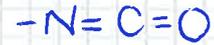
monomero + Monomero → I stadio

\* specie reattiva, iniziatore che si addiziona al doppio legame  
 meccanismo più rapido



bisfenolo A

ho eliminazione di acido cloridrico



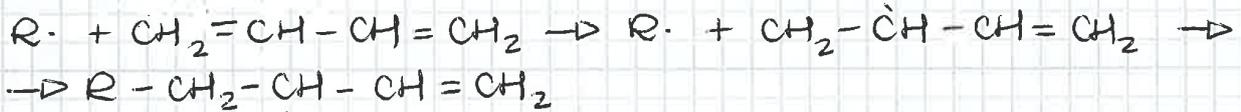
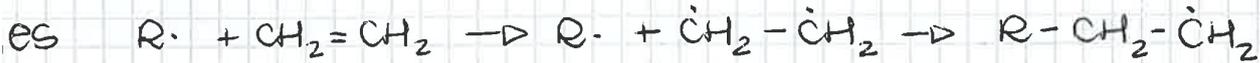
POLIURETANI → polioaddizione tra dioli  $-OH$  e diisocianati  $-NCO$   
 ↳ non è una reazione di Conrothers!!  
 poiché non ho una condensazione ma ho comunque un meccanismo a stadi  
 ~ eccezione (ESAME)

**POLIADDIZIONE**

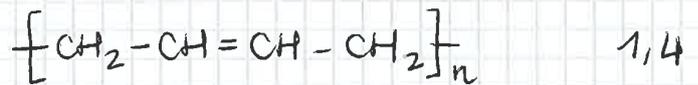
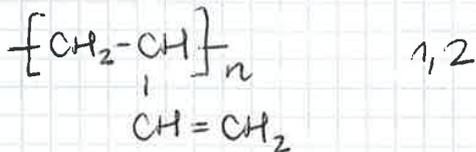
- meccanismo a catena
- iniziatore: RADICALI, CARBOCATIONI, CARBOANIONI

es polietilene, polistirene, polivinilcloruro, polimetilmetacrilato

• l'unità strutturale è il monomero di partenza senza il doppio legame



↳ nel polibutadiene ho una delocalizzazione elettronica del doppio legame con formazione del prodotto 1,2 e 1,4



↳ ho isomeri cis e trans dati dai  $\neq$  gruppi legati al doppio legame

ho quindi formazione di 3 specie: 1,2, 1,4 cis e 1,4 trans



## PESO MOLECOLARE

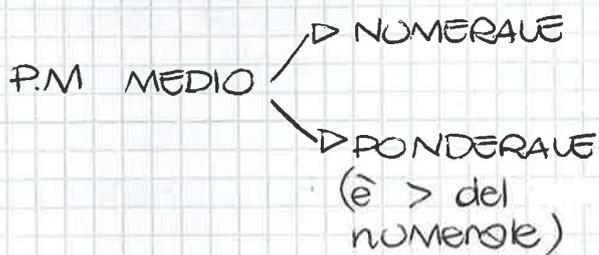
- importante avere alti P.M.
- nell'addizione ho alti P.M. subito mentre nella policondensazione devo far avanzare molto la reazione
- ho una POLIDISPERSITÀ quando ho catene più o meno lunghe  
 $\neq$  MONODISPERSITÀ quando ho catene tutte della stessa lunghezza  
 ↳ solo in natura
- polimero ottenuto per via radicalica è POLIDISPERSO molto difficile ottenerlo MONODISPERSO

$$M = \frac{W}{N}$$

con  $M = M_0 \cdot x$

↳ grado polimerizzazione medio tra catene lunghe e più corte

- nello stesso differenziale se è molto lungo ho polimero molto polidisperso
- polimero a basso P.M. è molto facile da utilizzare
- per conoscere P.M. di un certo polimero utilizzo medie



$$M_n = \frac{\sum_i M_i \cdot n_i}{\sum_i n_i}$$

no moli

$$M_w = \frac{\sum_i M_i \cdot w_i}{\sum_i w_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot n_i}{\sum_i M_i \cdot n_i}$$

grammi

con  $w_i = M_i \cdot n_i$

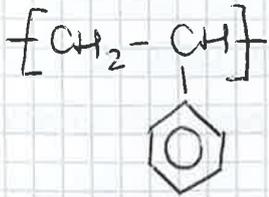
- posso definire il P.M. anche in base alla viscosità o altre caratteristiche
- P.M. + distribuzione del P.M. → conosco comportamento
- per stabilire P.M. devo portare il polimero in soluzione
- le proprietà colligative mi permettono di calcolare il P.M., anche lo spettroscopio

$$I = \frac{M_w}{M_n}$$

indice di polidispersità, è sempre > 1

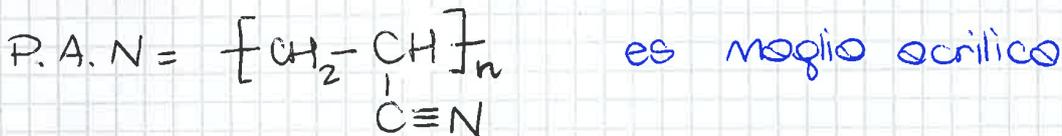
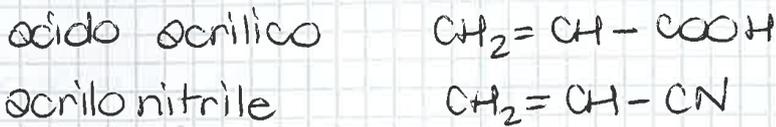
③ Copolimero : 65 % (in peso) polistirene } % alla fine  
 35 % acrilonitrile }  
 ( più di un'unità strutturale che polimerizza

Calcolare le frazioni molari di ogni comonomero  
 Su 100 g di copolimero, 65 di p. stirene PS



$$M_{\text{P.S.}} = 104$$

$$m = \frac{65}{104} = 0,625$$



$$m = \frac{35}{53} = 0,66$$

frac. molare P.S =  $\frac{0,625}{0,625 + 0,66}$

P.A.N =  $\frac{0,66}{0,66 + 0,625}$

④ Un campione di P.S frazionato nel seguente modo

g	P.M.	$n_i$
30	10000	$3 \cdot 10^{-3}$
10	90000	$1,11 \cdot 10^{-4}$
40	120000	$3,33 \cdot 10^{-4}$
20	180000	$1,26 \cdot 10^{-4}$

calcolare  $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ , I

• ho un meccanismo e stadi per apertura dell'anello quindi è un'addizione

• è più corretto classificare tra meccanismo e  $\left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{STADI} \\ \rightarrow \text{CATENA} \end{array} \right.$

-> è necessario:

> UTILIZZARE CATALIZZATORI

> ALMENO 2 GRUPPI FUNZIONALI

> GENERALMENTE SI FORMANO POLIMERI LINEARI

> P.M. CRESCE LENTAMENTE

> GRADO di AVANZAMENTO della REAZIONE DEVE ESSERE ELEVATO per AVERE GRANDI POLIMERI

-> 2 principi base:

1) PRINCIPIO di FUNZIONALITÀ: è necessario avere una funzionalità dei reagenti almeno uguale a 2  
se è  $> 2$  -> ramificazione o stella o reticolati

se è  $= 2$  -> polimeri LINEARI

(polimeri dendritici  $\approx$  iperomificati)

-> buone proprietà meccaniche senza avere alta viscosità, importanti dal p.to di vista tecnologico

2) PRINCIPIO di UGUALE REATTIVITÀ: la cinetica di reazione negli stadi successivi è indipendente dalla lunghezza delle macromolecole che condensano con catene più lunghe mi aspetterei che la cinetica sia più lenta. In realtà prove sperimentali dicono il contrario: la costante cinetica è  $\approx$  costante quando il n° di atomi di C è abbastanza alto (da 4 in su). Da 4 atomi di C in su la lunghezza della catena non influenza più tanto la cinetica; la probabilità di avere unti efficaci è indipendente dalle specie che reagiscono. È una semplificazione per non dover tenere conto di tutte le costanti  $\forall$  stadio.

$$\bar{M}_n = M_0 - \bar{X}_n = \frac{M_0}{1-p}$$

con questo eq.ne posso progettare il polimero con il P.M che voglio

$$\bar{X}_n = [M_0] k^1 t + 1$$

correlazione lineare <sup>7/10/2014</sup>  
tra grado di polimerizzazione e il tempo t  
↓  
e quindi P.M medio

- un altro modo per controllare la cinetica della reaz. è quello di "sbilanciare" lo stechiometria tra i 2 monomeri A e B
- avrò un reagente in eccesso ed uno in difetto quindi ad un certo p.to la reaz. cessa e il P.M non cresce più

$$r = \frac{NA_0}{NB_0} = \frac{NAA_0}{NBB_0}$$

RAPPORTO STECHIOMETRICO

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

EQ.NE CAROTHERS

↳ condiz. di non equistechio-  
metricità

- un' altra possibilità è aggiungere una piccola concentrazione di un reagente MONOFUNZIONALE
- non mi basta poter controllare il P.M medio ma devo conoscere anche la sua distribuzione → trattazione statistica (Flori)

$$N_x = p^{x-1} \overbrace{(1-p)}^{\text{probabilità}}$$

↳ probabilità che x-1 molecole abbiano reagito  
↳ probabilità di avere N molecole di polimero lunghezza x

$$N_x = N_0 (1-p)^2 p^{x-1}$$

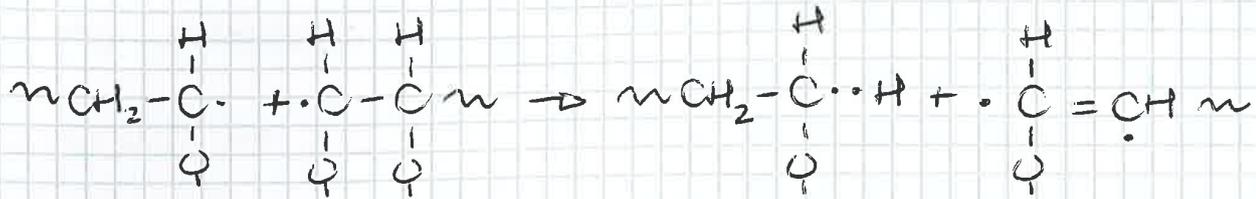
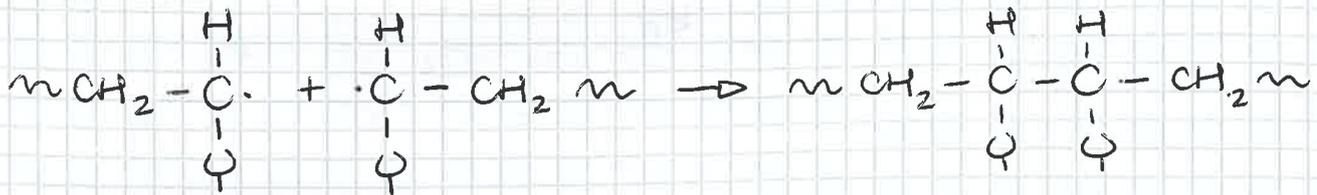
con  $N = N_0(1-p)$

$$W_x = x(1-p)^2 p^{x-1}$$

con  $W_x = \frac{xN_x}{N_0}$

- ho definito una distribuzione statistica dello lunghezza e





## TRASFERIMENTO di CATENA ↗ primo della terminazione

- macroradiale in crescita trasferisce il proprio radicale ad una specie neutra fermando la lunghezza della catena
- creazione nuovo catena di lunghezza  $\neq$
- importante per allungare la distribuzione dei P.M. e per sopprimere la polioddizione vivente
- se la costante di inizio è più bassa ho un rallentamento
- se la // di trasferimento è  $>$  di quello di propagazione non ho la formazione di un polimero, troppo veloce rispetto alla crescita della catena
- la catena che sta propagando può anche dare un fenomeno di trasferimento interno alla molecola stesso detto BACK BITING con formazione di pendagli contenenti almeno e quasi sempre 4 C
- costante di inizio  $\approx$  costante di propagazione
- fenomeno di trasferimento permette controllo processo propagazione dando luogo a 2 effetti;

> INIBIZIONE, formazione prodotti inattivi \*

> RITARDO, tipico ritardante è l'ossigeno; il macroradiale si addiziona all'ossigeno formando un radicale perossidico, poco reattivo. Rallenta\* quindi la propagazione fino a che non sia consumato tutto l'ossigeno

↳ per questo le polioddizioni rad. vengono generalmente effettuate in ambiente inerte

