



*centroappunti.it*

**CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 2527A**

**ANNO: 2022**

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

**STUDENTE: Liaci Giulia**

**MATERIA: Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici - 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 STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.  
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

## ARGOMENTI

### 1. SINTESI DI MACROMOLECOLE

Policondensazione a stadi, poliaddizione a catena, copolimerizzazioni. Trattazioni cinetiche.

### 2. STATO SOLIDO

morfologia dei cristalli polimerici, cinetica e meccanismo di cristallizzazione, polimeri amorfi, transizione vetrosa, metodi di determinazione della Tg.

Cenni alla teoria degli elastomeri.

### 3. POLIMERI ALLO STATO FUSO E IN SOLUZIONE

Segmento statistico, la soluzione ideale, il raggio di girazione, termodinamica delle soluzioni, Teoria di Flory-Huggins, determinazione dei pesi molecolari.

### 4. PROPRIETA' VISCOELASTICHE E MECCANICHE

Viscoelasticità, cedevolezza (creep), rilassamento degli sforzi (relaxation), proprietà dinamo-meccaniche, modello di Maxwell e modello di Voigt della viscoelasticità, equivalenza tempo-temperatura. Comportamento meccanico dei materiali polimerici e analisi della frattura.

### 5. ELASTOMERI: PROPRIETA' TERMICHE E ANALISI TERMICHE

Proprietà termiche, calore specifico, dilatazione termica, TGA, DTA/DSC.

### 6. PROPRIETA' ELETTRICHE

Comportamento dielettrico, polimeri conduttori.

### 7. DIFFUSIONE nei polimeri.

### 8. PROPRIETA' OTTICHE nei polimeri.

### 9. PROPRIETA' DI SUPERFICIE

Tensione superficiale, bagnabilità, adesione ed adesivi.

### 10. TECNOLOGIE DI TRASFORMAZIONE

Reologia, viscosità, fenomeni di elasticità del fuso, il numero di Deborah, principi di funzionamento delle macchine di trasformazione, estrusione, stampaggio ad iniezione, blow moulding, termoformatura, formatura rotazionale.

## LEZIONE 1 – INTRODUZIONE

### CLASSIFICAZIONI POLIMERI

In base alla natura:

- Di sintesi
- Naturali

In base alla struttura, che si controlla in fase di sintesi:

- Lineari
- Ramificati
- Reticolati

In base al loro comportamento ad una variazione di T e alla possibilità di solvatare:

- Termoplastici  
Possono essere amorfi o semicristallini.  
Gli amorfi hanno solo una T di transizione vetrosa, che è la T alla quale il materiale solido amorfo rigido diventa un solido amorfo flessibile/gommoso.  
I semicristallini sono caratterizzate dalla  $T_g$  e  $T_f$ .
- Termoindurenti  
è un polimero reticolato → è amorfo → è caratterizzato solo dalla T di transizione vetrosa.  
Essendo reticolato non si può solubilizzare → non è possibile misurare il suo peso molecolare, perché tutti i metodi che permettono di misurare il peso molecolare si basano sulla solubilizzazione.  
Inoltre i termoindurenti hanno legami che non permettono lo scorrimento delle catene → si irrigidiscono all'aumentare della temperatura → materiali infusibili.

Classificazione di Carothers, in funzione del metodo di sintesi:

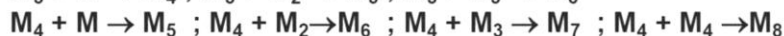
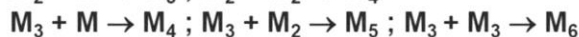
- Di condensazione  
Le policondensazioni possono essere di due tipi:  
Acido + Alcol → Poliestere + acqua  
Acido + Ammina → Poliammide + acqua
- Di addizione  
Avviene poliaddizione sul legame multiplo.  
Solitamente avvengono con meccanismo a catena.

In base al meccanismo di formazione:

- A stadi  
Tutte le policondensazioni e alcune poliaddizioni.
- A catena  
Quasi tutte le poliaddizioni procedono con meccanismo a catena, che può essere anionico o cationico.

## POLIMERIZZAZIONI A STADI

Tipica delle policondensazioni e di alcune poliaddizioni.



etc.