\* basso costante di propagazione

\* la polimerizzazione non avviene fino a che tutto l'inibitore non sia consumato

- posso quindi ottenere la velocità di propagazione

$$R_p = k_p (fk_d [I] / k_t)^{1/2} [M]$$

$$[RM\cdot] = \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}} \rightarrow \text{concentrazione di tutti i macroradicali di } \neq \text{ lunghezza}$$

- $V_{propagaz.}$  dipende linearmente dalla concentrazione dell'iniziatore e del monomero

### EFFETTO dello T

$$k = k^0 \exp \left\{ -\frac{E_0}{RT} \right\} \quad \text{EQ. NE ARRHENIUS}$$

$$R_p = k_p (fk_d [I] / k_t)^{1/2} [M]$$

→ esprimo in forma logaritmica

$$\ln R_p = \ln k_p - 0,5 \ln k_t + 0,5 \ln k_d + 0,5 \ln f [I] + \ln [M]$$

→ costituisco costanti cinetiche con espressione Arrhenius e derivo rispetto a T

$$\frac{d[\ln R_p]}{dT} = \frac{E_p + 0,5 E_d - 0,5 E_t}{RT^2}$$

- velocità di polimerizzazione aumenta con la T

$$R_p \uparrow \quad T \uparrow$$

### EFFETTO del P.M.

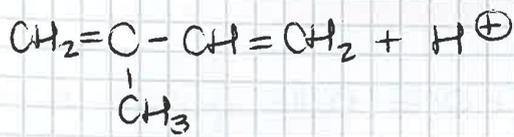
- lunghezza della catena cinetica, dipende da quante catene si stanno formando e quanti monomeri si stanno aggiungendo

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p (fk_d [I] / k_t)^{1/2} [M]}{2fk_d [I]} = \frac{k' [M]}{[I]^{1/2}} \quad \text{LUNGHEZZA CATENA CINETICA}$$

→ mi permette di sapere qual'è il grado di polimerizzazione

- se la terminazione avviene per  $\rightarrow$  COMBINAZIONE  $\Rightarrow 2v$   
 $\rightarrow$  DISPROPORZIONE  $\Rightarrow v$

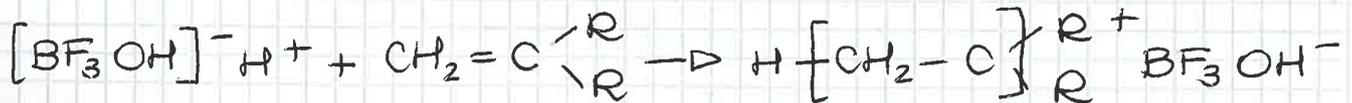
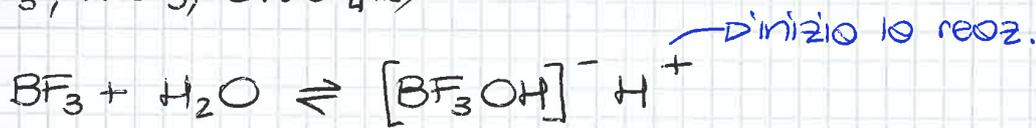




- risonanza stabilizza sempre l'energia di attivazione
- apertura anello di uno resino epossidico, segue un'addizione ma con meccanismo a stadi; in presenza di un acido anello epossidico viene protonato e può essere attaccato da un altro epossido

### INIZIO

- iniziatore = acido di Bronsted forte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ )
- controione dell'acido propaga con lo cateno polimerico
- iniziatore = anche acido di Lewis, orbitali con lacune e<sup>-</sup> ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ...)



- poliaddiz. cationica con acidi di Bronsted o Lewis avviene in ozoto liquido, raffreddato, perché molto esplosive
- E sali aromatici di iodonio che solubilizzati in solvente e irraggiati UV + vinil etero mi dà acidità forte oltre scolo pH

- catione del sale degrada formando molte specie ed infine un protone  $\text{H}^+$

iniziatore = fotoacidi latenti

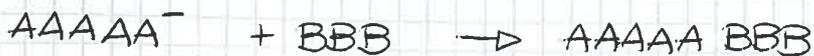
- l'anione non reagito me lo ritrovo come contro-ione dell'acido di Bronsted fotogenerato
- all'aumentare delle dimensioni del controione diminuisce la sua nucleofilia e quindi anche la sua interazione con l'acido
- problema: molte specie inutili formate

## INIZIATORI

- più tipici: composti organometallici (es con Litio)  
" di Grignard
- basi di Lewis (poco utilizzate)
- Sodio → Metodo BuNo (butadiene-sodio)  
↳ condizioni anidre, tracce di H<sub>2</sub>O o umidità bloccano la reazione
- p. anionico negli anni '30 → VIVENTE
- p. radicalico → polimero atattico, testa-coda con molte ramificazioni

## POLIMERIZZAZIONE ANIONICA VIVENTE

- costante di inizio  $\geq$  costante di propagazione \*
- tutte le catene iniziano nello stesso momento
- \* se la costante di propagazione è  $>$  ho catene di  $\neq$  lunghezza che crescono in tempi  $\neq$
- la catena deve procedere senza fenomeni di trasferimento
- macromolecole finali tutte dello stesso lunghezza con un carbonione reattivo → VIVENTE: non ho una terminazione
- soppressione: TERMINAZIONI e TRASFERIMENTI
- polimero vivente utilizzato per formare COPOLIMERI o BLOCCHI



- non posso avere tracce di umidità, acidi o ossigeno → contenitore in cui faccio avvenire la reazione è sottovuoto e in condizioni anidre con gas ultrapuro + monomero distillato
- tempo: 1 settimana / 10 gg → molto complicato! materiali troppo costosi
- posso avere specie anfifiliche

- rapporti di reattività mi determinano la tendenza a copolimerizzazione o omopolimerizzazione definendo unità strutturali ripetitive

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = x$$

$$\Rightarrow n = x \frac{r_1 x + 1}{x + r_2}$$

- per ottenere eq.ne finale ipotizzo STATO STAZIONARIO

$$0 < r < 1$$

$$r > 1$$

PROPAGAZIONE INCROCIATA  
(crosspolimerizzazione)

AUTOPROPAGAZIONE

(consumo del monomero su se stesso; porta ad avere polimeri o blocchi)

→ no all'esame

- senza far l'ipotesi di stato stazionario posso fare una trattazione statistica; vario rapporti di reattività in funz. dei monomeri che vanno a copolimerizzare

- 3 tipi di reazioni di copolimerizzazione:

$$r_1 \cdot r_2 = 1$$

COPOLIMERIZZ. IDEALE  $\Rightarrow r_1 = r_2 = 1$  \*

$$r_1 \cdot r_2 < 1$$

cost. crosspropag. > cost. omopropag. \*

$$r_1 \cdot r_2 > 1$$

$r_1, r_2 > 1$  \*

\* stessa probabilità di copolimerizzazione  $k_{11} = k_{21}$

$$k_{12} = k_{22}$$

copolimero statistico

\* copolimero alternato

\* copolimero a blocchi

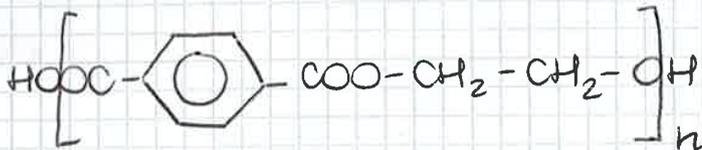
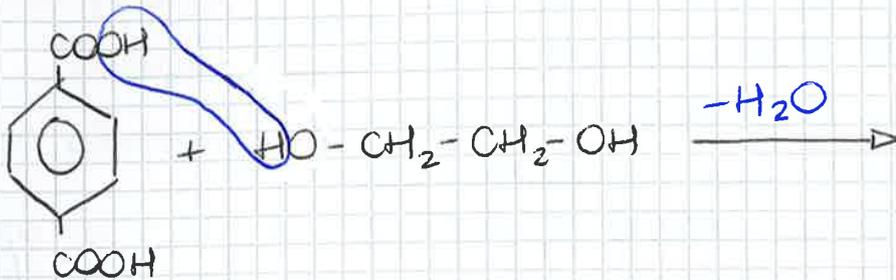
# ESERCIZI - sintesi polimeri (ESAME)

## ① Sintetizzazione PET

166 g acido tereftalico  
62 g glicole etilenico (alcol)

lo reaz. viene interrotto quando il grado di avanzamento raggiunge il 99,5 %.

Determinare il P.M

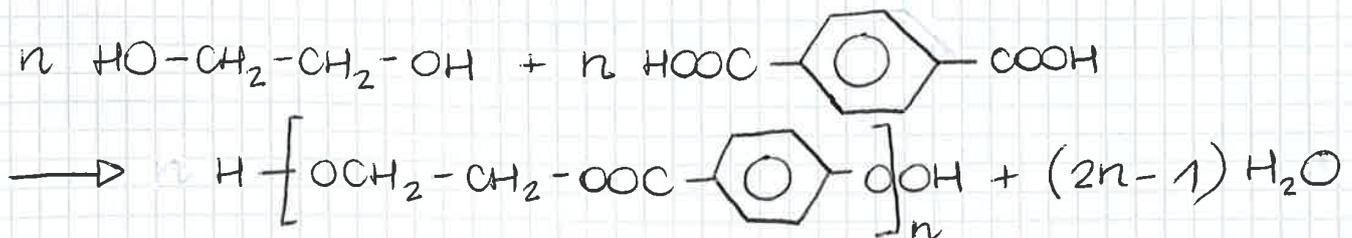


quantità equistechiometrica di acido e di alcol

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1-0,995} = 200 \quad \text{da Carothers}$$

$$\bar{M}_n = M_{ns} \cdot \bar{X}_n = 192 \cdot 200 = 38400 \quad \text{g/mol}$$

② reattore con 112 kg di glicole etilenico  $\rightarrow$  1806 mol  
315 kg di acido tereftalico  $\rightarrow$  1897 mol  
si distilla l' $H_2O$  di reazione. La reaz. viene bloccata quando si ottengono 62,8 kg di  $H_2O$ . Qual'è il P.M del PET?



quantità non equistechiometriche

$$\text{mol } H_2O = \frac{62,8 \cdot 10^3}{18} = 3489 \text{ mol}$$

5) Metilmetacrilato polimerizzato in maseo usando AIBN con concentrazione  $10^{-3} M$

$$f = 0,5$$

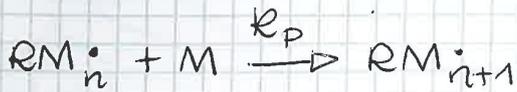
$$k_p = 2090 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_d = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

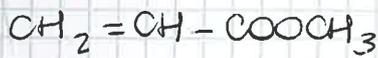
$$k_t = 18 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$d = 0,95 \text{ g/m}^3$$

$R_p = ?$  (velocità di polimerizzazione)



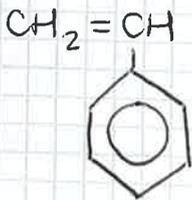
$$R_p = k_p [M] [RM_n \cdot] = k_p [M] \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}} = 3,54 \cdot 10^{-1} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$



$$[M] = \frac{d \cdot 1000}{P.M.} =$$

suppongo di avere un litro di soluzione

6) stirene



AIBN :  $0,03 M$

$$f = 0,5$$

$$k_p = 705 \text{ L/mol s}$$

$$k_d = 0,85 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_t = 50 \text{ L/mol s}$$

$$R_p = ?$$

$$V_n = ?$$

$$\bar{M}_n = ?$$

Nota che la terminazione avviene solo per accoppiamento

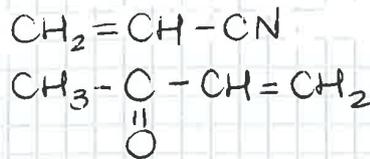
$$R_p = k_p [M] \sqrt{\frac{fk_d [I]}{k_t}} = 0,31 \text{ L/mol s}$$

$$V_n = \frac{R_p}{R_i}$$

$\Delta$  LUNGHEZZA CINETICA della CATENA (durante la propagazione)

$$M_A = M_0 DP = 4,6 \cdot 10^7$$

- 8) 1 mol acrilato nitrile  
2 mol metilvinilchetone



$$r_1 = 0,60$$

$$r_2 = 1,66$$

Calcolare la fraz. moleolare dell'acrilato nitrile nel polimero finale

$$\begin{cases} \frac{F_A}{F_B} = \frac{f_a}{f_b} \cdot \frac{r_1 f_a + f_b}{f_a + r_2 f_b} \\ F_A + F_B = 1 \end{cases} \quad \text{con } f_a = \frac{1}{3} \text{ e } f_b = \frac{2}{3}$$

- 9) copolimero AB raggiunge l'azeotropo per 2 moli di A e 5 di B; quando invece è costituito da 5 mol di A e 1 di B ottengo un copolimero con  $\Rightarrow F_A = \frac{5}{8}$

Quale composizione di B devo usare per trovare un copolimero con  $F_A = F_B$  ?

AZEOTROPO: \* la composizione del liquido = composizione gas

$$\begin{cases} 1 = \frac{f_a}{f_b} \cdot \frac{r_1 f_a + f_b}{f_a + r_2 f_b} \\ f_a + f_b = 1 \end{cases}$$

\* il rapporto tra i 2 monomeri è uguale al rapporto tra i 2 componenti dei copolimeri

Ma non conosco  $r_1, r_2$ !

$$\begin{cases} \frac{2/7}{5/7} = \frac{2/7}{5/7} \cdot \frac{r_1 \cdot 2/7 + 5/7}{2/7 + r_2 \cdot 5/7} \\ \frac{5/8}{3/8} = \frac{5/6}{1/6} \cdot \frac{r_1 \cdot 5/6 + 1/6}{5/6 + r_2 \cdot 1/6} \end{cases}$$

$$\Rightarrow r_1 = 0,178$$

$$r_2 = 0,671$$

da cui ottengo  $f_a = 0,66$   
 $f_b = 0,34$

fatto che ci sono alcuni volumi che non possono essere occupati mi estende ulteriormente la catena

- arrivo così al raggio quadratico medio; infatti ogni catena è aggrovigliata ma sono poi anche unite tra loro attraverso dei NODI o ENTANGLEMENTS (non permanenti)
- se aumento T riesco a districare i nodi, aumento la mobilità delle molecole che cominciano a scorrere le une sulle altre provocando uno scorrimento viscoso → STATO FLUIDO

21/10/2014

## TERMODINAMICA dei POLIMERI in SOLUZIONE

- interazione SOLVENTE-POLIMERO per solubilità polimeri
- polimero in soluzione assume  $\neq$  volumi idrodinamici
- raggio del polimero cambia al secondo del solvente
- polimero reticolato non è solubile
- ponti di solvente entrano nel polimero → FENOMENO di RIGONFIAMENTO (termoindurente, reticolato) dipende da densità del polim. ←
- polimero lineare, termoplastico → solubile, rottura di entanglements (nodi) e catene "sgrovigliate" circondate da solvente
- SOLVENTE IDEALE (considero soluzione atermica, anche se impossibile)

soluzione ideale:

- > all'aumentare di T → aumento solubilità
- > bassa interazione intermolecolare

- all'aumentare del P.M. diminuisce la velocità di solubilizzazione
- se  $\Delta G < 0$  → soluzione spontanea
- idealità: miscelazione non provoca scambi termici

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H = 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\} \Delta G < 0$$

↳ # conformaz. possibili nello spazio che possono assumere 1 e 2 (soluto e solvente)

- voluto  $\Delta S$  con MODELLO RETICOLARE per stabilire tutte le possibili disposizioni spaziali → solo soluto

$$\Delta S_M^{comb} = k \left[ \ln \Omega_{1,2} \cdot (\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) \right]$$

← solo solvente

↳ miscela soluto-solvente

- $\Delta G$  cambia composizione, ho min e max con intervalli di solubilità e intervalli di insolubilità
- per alte T aumenta solubilità
- abbassando T ho max e min
- diagramma per sapere a quale T devo avere una miscela con una tale composizione per cui è solubile
- T critico inferiore  $\rightarrow$  per avere soluz. devo abbassare T
- se alzo T perdo il legame o ponte H
- abbassamento entalpico favorito da ponte H se alzo T non ho più guadagno entalpico e quindi abbassamento del  $\Delta G$  (ESAME)
- è possibile risalire al parametro di F-H per determinare solubilità
- METODO APPROSSIMATIVO proposto da Hildebrand per stabilire valore di  $x_{1,2}$ , METODO dei PARAMETRI di SOLUBILITÀ,  $\delta$

$$\delta_i = \sqrt{E_i^{\text{coh}}} = \sqrt{\frac{\Delta E_i^{\text{VI}}}{V_i}}$$

$\swarrow$  energia che devo vincere per avere solubilità

$\swarrow$  energia coesiva

- METODO dei CONTRIBUTI di GRUPPO by Small e Hoy che suddividono polimero in "pezzi" con specifico solubilità, la sommatoria delle forze coesive diviso il volume molare mi dà il parametro di solubilità

$$\delta_i = \frac{\sum F_i}{V_i}$$

22/10/2014

- macromolecole disciolte nel solvente formano delle "sfere" entrando in interazione con il solvente
- molecole solvente stanno intorno e permeano le macromolecole
- al di sopra della T critica superiore qualsiasi miscela è solubile (Fig 3-10)
- energia di evaporizzazione = energia coesiva che devo superare per vincere le interazioni tra le molecole e farlo solubilizzare

## METODO di DETERMINAZIONE dei P.M.

1. P.M. MEDIO NUMERALE  $\langle M_n \rangle$
2. P.M. MEDIO PONDERALE  $\langle M_w \rangle$

$$I = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{INDICE di POLIDISPERSITÀ}$$

↳ in casi eccezionali  $I = 1$

- proprietà soluzione cambiano in base al P.M.  
↳ (colligative) ⇒ vedi tabella su slide
- importante la CROMATOGRAFIA o PERMEAZIONE di GELO che ci permette una misura diretta del P.M.
- i metodi che sfruttano le proprietà colligative per determinare P.M. contano # particelle
- molte tecniche inutili per misurare P.M. dal p.to di vista pratico  
lo più attendibile è lo GPC, semplice nonostante sia poco preciso

## PRESSIONE OSMOTICA

- molecole solvente diluiscono lo zono a > concentrazione di soluto → EQUILIBRIO CHIMICO TERMODINAMICO

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} \quad \text{LEGGE di VAN'T HOFF}$$

↳ densità ↳ P.M.

- grafico con rapporto  $\frac{\pi}{C}$  in funz. delle ≠ soluzioni a ≠ concentrazione, utilizzato per biopolimeri, con elevato P.M.

## PRESSIONE di VAPORE

- soluto in solvente abbassa la tensione di vapore

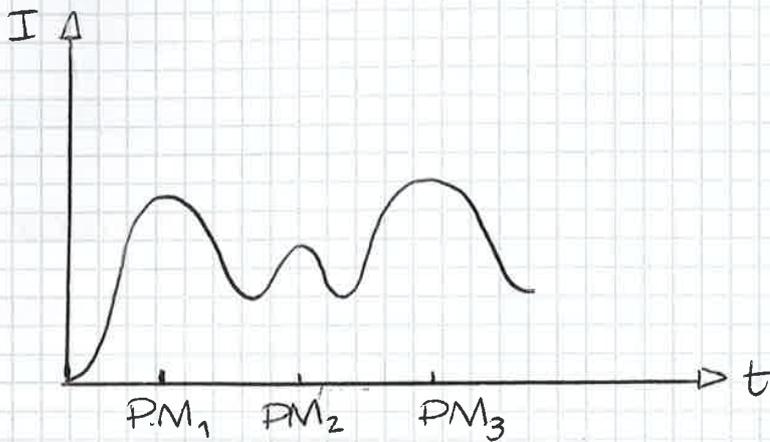
$$\lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta P}{C} \right) = - \frac{P_1^0 V_1^0}{M_n}$$

- OSMOMETRO o TENSIONE di VAPORE, molto sensibile
- misura differenza di T tra resistenze, correlato al P.M.
- camera chiusa in cui ho T ≈ tensione vapore
- tecnico molto complicato

- MOLTI errori che si accumulano e risultato finale inserito in una legge empirica → MOLTO APPROSSIMATA

## GEL-PERMEATION CHROMATOGRAPHY (GPC)

- fenomeni di interaz. tra fase mobile → SOLVENTE ⇒ EWENTE e fase fisso → SOLUTO, POLIMERO è una fase SOLIDA POROSA
- principio cromatografico
- fase fisso usato per imballare una fase mobile
- Molecole grosse dimensioni passano attraverso i vuoti della colonna della fase fisso mentre le particelle più piccole passano e si "incastrano" nei pori → PERCORSO PIÙ TORTUOSO per uscire dalla colonna quindi impiegano più tempo



↓  
elevato tempo di ritenzione

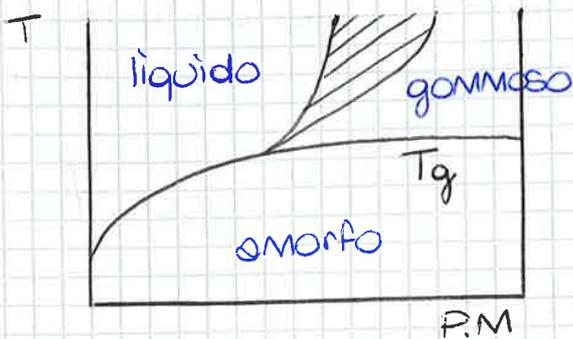
$$PM_1 > PM_2 > PM_3$$

tempi > hanno peso molecolare <

- preparo standard di polimeri monodispersi (molto costosi) per riportarli poi su un grafico → retto di taratura
- all'uscita del polimero posso usare segnali UV-VIS oppure un rivelatore di indice di rifrazione
- problema è che analisi dà info su tempi
- velocità uscita dipende da dimensioni molecole e solvente in cui ho le molecole disperse → PROBLEMI di VOLUME IDRODINAMICO  
→ polimeri monodispersi
- pochi standard derivabili da polioddiz. anionico vivente
- gli standard hanno volumi idrodinomici ≠ dei polimeri che vedo a misurare perché non posso avere una retta di taratura  $t$  polimero
- se la fase fisso non riesce a filtrare le molecole avrà molecole grandi che passano nei vuoti → ampio flusso

per polimeri "amorfi" intendiamo solo TERMOPLASTICI

- zona nera del grafico dipende da polidispersità, aumenta con l'aumentare della polidispersità poiché ho sempre più alto differenza tra macromolecole che si muovono e molecole che allo stesso T stanno ferme poiché troppo grandi
- quando ho polimero monodisperso in teoria non ho la "zona nera"
- processo reversibile tra VETROSO-GOMMOSO-FLUIDO
- stato vetroso = rigido e fragile



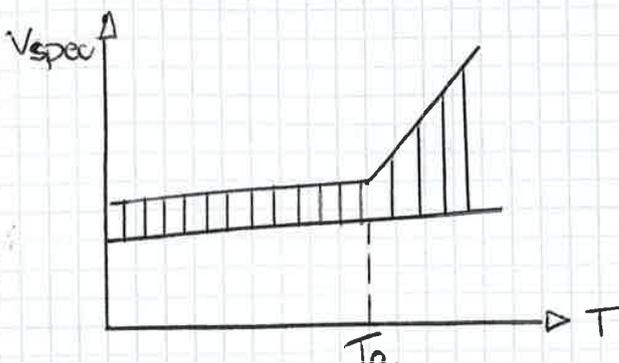
23/10/2014

## TRANSIZIONE VETROSA

- ≠ interpretazioni:
  - > TEORIA del VOLUME LIBERO
  - > // TERMODINAMICA
  - > // CINETICA
- $T_g$  all'interno di un intervallo ampio
- $T_g$  cambiano in funz. del metodo di analisi che utilizzo per misurare e in funz. della velocità di raffreddamento
- il materiale cambia il suo comportamento vicino alla  $T_g$

## TEORIA del VOLUME LIBERO

- materiale ha del volume libero tra una macromolecola e l'altra
- riscaldando osservo un aumento lineare del volume libero
- aumento T → moti Browniani → aumento energia cinetica → \*

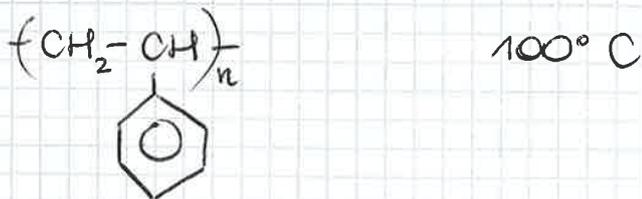


- sotto  $T_g$  posso avere MOTI ELEMENTARI per cui ho movimenti anche se sono nello stato congelato vetroso
  - moti elementari = TRANSIZIONI SECONDARIE (non del 2° ordine - ESAME) alle  $T$  indicate con  $\beta, \gamma, \delta$
- riassunto su slide + tabella  $T_g$  e  $T_f$

• possiamo definire per i principali pdimeri la  $T_g$  e la  $T_f$ , per quelli per cui non possiamo definire la  $T_f$  è perché sono solo amorfi

• polipropilene può essere anche SEMI CRISTALLINO per la STEREOREGOLARITÀ

→ unità strutturali polietilene, polipropilene e polistirene con  $T_g$  (ESAME)



### FATTORI che INFLUENZANO $T_g$

- > natura chimica catene ← !!
- > forze intermolecolari
- > densità di reticolazione
- > grado cristallinità
- > P.M
- > addizione di coriche
- > plastificanti

• moti molecolari determinati dalla FLESSIBILITÀ della CATENA che determinano  $T_g$

• energia di attivazione fondamentale per  $T_g$

• a parità di flessibilità entrano in gioco le dimensioni dei SOSTITUENTI, ingombro sterico

→ coniche inorganiche ceramiche? (ESAME)

SILICE →  $\text{SiO}_2$

POOS → silice aperta o gobbio ⇒ ho volume libero

→ caso cambio se dispendo SILICE o POOS? (ESAME)

- coniche disperse aumentano rigidità ma se inserisco dei POOS che hanno molto volume libero i 2 effetti si controbilanciano poiché dà spazio alle molecole di muoversi quindi non ho un aumento di  $T_g$
- plastificanti, molecole di piccole dimensioni che favoriscono i moti delle molecole → abbassano  $T_g$

↳ usati per facilitare la lavorazione del materiale

es PVC ha  $T_g$  molto vicina a  $T$  di degradazione!