Il meccanismo cinetico è a stadi. Si parte da due monomeri diversi, i quali si combinano e danno origine al dimero, il quale continua a reagire negli stadi successivi della reazione. Il dimero costituisce l'unità strutturale dell'omopolimero.

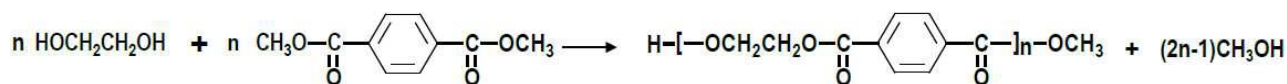
Nel meccanismo a stadi reagiscono due monomeri per volta.

Solo alla fine si hanno molecole di grandi dimensioni che condensano e formano un polimero più grande. Quindi si riescono a raggiungere alti pesi molecolari solo quando la polimerizzazione è quasi completa.

### Policondensazioni a stadi:

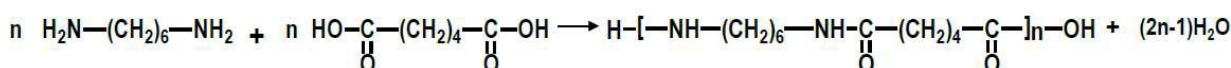
- DIACIDO + DIALCOL = POLIESTERE

Glicole etilenico + acido tereftalico = PoliEtilenTereftalato (PET) + CH<sub>3</sub>OH

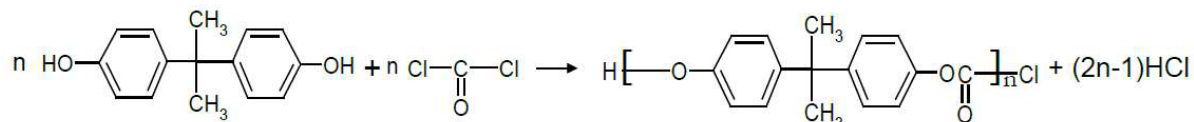


- DIACIDO + DIAMMINA = POLIAMMIDE (PA)

Esametildiammina + acido adipico = Nylon 66 + H<sub>2</sub>O

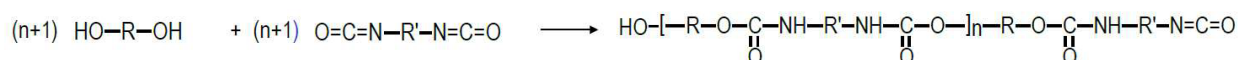


- BISFENOLO A + FOSGENE = POLICARBONATO (PL) + HCl (è solo un composto, non una classe come gli altri)



### Poliaddizione a stadi:

- DIOLO + DIISOCIANATO = POLIURETANO (PUR)

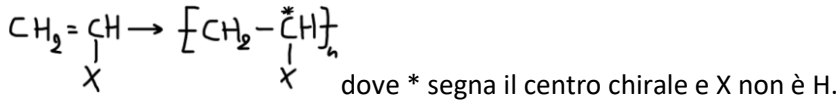


## RAPPRESENTAZIONI DELLE MACROMOLECOLE

- Livello compositivo, ovvero rappresentazione del polimero attraverso la formula bruta della sua unità strutturale. Questo livello di analisi permette di conoscere solo il peso molecolare del polimero.
- Livello costitutivo, permette di conoscere il modo con cui gli atomi sono concatenati tra loro.

### Isomeria ottica

Se si va a verificare la polimerizzazione di un monomero vinilico (tranne il polietilene perché X=H) → si ha un carbonio stereocentro → si ha isomeria ottica:

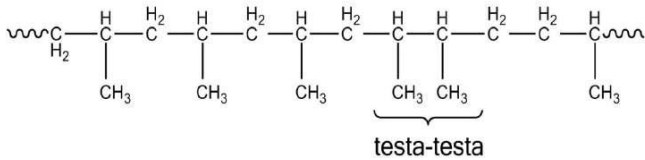


Quindi si ha uno stereocentro per ogni unità strutturale.

Secondo Markovnikov si ha che i monomeri reagiscono con più probabilità seguendo un addotto testa-coda. Questo perché si deve attaccare il carbonio più idrogenato.