- se ho polidispersità allungata catene a basso P.M. agiscono da plastificante
- plastificante deve essere compatibile, solubile col polimero

• stesso trattamento solubilità POL-SOLV  $\approx$  POL-POL

• se miscelo polimero A e B, o sono completamente miscibili o si solubilizzano ( $\Delta G < 0$ )

• 2 polimeri allo stato fuso sono sempre miscibili sopra UCST → in questo caso moti cooperativi si influenzano gli uni con gli altri

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

EQ.NE di FOX

• eq.ne Fox ci permette di avere combinazione di polimeri in determinati rapporti per cui ho la  $T_g$  che voglio

• se 2 polimeri sono immiscibili i 2 si comportano come se non ci fosse l'altro quindi ho 2  $T_g$

← analogo

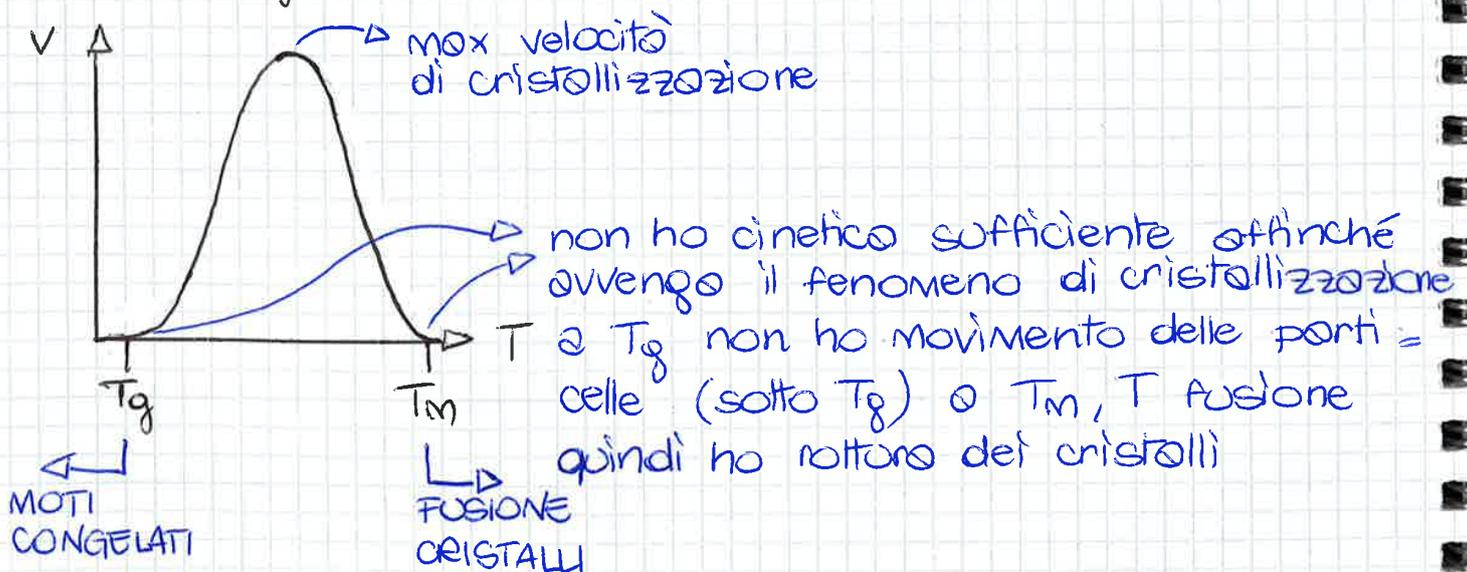
• copolimero a blocchi dà una separazione di fase → ho 2  $T_g$

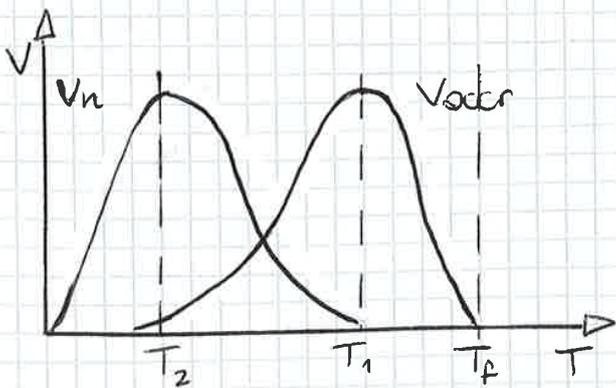
• // alternato e statistico dà una miscela ~ → ho 1  $T_g$  che sono la media pesata delle sequenze del polimero

• eq.ne di fox valida anche per copolimeri alternati e statistici

o ISOTATTICO cioè per polimerizzazione metallo coordinato  
 +  
 polimero cis + stereoregolatore di trans  
 +  
 difetti sequenziali testa-testa o coda-coda che danneggiano la stereoregolarità

- se ho una geometria ordinata, regolarità strutturale mi permette il ripiegamento che forma la lamella
- polietilene anche se ha molte ramificazioni ha una porzione cristallina
- condiz. necessario ma non suff. è l'ISOMERIA dell'unità strutturale
- se non dà tempo o far raffreddare il fuso questo potrebbe diventare amorfo → CONDIZ. CINETICA
- > flessibilità, mobilità ; < tempo o far avvenire ripiegamenti
- velocità ripiegamento dipende dalla molecola e dalla sua flessibilità
- PET molto rigido ed es, per presenza anello aromatico nella catena
- del diagramma: la velocità in funz. della T presenta un max tra  $T_g$  e  $T_m$





- $V_{occr} \gg V_n \rightarrow$  pochi cristalli e di grosse dimensioni a  $T_1$
- a  $T_2$  alta  $V_n$  e basso  $V_{occr}$ , ho tantissimi embrioni cineticamente stabili  $\rightarrow$  tanti cristalli e di piccolissime dimensioni
- sottoraffreddamento controllo dimensioni  $r^*$  e quindi la morfologia del polimero, fondamentale per la stabilità termodinamica

### EFFETTO della CRISTALUNITÀ e della MORFOLOGIA

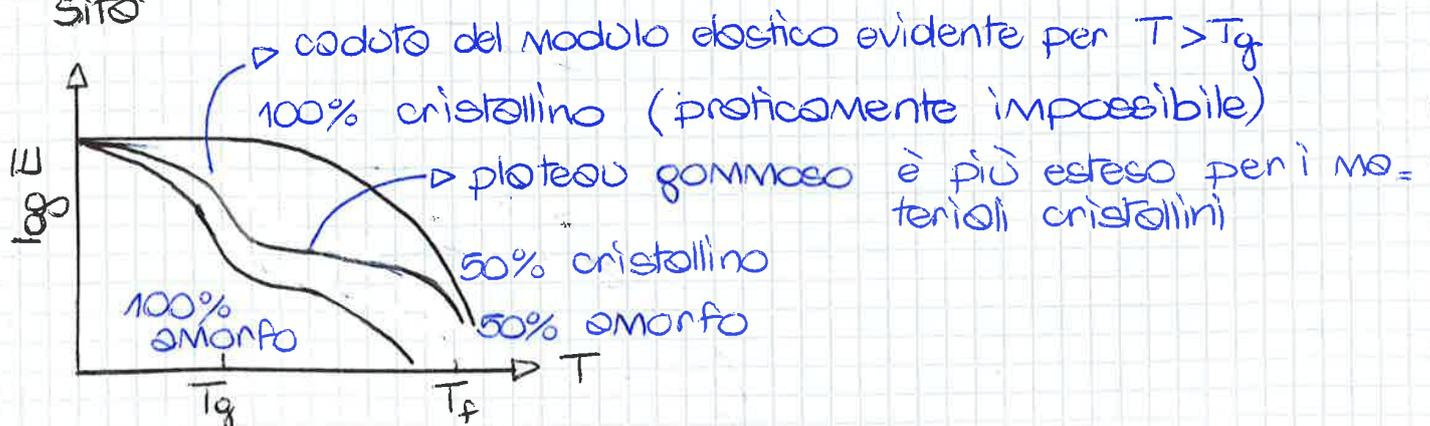
$\hookrightarrow$  fondamentali sulle proprietà meccaniche

LDPE  $\rightarrow$  via radicalico, ramificazioni che ostacolano i ripiegamenti

HDPE  $\rightarrow$  Ziegler-Natta, lineare, no ostacoli al ripiegamento  
 $\hookrightarrow$  migliore carico a rottura, modulo di Young, la  $T$  di distorsione e quello di fusione

$\Rightarrow$  porzione cristallina migliora nettamente le proprietà meccaniche

$\Rightarrow$  per distinguere LDPE e HDPE faccio una prova di densità



- terminata la zona vetroso la parte cristallina permene
- la parte sferulitica è rafforzante effetto ben visibile a  $T > T_g$
- anche la dimensione dei cristalli ha un effetto sulla  $T_{fus}$  che aumenta all'aumentare della dimensione dei cristalli

dello parte amorfo mi dà 10% cristallino

- metodo poco usato

## POLIMERI LIQUIDO-CRISTALLINI

↳ allo stato fluido mantengono ordine strutturale

- STATO MESOMORFO MESOGENO, ha ≠ strutture:
  - > NEMATICA
  - > COLESTERICA → struttura elicoidale
  - > SMETTICA

## VISCOELASTICITÀ

- materiale elastico nel momento in cui applico una sollecitazione subisce una deformazione che viene recuperata quando la sollecitazione, il carico, viene rimosso
- // // segue la legge di Hooke (legge lineare)

$$\sigma = E \epsilon$$

indipendente dal tempo e dalle velocità di applicazione del carico



↳ (detti infatti fluidi newtoniani) ←

- materiali fluidi viscosi regolati dalla legge di Newton

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon}^*$$

$\eta$ : viscosità

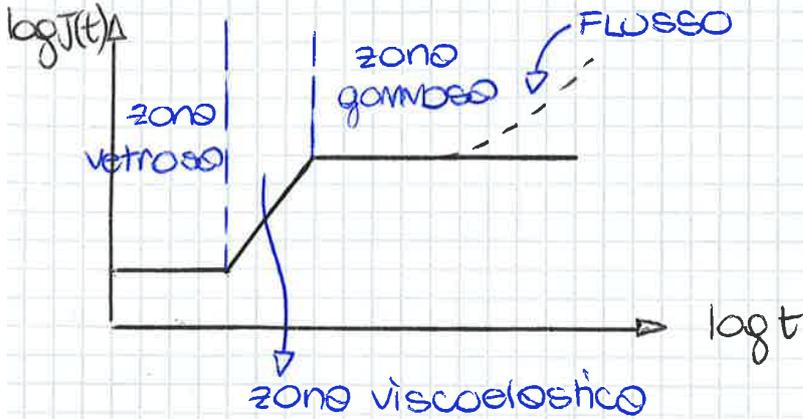
- polimeri viscoelastici hanno un comportamento intermedio tra materiali fluidi viscosi e puramente elastici

sotto  $T_g$  → comportamento elastico

sopra  $T_g$  → // viscoso, innescano moti e scorrimento tra le molecole\*

- deformaz. viscosa è irreversibile quando la sollecitazione viene rimossa
- comportamento cambia in funz. dello  $T$  e del tempo

- se applico sforzo per tempi bassi il materiale nello stato vetroso si deforma solo per una distorsione dei legami
- nel tempo la distorsione iniziale dei legami innesca moti cooperativi, da stato vetroso o gommoso, aumento la deformabilità; poi scorrimento → FLUIDO



- se ho un materiale reticolato ho impedimento scorrimento viscoso quindi non avrà contributo deformaz. viscoso; quindi polimeri termoindurenti

#

polimeri termoplastici per cui ho tutti e 3 i contributi

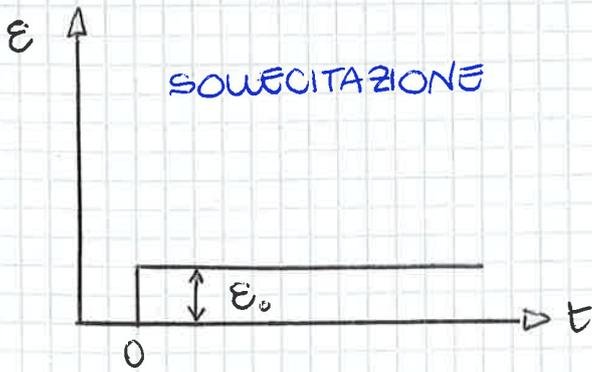
→ vedi grafici

- se rimuovo istantaneamente la sollecitazione applicata il contributo elastico viene recuperato, tratto lineare nel grafico  $\perp$  al tempo; subito dopo recupero la deformaz. viscoelastica
- se ho un materiale viscoelastico reticolato la deformazione viene recuperata completamente ma non istantaneamente, nel tempo \*
- se ho // // termoplastico la deformaz. NON viene recuperata

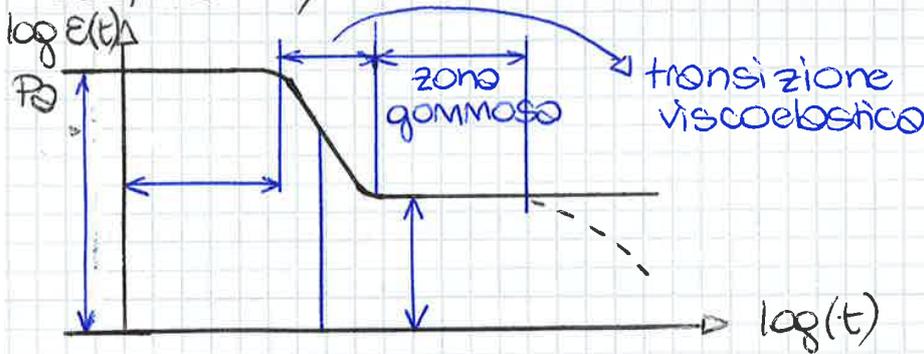
→ altro grafico

\* questione entropica per cui dopo una distensione dei legami le molecole tendono a ritornare nella loro struttura a random coil termodinamicamente più favorita

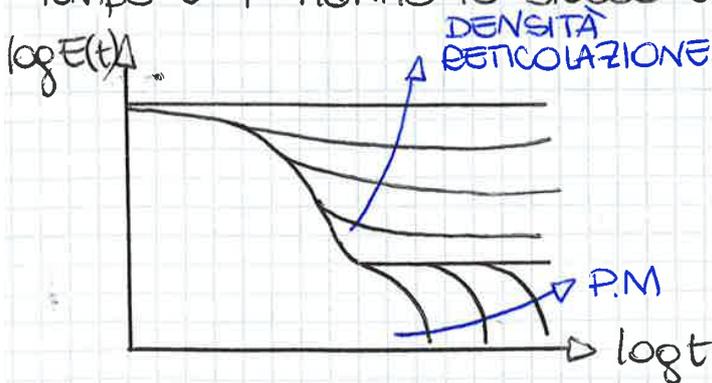
- tempo di recupero dipende da  $T_g$
- deformazione proporzionale al carico → vero entro certi limiti
- i polimeri altamente reticolati o (semicristallini) non presentano il termine  $\epsilon_3$ 
  - ↓
  - vincoli ma se ho tempi suff. ho riorganizzazione



- legami tendono a riorganizzarsi con un rilassamento delle tensioni (moti cooperativi)
- sforzo rilassa, scorrimento molecole le une sulle altre; sforzo diminuisce fino ad annullarsi
- materiale: CEDE  $\rightarrow$  RILASSA  $\Rightarrow$  il suo modulo varia nel tempo, a  $t$  iniziale è costante poi diminuisce per i moti cooperativi; va a 0 se ho scorrimento viscoso



- riarrangiamento per contributo viscoelastico
- tempo e  $T$  hanno lo stesso effetto su materiale polimerico



- all'aumentare del P.M. viene ritardato il contributo viscoso alle cadute del modulo
- se il polimero è reticolato il contributo viscoso viene soppresso
- se n° reticolato  $\gg \rightarrow$  comportamento elastico

**PRINCIPIO di SOVRAPPOSIZIONE di BOLTZMAN**

- la risposta del materiale può essere scomposta in una serie di sollecitazioni e gradino

$$D(T_1 + T_2) = D(T_1) + D(T_2)$$

- ho uno specifico  $\sigma_T \neq$  materiale
- posso costruire CURVA MAESTRA che mi indico andamento modulo per tempi lunghi o partire da prove sperimentali a tempi brevi e alle T che inserisco in un grafico e le sposto di un fattore di shift  $\sigma_T$



### MODELLI VISCOELASTICI

- posso prevedere il comportamento di un materiale di creep e il rilassamento degli sforzi attraverso dei modelli
- comportamento elastico  $\rightarrow$  legge di Hooke

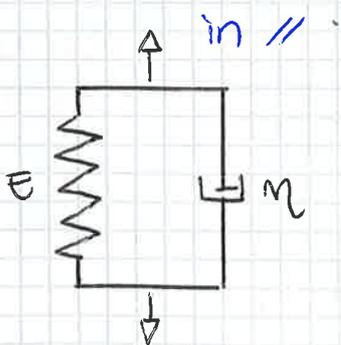
$$\sigma = \epsilon E$$

es molla  $\rightarrow$  immagazzino energia che viene poi rilasciata

- // di un fluido viscoso  $\approx$  PISTONE  $\rightarrow$  legge di Newton

$$\sigma = \eta \dot{\epsilon} = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$$

$\rightarrow$  dissipazione di energia



elemento di Voigt



elemento di Maxwell

MOLLA + PISTONE

$\rightarrow$  meno descrizione contributo viscoso

- medio comportamento istantaneo della molla e quello ritardato del pistone

### MODELLO di VOIGT

- applicando sforzo  $\sigma$  non ho estensione istantanea della molla poiché ritardata dal pistone posto in //
- se aumento la viscosità avrò un  $>$  ritardo
- modello si adatta al comportamento di creep

$$\sigma_1 = \epsilon E$$

MOLLA

$$\sigma_2 = \eta d\epsilon/dt$$

PISTONE

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} \Rightarrow \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt}$$

Legge di Hooke

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\dot{\sigma}}{\eta}$$

Legge di Newton

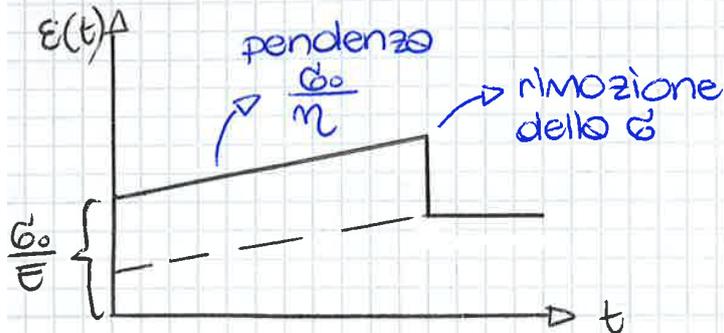
$$\frac{d\epsilon_{tot}}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\dot{\sigma}}{\eta}$$

nel creep ho sforzo cost  $\dot{\sigma} = 0$

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

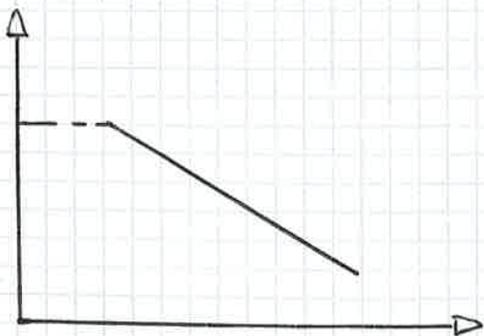
$\downarrow \Rightarrow 0$

modello di Maxwell descrive bene comportamento viscoso



nel ribassamento degli sforzi  $\epsilon = 0$

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



→ né M. né V. riescono a descrivere comportamento viscoelastico

### MODELLO VOIGT-KELVIN

• modello multielemento = diversi elementi in serie e in //

## b) LIQUIDO VISCOSO IDEALE

↳ legge di Newton

- $\delta = \frac{\pi}{2}$ , lo sforzo è sempre sfasato di  $90^\circ$  rispetto alla deformazione → risposta sfasata rispetto alla sollecitazione.

$$\dot{\sigma} = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{con} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \omega \varepsilon_0 \cos(\omega \cdot t)$$

$$\dot{\sigma} = \eta \omega \varepsilon_0 \cos(\omega \cdot t) = \dot{\sigma}_0 \sin\left(\omega \cdot t + \frac{\pi}{2}\right)$$

$$\text{con } \dot{\sigma}_0 = \eta \cdot \omega \cdot \varepsilon_0$$

- $\delta$  diventa risultato per capire carattere viscoso di un materiale polimerico, in funz. della  $T$

$$0 < \delta < 90^\circ \quad \text{per} \quad T < T_g$$

## c) MATERIALE con COMPORTAMENTO VISCOELASTICO

→ vedi slides

$$\dot{\sigma} = \dot{\sigma}_0 \sin \omega t \cos \delta + \dot{\sigma}_0 \cos \omega t \sin \delta$$

$$E' = \frac{\dot{\sigma}_0}{\varepsilon_0} \cos \delta$$

$$E'' = \frac{\dot{\sigma}_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

↳ MODULO ELASTICO

↳ MODULO DISSIPATIVO

$$\dot{\sigma} = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

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

↳ caratterizza comportamento materiale, misura  $\tan \delta$

$$e^{i\delta} = \cos \delta + i \cdot \sin \delta$$

$$E^* = \frac{\dot{\sigma}_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + i \frac{\dot{\sigma}_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

$$E^* = E' + i E''$$

Modulo meccanico di un materiale polimerico è un modulo complesso

## PROPRIETÀ MECCANICHE

- deformazioni associabili a 3 contributi:
  - > AUMENTO ENERGIA POTENZIALE
  - > INNESCO PROCESSI VISCOELASTICI
  - > FUSO e SCORRIMENTO tra le CATENE

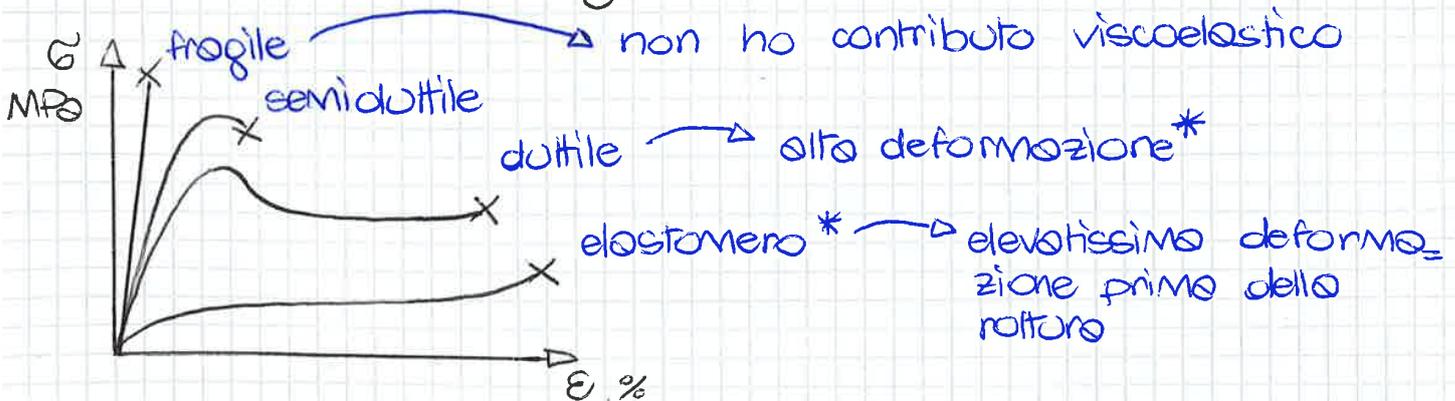
a basse T un solido vetroso si comporta come un materiale elastico