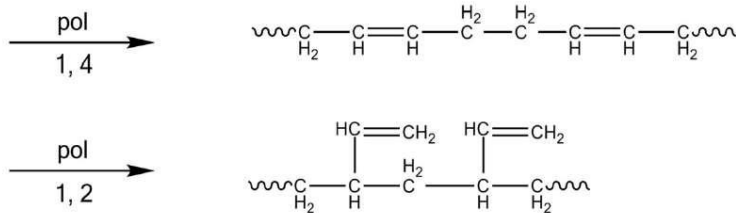
C'è una probabilità che avvengano delle propagazioni del tipo coda-coda oppure testa-testa. Questo genera dei difetti nella sequenza polimerica.

Esempio, polipropilene:



### Isomeria costituzionale

Esempio tipico è il butadiene, che polimerizza seguendo addotto 1,2 oppure 1,4:



Nel caso 1,2 il doppio legame non è all'interno della catena ma nel pendaglio.

Avviene una o l'altra polimerizzazione a seconda di quanto velocemente avviene il processo.

In generale si ottiene una percentuale maggiore di 1,4.

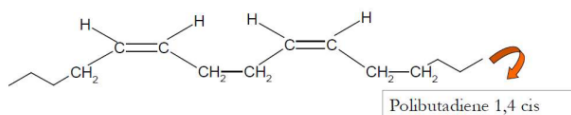
Le gomme butadieniche tendono ad invecchiare per irraggiamento UV, questo succede perché la maggior parte delle gomme contengono addotto 1,4. Questo ha un elevato numero di doppi legami all'interno della catena → i doppi legami sono dei punti di attacco da cui parte la degradazione del materiale polimerico. Dal doppio legame sono assorbite le radiazioni UV → si rompono i legami interni alla catena → si ha degradazione della catena polimerica.

- Livello configurazionale, rappresentazione della disposizione spaziale degli atomi o delle unità strutturali. Questo livello rappresentativo permette di evidenziare eventuale isomerie nello spazio → isomeria configurazionale e tassi.

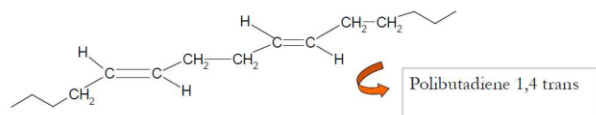
### Isomeria configurazionale

Esempio, isomeri cis/trans del polibutadiene:

#### Polimero cis-tattico



#### Polimero trans-tattico



## PESO MOLECOLARE

Il peso molecolare medio della miscela è  $P = M_0 x$  dove  $M_0$  è il peso molecolare dell'unità strutturale e  $x$  è il grado di polimerizzazione.  $x$  non è un numero intero perché è la media della lunghezza di ogni catena all'interno della miscela.

La conoscenza del peso molecolare di un polimero è di importanza fondamentale e rappresenta la caratteristica primaria a cui vengono correlate molte sue proprietà.

La determinazione del peso molecolare viene effettuata quasi sempre in soluzione sufficientemente diluita.

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

Per comprendere queste relazioni, occorre innanzitutto illustrare il concetto di curva di distribuzione dei pesi molecolari, cioè di quella funzione che rappresenta come sono popolati i vari pesi molecolari discreti, corrispondenti a ciascun grado di polimerizzazione.

I polimeri di sintesi non sono mai monodispersi, non tutte le molecole hanno lo stesso peso molecolare → si ottiene polidispersità. Si ha una miscela di specie omologhe con pesi molecolari differenti a seconda della strategia di sintesi → si ha una distribuzione di pesi molecolari → si misurano dei pesi molecolari medi differenti:

- Peso molecolare medio numerale

Si effettua una distribuzione numerale dei pesi, ovvero si distinguono le molecole in base alle moli.

Si calcola  $M_n = \frac{\sum M_i n_i}{\sum n_i} \left[ \frac{g}{mol} \right]$ .

- Peso molecolare medio ponderale

Si effettua una distribuzione ponderale, ovvero una distinzione delle molecole in base alla frazione in peso delle molecole che hanno peso  $i$ -esimo.

Si utilizza  $M_w = \frac{\sum M_i w_i}{\sum w_i}$  dove  $w_i$  è peso di una frazione di molecole con peso  $M_i$ .

Sapendo che  $w_i = M_i \cdot n_i \rightarrow M_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} \left[ \frac{g}{mol} \right]$ .