- al crescere di T aumenta il volume libero



## DEFORMAZIONE

- prova con dinamometro
- grafico: curva-deformazione



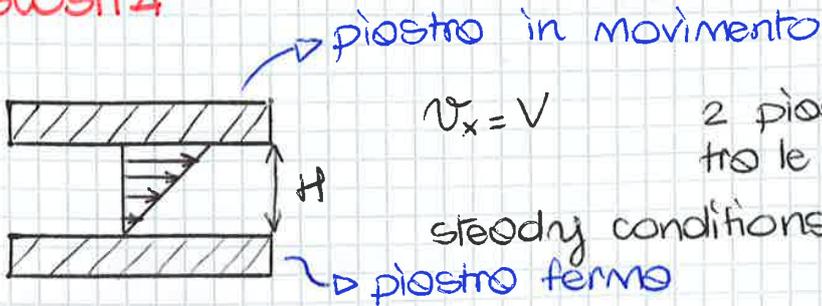
- 4 tipi di comportamento a trazione per materiali polimerici

\* macromolecole si muovono, "srotolandosi", sotto una sollecitazione

\* bassi sforzi alta deformazione, manca contributo elastico; mobilità elevata, vengono subito attivati i moti cooperativi

# VISCOSSITÀ

11/11/2014



2 piastre piane molto estese  
tra le quali ho 1 fluido

steady conditions

- nel caso di stato stazionario campo di moto indipendente dal tempo
- nei primi secondi ho moto della piastra, moto dinamico che poi si stabilizza e anche nel fluido si instaura un moto stazionario

## CONDIZIONI AL CONTORNO

$$\left. \begin{aligned} v_x(y=0) &= 0 \\ v_x(y=H) &= V \end{aligned} \right\} \text{slip conditions}$$

- il liquido si mette in moto con la stessa velocità della piastra
- non ho scorrimento tra liquido e piastra
- moto del liquido a contatto con piastra inferiore è nullo

## MOTO LAMINARE

- regime laminare se liquido che scorre nel tubo non ha componente  $\perp$  rispetto al moto del liquido
- velocità in direzione del flusso



- profilo della velocità è lineare (da dati sperimentali)

$$v_x(y) = \frac{y \cdot V}{H}$$

- come se ci fossero tantissimi strati di fluido che si trasciano uno a vicenda, ho transf. di quantità di moto andando da  $y=H$  a  $y=0$
- flusso di quantità di moto dipende da viscosità  
↳ o sforzo di taglio

quantità di moto avviene durante l'orto

LIQUIDO  $\mu \downarrow$  se  $T \uparrow$

$$\mu \sim e^{-bT}$$

con l'aumentare della  $T$  intens. secondarie diminuiscono perché deboli

GAS  $\mu \uparrow$  se  $T \uparrow$

$$\mu \sim \left(\frac{T}{T_0}\right)^n$$

// // // // aumentano gli orti tra le molecole e quindi aumento la probabilità di transf. di quantità di moto

- \* tensore sforzi  $\sim$  flusso quantità di moto che si trasferisce dall'alto al basso  $\downarrow$   
 si riferisce all'unità di superficie e di tempo

$$\tau = \text{Flusso di quantità di moto} = \frac{\text{quantità di moto}}{\text{unità superf.} \cdot \text{unità tempo}}$$

$$\text{Flusso di materia} = \frac{\text{massa}}{\text{unità superf.} \cdot \text{unità tempo}}$$

$$F = m \cdot a \quad \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^2 = \text{N}$$

$$\tau = \frac{\text{kg} \cdot \text{m/s}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \quad \rightarrow \text{si trasferisce contro gradiente}$$

- \* forza tangenziale per unità di superficie del pto di vista meccanico o trasferimento di quantità di moto dal pto di vista chimico

$$\mu = -\tau_{yx} \cdot \left(\frac{dv_x}{dy}\right)^{-1} \Rightarrow \text{Pa} \cdot \frac{1/\text{m/s}}{\text{m}} = \text{Pa} \cdot \text{s}$$

H<sub>2</sub>O @ 20°C      1 mPa·s

olio @ 20°C      0,010 mPa·s

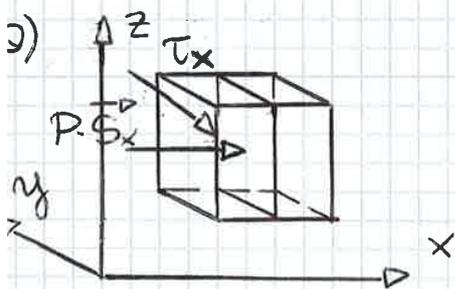
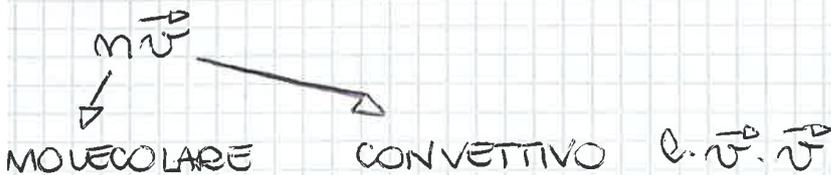
$$\begin{matrix} v_x \rho \cdot \vec{v} \\ v_y \rho \cdot \vec{v} \\ v_z \rho \cdot \vec{v} \end{matrix} \rightarrow \begin{cases} \rho v_x v_x \\ \rho v_x v_y \\ \rho v_x v_z \end{cases} \quad \text{analogamente per } v_y \text{ e } v_z$$

$$\begin{bmatrix} \rho v_x v_x & \rho v_x v_y & \rho v_x v_z \\ \rho v_y v_x & \rho v_y v_y & \rho v_y v_z \\ \rho v_z v_x & \rho v_z v_y & \rho v_z v_z \end{bmatrix}$$

↳ componente lungo l'asse x del flusso convettivo di q.m. analogamente lungo l'asse y e lungo l'asse z.

12/11/2014

TRASPORTO della QUANTITÀ di MOTO



faccio sezione di volume  $dV = dx dy dz$  in moto  $v(v_x, v_y, v_z)$  e immagino di togliere la parte di fluido  $dx$  della sezione. La forza di quella parte di fluido che esercitavo sul resto del volume era la pressione che agiva sia in moto sia fermo  $\rightarrow$  ma non basta la pressione, è solo una parte

Il fluido si sta muovendo: bisogna considerare anche la componente delle forze viscosi che sono dovute alla presenza di un gradiente di velocità

TRASPORTO MOLECOLARE  $m \vec{v}$ :

> componente pressione:  $F = P \cdot S^{\vec{v}}$

↳  $\perp$  alla sezione

> forze viscosi  $\rightarrow$  non è per forza  $\perp$  o tangenziale alla sezione

↳ hanno direzione generica data da  $v(v_x, v_y, v_z)$

$$\bar{\Phi} = \frac{q.m.}{\text{superficie} \cdot \text{tempo}}$$

$\bar{\Phi}_{xx}|_x \cdot \Delta y \Delta z$ : componente x della velocità di ingresso dello q.m. in ingresso dello fessio  $\Delta y \Delta z$

$\bar{\Phi}_{xx}|_{x+\Delta x} \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ : componente x della velocità di uscita dello quantità di moto dello fessio  $\Delta y \Delta z$

$$\begin{aligned} & \Delta y \cdot \Delta z (\bar{\Phi}_{xx}|_x - \bar{\Phi}_{xx}|_{x+\Delta x}) + \\ & + \Delta z \cdot \Delta x (\bar{\Phi}_{yy}|_y - \bar{\Phi}_{yy}|_{y+\Delta y}) + \\ & + \Delta x \cdot \Delta y (\bar{\Phi}_{zz}|_z - \bar{\Phi}_{zz}|_{z+\Delta z}) + \\ & + \underbrace{\rho g_x \cdot \Delta x \Delta y \Delta z}_{\text{gravità}} \neq 0 \end{aligned}$$

BILANCIO di QUANTITÀ di MOTO

→ divido per  $\Delta x \Delta y \Delta z$  e fessio tendere  $\Delta x \Delta y \Delta z \rightarrow dx dy dz$

$$-\left( \frac{\partial \bar{\Phi}_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{\Phi}_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{\Phi}_{zx}}{\partial z} \right) + \rho g_x = 0$$

$$0 = \nabla \cdot \bar{\Phi} + \rho \vec{g}$$

$$\bar{\Phi} = p \cdot \vec{s} + \rho \vec{v} \vec{v} + \rho \vec{s}$$

EQUAZIONE di CONSERVAZIONE dello q.m. in CONDIZIONI STAZIONARIE

$$-(\nabla \cdot \rho \vec{v} \vec{v}) - \nabla p - \Delta \tau + \rho \vec{g} = 0$$

$$(2\pi r L) \Phi_{rz}|_r$$

velocità d'ingresso della q.m. attraverso la superficie laterale del cilindro =

$$2\pi(r + \Delta r)L \Phi_{rz}|_{r+\Delta r}$$

// di uscita della q.m. // // // // (cilindro esterno)

$$(2\pi r \Delta r L) \cdot \rho \cdot g$$

forza di gravità in direz. z

-> divido per  $2\pi \cdot \Delta r L$  e faccio tendere  $\Delta r \rightarrow 0$

$$(2\pi r \Delta r) \Phi_{zz}|_{z=0} - (2\pi r \Delta r) \Phi_{zz}|_{z=L} + (2\pi r L \Phi_{rz})|_r - (2\pi r L \Phi_{rz})|_{r+\Delta r} + 2\pi r \Delta r L \rho g = 0$$

$$\left( \frac{\Phi_{zz}|_{z=0} - \Phi_{zz}|_{z=L}}{L} + \rho g \right) r - \frac{\partial}{\partial r} (r \Phi_{rz}) = 0$$

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left( \frac{r \Phi_{rz}|_{r=0} - r \Phi_{rz}|_{r=r+\Delta r}}{\Delta r} \right)$$

q.m. flusso

$$v_z(r)$$

$$\Phi_{zz} = ? ; \Phi_{rz} = ?$$

flusso q.m. in direzione z = ?

• attraverso parete laterale non ho componente convettiva

$$\Phi_{rz} = \tau_{rz} + \rho v_r v_z$$

$\downarrow \Delta = 0$

$$v_r = 0$$

$$\Phi_{rz} = -\mu \frac{\partial v_z}{\partial r}$$

→ uso legge di Newton, non ho P poiché sto considerando la parete esterna

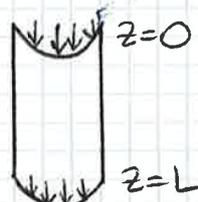
$$\Phi_{zz} = P + \tau_{zz} + \rho v_z v_z = P - 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} + \rho v_z v_z$$

do tabello

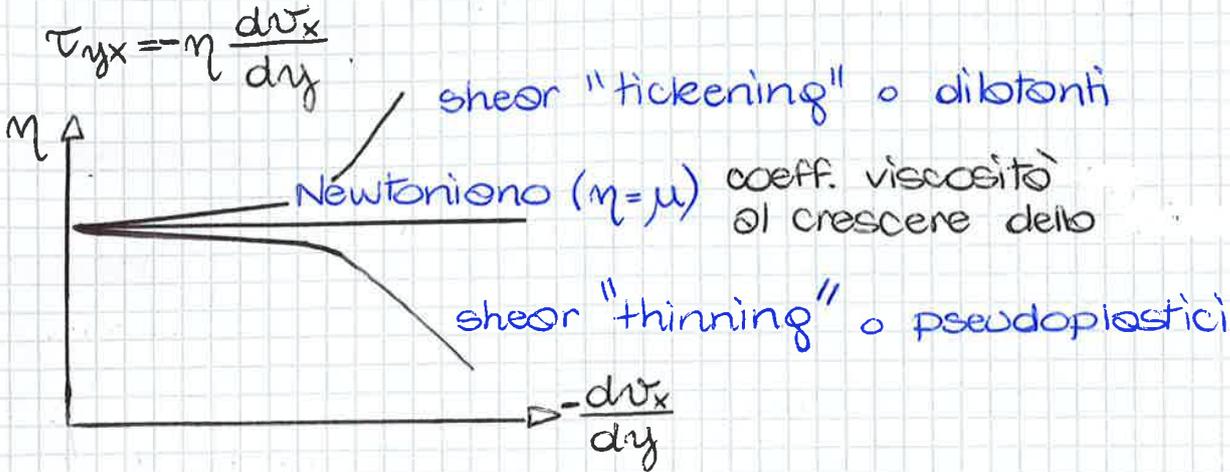
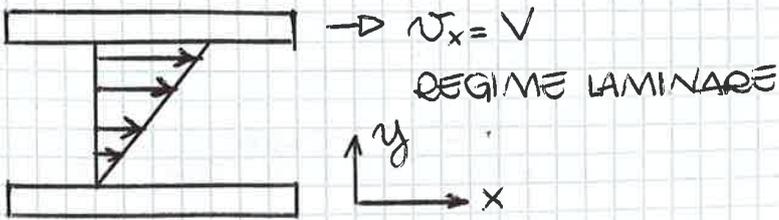
• profilo velocità non dipende da z ma dal raggio

$$v_z = v_z(r)$$

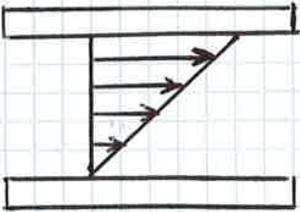
$$\rho v_z v_z|_{z=0} = \rho v_z v_z|_{z=L}$$



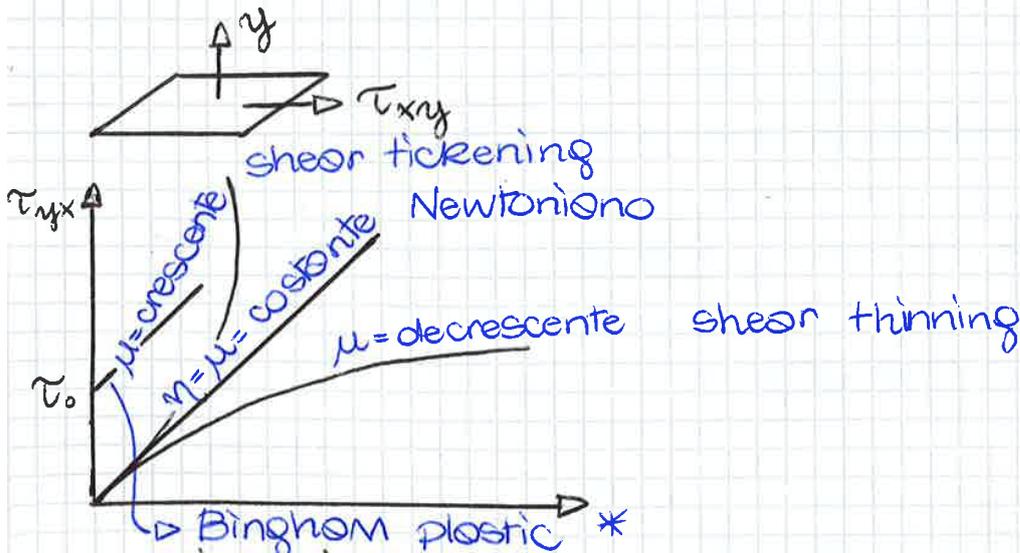
13/11/2014



pendenza > se gradiente velocità >



la viscosità diminuisce con il gradiente di velocità



• valore di soglia  $\tau = \tau_0$ , fino a che non raggiungo questo lim il liquido non si mette in moto, poi posso avere anche un fluido viscoso

\* es ketchup, forza gravità non suff. per metterlo in moto

• categoria più diffusa: shear thinning, fluidi contengono

$$\tau_{yx} = -k \left( \frac{dv_x}{dy} \right)^{n-1} \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad *$$

modellare la dipendenza di  $\tau$  da  $\frac{dv_x}{dy}$

$n=1$   $k=\mu$  Newtoniano

$n < 1$  pseudoplastico (shear thinning)

$n > 1$  dilatante (shear thickening)

\* MODELLO di OSTWALD DE WALE

$$-\frac{dv_x}{dy} = (\varphi_0 + \varphi_1 |\tau_{yx}|^{\alpha-1}) \tau_{yx} \quad \text{MODELLO di ELLIS}$$

$\varphi_0, \varphi_1$  e  $\alpha \rightarrow$  parametri ottenuti dal fitting dei dati sperimentali

$\varphi_1 = 0 \rightarrow$  Legge di Newton

$\varphi_0 = 0 \rightarrow$  Legge della potenza

se  $\alpha > 1 \Rightarrow \varphi_1 |\tau_{yx}|^{\alpha-1} \rightarrow 0$  se  $\tau_{yx} \rightarrow 0$

per piccoli valori di  $\tau_{yx}$  si ricade nella Legge di Newton

se  $\alpha < 1 \Rightarrow \varphi_1 |\tau_{yx}|^{\alpha-1} \rightarrow 0$  se  $\tau_{yx} \rightarrow \infty$

per grandi valori di  $\tau_{yx}$  si ricade nella Legge di Newton

$$\tau_{yx} = -\mu_0 \frac{dv_x}{dy} + \tau_0 \quad \text{MODELLO di BINGHAM}$$

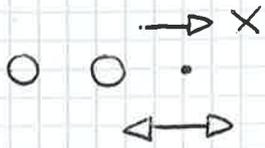
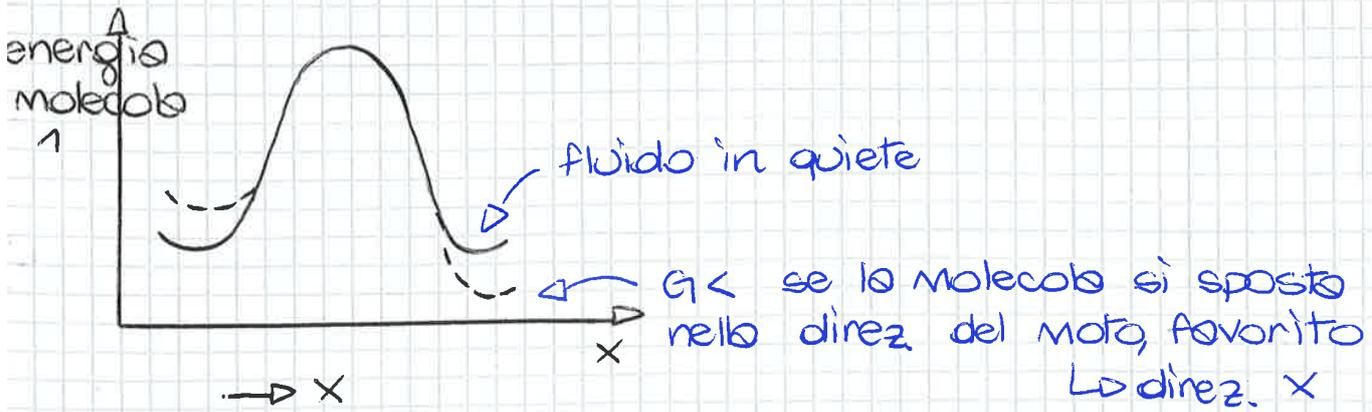
se  $|\tau_{yx}| > \tau_0$

$$\frac{dv_x}{dy} = 0 \quad \text{se } |\tau_{yx}| < \tau_0$$

$$\tau_{yx} = A \arcsin \left( -\frac{1}{B} \frac{dv_x}{dy} \right) \quad \text{MODELLO di EYRING}$$

$A, B$  parametri del modello

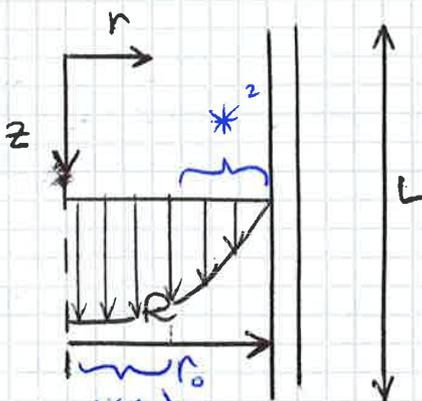
$$\tau_{yx} \rightarrow 0 \quad \mu = \frac{A}{B}$$



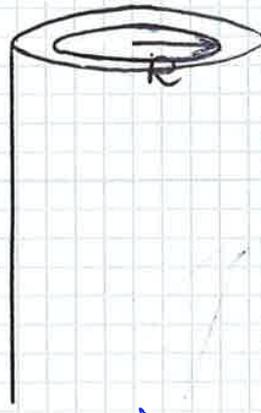
$$-\Delta G = \Delta G_0 \pm \left(\frac{\partial}{\partial S}\right) \left(\frac{\tau_{xy} x \cdot \tilde{V}}{2}\right)$$

o secondo che la molecola sia nella direz. del moto o meno, avrà quindi aumento o diminuzione del  $\Delta G$

### FLUIDI NON NEWTONIANI



$\tau_{xz}$



$\tau_{rz} = 0$  se  $|\tau_{rz}| < \tau_0$

$$\tau_{xz} = -\mu_0 \frac{dv_z}{dr} + \tau_0 \quad \text{se } |\tau_{rz}| > \tau_0$$

\*<sup>1</sup> flusso a pistone  $\frac{dv_z}{dr} = 0$ , non ho flusso di q.m

\*<sup>2</sup> fluido newtoniano

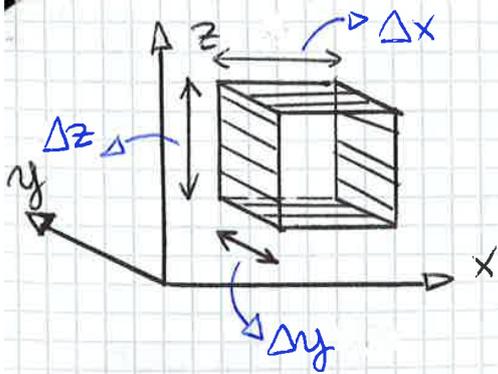
$$\tau_{rz} = \left(\frac{P_0^* - P_L^*}{2L}\right) \cdot r$$

con  $P^* = P - \rho g z$

$$P^*|_{z=0} = P|_{z=0} - \rho g \emptyset$$

$$P^*|_{z=L} = P|_{z=L} - \rho g L$$

devo inserire modello di Bingham no quello di Newton



flusso  
 $(\rho v_x)|_x \Delta y \Delta z$   
 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \text{m}^2 = \frac{\text{kg}}{\text{s}}$  PORTATA MASSICA  
 ↳ portata massica in entrata attraverso la faccia  $\Delta y \Delta z|_x$

$(\rho v_x)|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z$  ↳ portata massica in uscita

$(\rho v_y)|_y \cdot \Delta x \Delta z$   
 $(\rho v_y)|_{y+\Delta y} \Delta x \Delta z$

$(\rho v_z)|_z \cdot \Delta x \Delta y$   
 $(\rho v_z)|_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y$

$$\frac{dm}{dt} = \Delta x \Delta y \Delta z \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

↳ termine di accumulo di massa all'interno del sistema

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot \Delta x \Delta y \Delta z$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z = \Delta y \Delta z [(\rho v_x)|_x - (\rho v_x)|_{x+\Delta x}] + \Delta x \Delta y \cdot [(\rho v_z)|_z - (\rho v_z)|_{z+\Delta z}]$$

→ divido per  $\Delta x \Delta y \Delta z$  e faccio tendere a 0 le dimensioni del volume

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left( \frac{\partial}{\partial x} \rho v_x + \frac{\partial}{\partial y} \rho v_y + \frac{\partial}{\partial z} \rho v_z \right)$$

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - (\nabla \cdot \rho \vec{v})$  ↳ se ho fluidi incompr. primitivi posso semplificare EQ. NE CONTINUITÀ

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \Rightarrow (\nabla \cdot \vec{v}) = 0 \quad \text{poiché } \rho \neq 0 \text{ sempre}$$

fluidi incompressibili

sollecitazione rompe vuoti localmente  
 fibrille intorno ai croze tengono insieme il materiale fino a  
 che i croze non aumentano e rompono il materiale