Si ha che  $M_w > M_n \rightarrow$  si definisce l'indice di polidispersità  $I = \frac{M_w}{M_n}$ .

Se campione monodisperso →  $I=1$  → i due pesi molecolari sono uguali. È un caso impossibile da raggiungere.

- Peso molecolare medio viscosimetrico

Si fa riferimento ad una distribuzione delle molecole in base alla viscosità.

Esiste una correlazione esponenziale tra viscosità e peso molecolare.

- Peso molecolare medio centrifugale

Si fa una distribuzione delle molecole in base alla velocità di sedimentazione. È possibile perché la velocità di sedimentazione dipende dalla dimensione delle macromolecole.

### Caso polimero reticolato

Un polimero reticolato in soluzione si può solo gonfiare. Non si può solvatare → non è possibile calcolare il suo peso molecolare con i metodi.

La densità di reticolazione si definisce con l'equazione  $\nu = \frac{\rho}{M_c} \left[ \frac{mol}{cm^3} \right]$  dove  $\rho$  è la densità del materiale e  $\nu$  è il peso molecolare della porzione di catena che si trova tra due nodi del reticolo, non si può misurare sperimentalmente.

È possibile calcolare la densità di reticolazione attraverso una misurazione del rigonfiamento del polimero nel tempo. Maggiore è la densità di reticolazione minore sarà la percentuale di rigonfiamento. Quindi nel caso di polimeri reticolati è possibile calcolare il peso molecolare medio  $M_c$  tra nodi chimici del reticolo.

## TRATTAZIONE CINETICA

Necessari nella trattazione cinetica sono il principio di funzionalità e il principio di eguale reattività dei gruppi funzionali.

Il secondo afferma che la velocità di reazione di condensazione è indipendente dalla lunghezza delle "code". In altre parole la reazione elementare avviene con la stessa costante di velocità se ad interagire sono due monomeri oppure due alti polimeri. Quindi le reazioni hanno uguale velocità indipendentemente dalla lunghezza e dal peso dei reagenti.

È vero che all'aumentare delle dimensioni delle molecole si ha una minore energia cinetica → si ha una minore probabilità che si abbia un urto efficace → serve più energia per far sì che avvenga un urto efficace. Ma dopo una certa dimensione (circa tre atomi di C) la cinetica non è più influenzata dalle dimensioni della molecola. Questo accade perché l'urto efficace non deve coinvolgere la mobilità dell'intera molecola, ma solo il gruppo funzionale della catena.

Questo risultato si spiega considerando che la reattività dipende dalla frequenza delle collisioni dei gruppi funzionali e che un gruppo funzionale terminale ha una mobilità molto maggiore della molecola nel suo complesso. A causa del riarrangiamento che avviene nei circostanti segmenti della catena.

Nel caso di molecole bifunzionali il principio di eguale reattività delle funzioni chimiche è naturalmente esteso alle due funzioni che si trovano alle estremità della molecola.

### CASO MONOMERI OMOBIFUNZIONALI A-A e B-B

Ipotesi semplificative:

- Monomeri omobifunzionali, ovvero con due gruppi funzionali uguali
- Concentrazioni equistechiometriche (uguali concentrazioni dei due monomeri)
- Catalizzatore esterno.

La cinetica di polimerizzazione viene definita come la scomparsa della concentrazione dei monomeri nel tempo, ed essendo la miscela equistechiometrica ci si riferisce al generico termine  $[M]$ .

Velocità della reazione è  $-\frac{d[M]}{dt} = k'[M]^2$  dove  $k'$  è costante cinetica della reazione.

Integrando l'equazione rispetto al tempo e utilizzando come condizione al contorno che per  $t = 0$  si ha  $[M] = [M]_0$ , si ottiene:  $k't = \frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0}$ .

La concentrazione dei monomeri al tempo di reazione  $t$  è data dalla concentrazione iniziale di monomero sottratta della concentrazione di monomero istante per istante. Quest'ultima dipende dal grado di avanzamento della reazione  $p$ . Quindi si può esprimere:  $[M] = [M]_0 - [M]_0 p = [M]_0(1 - p)$ .

Sostituendo questa espressione nell'equazione precedente, raccogliendo  $[M]_0$ , e portandolo al primo membro dell'equazione si ha l'espressione cinetica:  $[M]_0 k't = \frac{1}{1-p} - 1$ .