## FRATTURA DUTTIVE

a  $T > T_g$  non ho rotture localizzate ma si innescano moti cooperativi che permettono scorrimento tra molecole a  $45^\circ$  rispetto alla tensione applicata  
 cedimento e frattura per **SNERVAMENTO** anticipato da deformazione lento

SNERVAMENTO + SCORRIMENTO  $\rightarrow$  FRATTURA

o FLUSSO  
 (molecole fluiscano nella direz. della sollecitazione, si "srotolano")

per stabilire la frattura posso anche escludere l'analisi del modo in cui è avvenuta la frattura  
 il comportamento dei materiali polimerici deriva dallo studio di Griffith

fratture localizzate, cricche, dipendono da una lunghezza critica

valore critico  $G_c = 2\gamma$

$\rightarrow$  2 nuove interfacce

$\hookrightarrow$  modificato tenendo conto della geometria con  $R_{IC}$

$$R_{IC} = \frac{G_c}{\sigma} \sqrt{\pi a}$$

con  $a$ : dimensione della cricca

indica resistenza a frattura, fattore dell'intensificazione degli sforzi

posso fare un test sperimentale di frattura a 3 punti

$\rightarrow$  eq.ne per trovare  $R_{IC}$

- lavoro molto complicato, molte misure per 4-5 provini
- diagramma sforzo a rottura in funz. della lunghezza dell'intaglio per cui la pendenza è  $R_{IC}$
- $R_{IC}$  mi indica qual'è l'energia necessario per rompere un materiale

MA

- $T < T_g$  quindi tutto questo sistema è valido solo per materiale fragile non duttile

- INITIATION
- > PROPAGATION
- > TERMINATION

la tecnica DSC misura  $T_g$  grazie alla differenza calorimetrica tra 2 campioni  
 ↳ prima della  $T_g$  ho un salto del  $C_p$  (calore specifico)

polimerizzazione → reaz. esotermica ⇒ posso misurare il calore (energia) sottratto dalla reaz.

esotermia prodotta da fotopolimerizzazione, per radiazione UV

competizione tra pigmento e reazione di fotopolim.

no ho info su conversione ma solo su entalpia

20/11/2014

• frattura crea nuove interfaccie

## PROVE di DUREZZA

es film antigraffio nelle lenti

durezza ↔ resistenza al graffio

durezza è propr. meccanica, > è  $T_g$  > è la durezza

> DUREZZA ROCKWELL e DUREZZA SHORE → da misura impronta lasciata da indentatore

> BALL REBOUND TEST → risposta energetica di un materiale che viene fatto rimbalzare ↔ ELASTICITÀ ↔ VISCOSITÀ  
 più rimbalza più elastico ↙

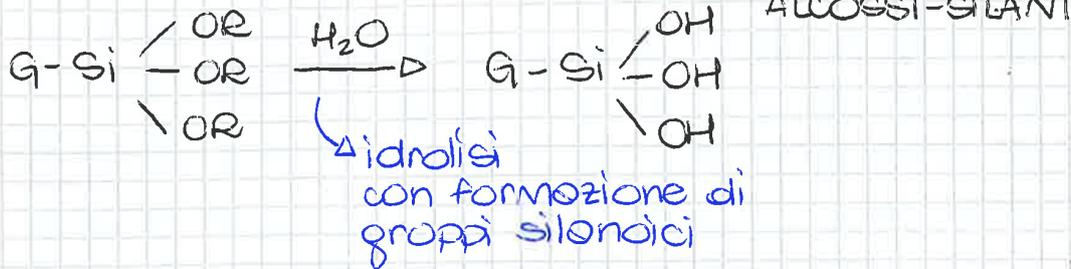
> DUREZZA SUPERFICIALE PERSOZ → no oscillazioni > → > è la rigidità del materiale, pendolo persoz; valore adimensionale

> SCRATCH TEST → misura del graffio, su superficie faccio passare un indentatore su cui applico forza crescente; misura forza necessario a graffiare la superficie; vedo forza lungo lo scorrimento che genera il graffio; dopo aver fatto il graffio vedo a vedere con un microscopio ottico l'intensità della forza. Si definisce il CRITICAL LOAD = forza che provoca il graffio; PD = penetration depth

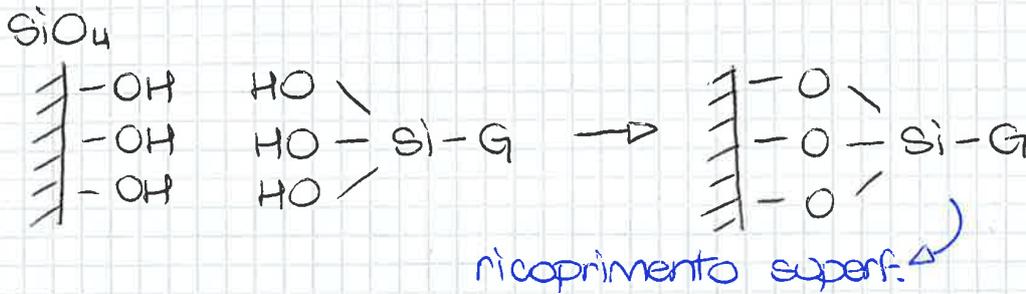
↳ segnale acustico in funz. dell'altezza dell'indentatore che posso registrare online

• nel grafico delle curve la pendenza negativa rappresenta il fatto che durante il processo di frattura il materiale si deforma plasticamente

- per avere un buon effetto di rinforzo necessario interazione tra matrice e carica con trasferimento della sollecitazione per un miglior rafforzamento  $\rightarrow$  buona adesione interfacciale
- Matrici polimeriche generalmente apolari mentre cariche polari (Silice, Alluminio) devono essere silanizzate per migliorare l'adesione



- sulla superficie della silice ho gruppi ossidrili



- devo scegliere il giusto alcossisilano
  - es silice nel polietilene
  - es poliuretano
  - $\rightarrow$  isocianato + diolo
- reazione per cui la silice si trovi a diretto contatto con il polimero
- se non ho buona adesione ho vuoti cioè difetti nella matrice polimerica
- se ho un materiale umido ho una caduta dello sforzo,  $\text{H}_2\text{O}$  agisce da plastificante, legame ponte H tra catene si spezza per interagire con l' $\text{H}_2\text{O}$  dando un materiale più flessibile
- carico a rottura aumenta decisamente se il filler è trattato

- se scaldo gas questo aumento di volume come un normale materiale elastico mentre la gomma si ritira!

$$f = \left( \frac{\partial G}{\partial L} \right)_{P,T} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{P,T}$$

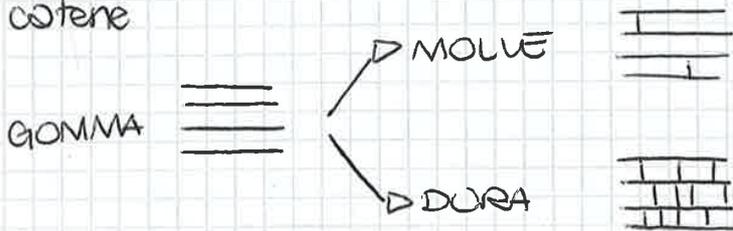
↳ richiamo entropico

- la forza del richiamo cresce con T
- da definizione meccanico o trazione termodinamica completa definizione dell'elastomero

25/11/2014

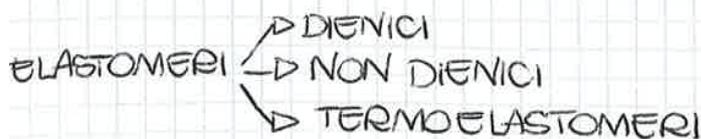
## VULCANIZZAZIONE

- legami intercatene per avere polimero elastomerico
- precursore elastomero è ad es polibutadiene che deve essere reticolato ad es con introduzione di S che costituisce ponti tra le catene



altamente deformabile

- se aumento molto la reticolazione non ho più elastomero ma avrò rottura fragile
- addizione S non sul doppio legame ma sulla posizione  $\alpha$  della catena
- S è radicalico crea legami tra catene
- facile strappare H o C  $\alpha$  su cui va poi ad attaccarsi S
- gomme dieniche facilmente arrivano a invecchiamento poiché doppio legame assorbe radiazione UV depolimerizzando la catena
- posso utilizzare S solo se ho doppi legami es gomma dieniche
- se gomma saturata es polietilene, polipropilene non ha deprotonazione quindi scido radicali più forti dello S per cui ho accoppiamento tra catene ↳ strappano H
- formazione di legami covalenti, in questo caso uso perossidi come iniziatori della vulcanizzazione



## ELASTOMERI DIENICI

- da butadiene e suoi derivati (policlороprene, pd'isoprene)  
↳ 1,2 o 1,4
- possono essere vulcanizzati

- per grandi deformazioni ho un comportamento del tutto  $\neq$  rispetto a piccole; per 400-500% non ha senso mettere estensione simmetrica

$\lambda = \frac{L}{L_0}$   $\rightarrow$  lunghezza dopo rottura

eq. ne di Mooney-Rivlin

difficile prevedere comportamento alle alte deformazioni

$\exists$  modelli che correlano il modulo caricato e non in funz. del con- tenuto di carico

## PROPRIETÀ TERMICHE

27/11/2014

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dQ = \delta H$$

$$C_P = \frac{dQ}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n}$$

### CAPACITÀ TERMICA

$\rightarrow$  in grandezze unitarie diventa calore specifico (capacità termica di una massa unitaria)

- importante monitorare variazione di entalpia per lo  $T_g$  che è una grandezza del II ordine

aumento  $C_p$  da attivazione moti cooperativi di 30-60 atomi

- materiali polimerici no buoni conduttori termici

$$q = -k \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

QUANTITÀ di CALORE che fluisce nella direz x

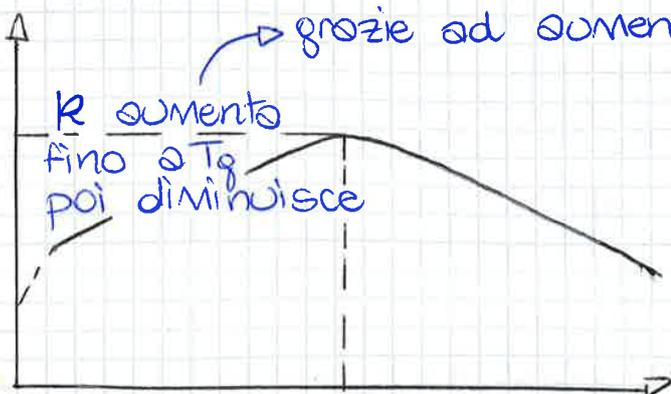
$\rightarrow$  conducibilità termica

$$k \cong C_p \rho \mu L$$

dipende da  $C_p$  e densità

$\rightarrow$  parametro geometrico

- $C_p$  aumenta all'aumentare di T



dopo  $T_g$  aumentano i vuoti quindi  $C_p$  decresce, caduta drastica di  $\rho$

Misura variaz. colore in un materiale polimerico in uno rom-  
po di colore

▷ DTA

▷ DSC

DTA ≠ DSC (ESAME)  
analisi basate su  $\left\{ \begin{array}{l} \text{▷ PESO} \\ \text{▷ ENTALPIA} \\ \text{▷ DIMENSIONE} \end{array} \right.$  (vedi schema slide)

ora solo più DSC

### TERMOCALORIMETRIA

perdita in % di peso in funz. dello T

posso effettuare l'analisi in aria o in condiz. inerti (con  $N_2$ )

$\Delta T$ , variazione P con variazione T

affinché  $\Delta P$  non sia dovuto a rarefazione gas faccio il "BIANCO"

Misuro variazione gas in funz. dello T solo con crogiolino

contiene polimeriche si rompono con T, 4-5 atomi piccole parti-  
celle che vaporizzano e fuoriescono dal forno → perdita peso



$O_2$  aiuta degradazione del polimero → OSSIDAZIONE

per distinguere degradazione TERMICA e TERMOSSIDATIVA

posso eseguire analisi in aria o con inerte

analisi TGA, volenze:

> STABILITÀ TERMICA MATERIALE → fino a quale T il materiale non  
si degrada ma non mi dice cosa succede prima ( $T_g$ , fusione...)  
perché tutte le trasformazioni precedenti non comportano per-  
dita di P.M.

$T_{5\%}$  } T di DEGRADAZIONE  
 $T_{10\%}$  }  
▷ perdita del 10% del materiale