Grado di polimerizzazione  $x_n$  definisce il numero medio di unità monomeriche per catena al tempo  $t$ .

Si può calcolare utilizzando:  $x_n = \frac{N_0}{N}$  dove  $N_0$  è il numero di moli di monomero iniziale e  $N$  è numero di moli all'istante  $t$ .

$N$  è correlato al grado di avanzamento della reazione:  $N = N_0(1 - p) \rightarrow x_n = \frac{1}{1-p}$ . Quest'ultima è detta EQUAZIONE DI CAROTHERS, ed esprime come varia il grado di polimerizzazione rispetto al grado di avanzamento della reazione.

L'equazione di Carothers graficamente è nella figura b della pagina precedente.

Il peso molecolare ha lo stesso andamento del grado di polimerizzazione:  $M_n = M x_n = \frac{M}{1-p}$ , espressione che correla il peso molecolare medio numerale e il grado di avanzamento della reazione.

Si osserva che si ottengono alti pesi molecolari solo per un alto grado di avanzamento della reazione.

Combinando l'equazione di Carothers con l'equazione cinetica di condensazione, è possibile correlare il grado di polimerizzazione al tempo di reazione:

$x_n = \frac{1}{1-p}$ ;  $[M]_0 k't = \frac{1}{1-p} - 1 \rightarrow x_n = 1 + [M]_0 k't$ . Infatti il grado di polimerizzazione rispetto al tempo è una retta.



### LEZIONE 3 – POLIADDIZIONI A CATENA

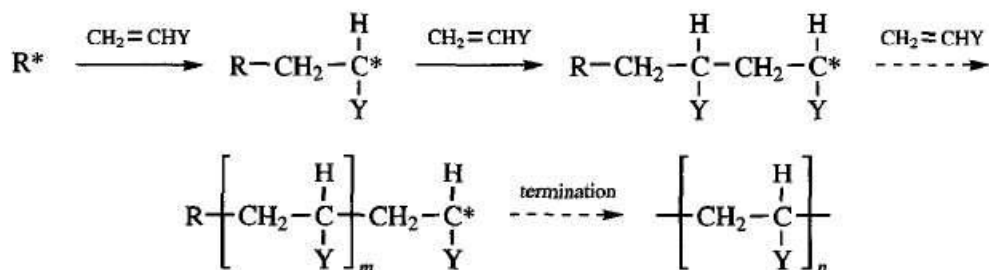
In questo caso ci sono sole addizioni che procedono con il meccanismo a catena.

Nel meccanismo a catena notiamo che l'iniziazione corrisponde alla formazione di una specie chimica instabile. La specie reattiva trasferisce la sua instabilità al carbonio meno idrogenato (Markovnikov). Questa specie reattiva propaga e manda avanti la reazione a catena.

Nella terminazione si ha infine il ritorno ad una specie chimicamente stabile.

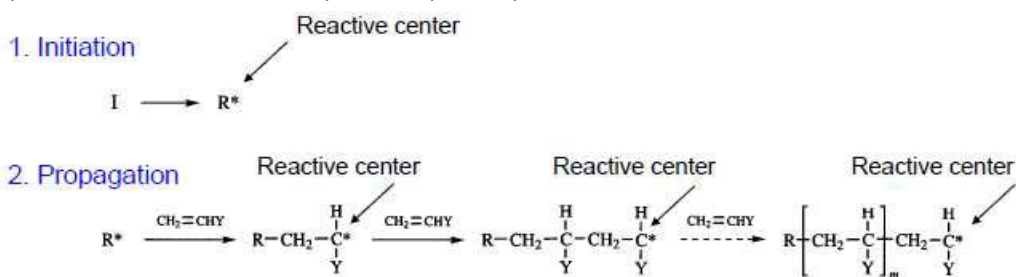
Nel caso specifico delle poliaddizioni la specie chimica instabile può essere costituita da un radicale, in questo caso si parla di polimerizzazione radicalica, oppure da un carbocatione, e si parla allora di polimerizzazione cationica, oppure da un carboanione, e si parla di polimerizzazione anionica.

Meccanismo generale:



$R^*$  can be a free radical, cation or anion

La polimerizzazione a catena procede per step:



#### 3. Termination

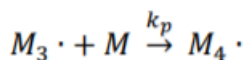
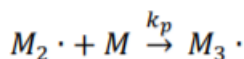
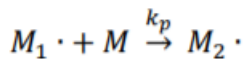
- **Iniziazione**  
L'iniziatore sotto l'azione di calore o di radiazione luminosa genera una specie reattiva.
- **Propagazione**  
La specie reattiva è instabile → si aggiunge al doppio legame del monomero e trasferisce la sua reattività al carbonio.  
La catena propaga e si ottengono subito alti pesi molecolari. Le catene reagiscono
- **Terminazione**  
La specie reattiva si neutralizza e la reazione termina.

Ognuno di questi momenti ha delle cinetiche differenti → nella trattazione cinetica si deve studiare ogni step.

Nella policondensazione a stadi le macromolecole crescono tutte insieme istante per istante, ed i pesi molecolari elevati si raggiungono solo negli stadi finali della reazione.

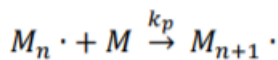
Invece nelle poliaddizioni a catena le macromolecole si formano individualmente ed in tempi brevissimi rispetto al tempo complessivo della reazione di polimerizzazione. Una delle conseguenze quindi è che non c'è alcuna relazione tra peso molecolare medio delle macromolecole e grado di avanzamento complessivo, e quindi tempo della reazione.

Propagazione:



etc., etc.

o in termini più generali



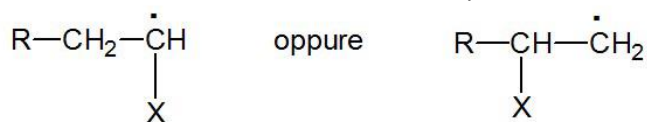
Dove  $k_p$  è la costante cinetica di propagazione.

Nella propagazione un macroradiale reagisce con un monomero e lo aggiunge alla sequenza in accrescimento La reazione.

Nel caso di monomeri vinilici, comporta in definitiva la sostituzione di un legame  $\pi$  con un legame  $\sigma$  più stabile; ciò è accompagnato da liberazione di energia, quindi la reazione di propagazione è esotermica.

Caso polimerizzazione monomeri vinilici:

Se si ha un monomero vinilico, allora è possibile che si abbiano due propagazione differenti:



(1)

(2)

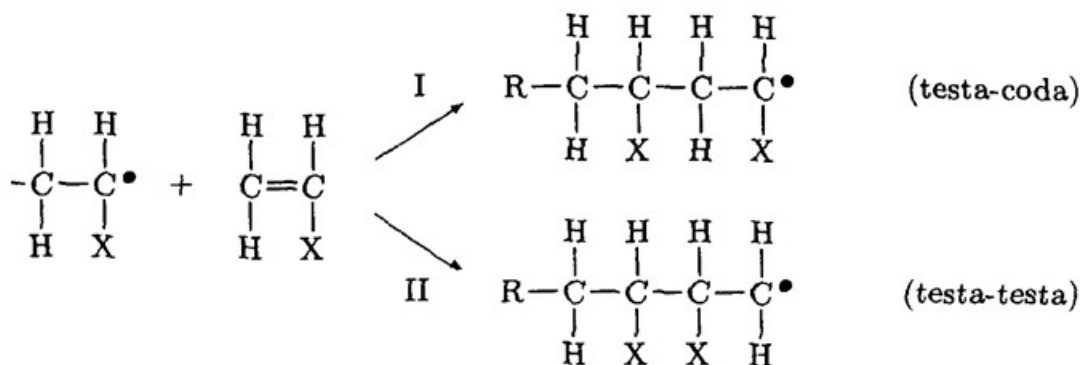
La più probabile secondo Markovnikov è la 1: R si addiziona sul C più idrogenato e trasferisce il radicale sul C meno idrogenato, ovvero quello più sostituito.

L'effetto induttivo del sostituito X stabilizza il radicale  $\rightarrow$  questo radicale ha energia inferiore rispetto al 2  $\rightarrow$  l'energia di attivazione per formare il radicale 1 è inferiore rispetto all'altra.

Regiochimica della propagazione:

Continuando la propagazione del monomero vinilico si osservano 4 possibili addotti, due per ogni possibile radicale iniziale che si forma:

Se radicale di tipo (1):



I. Testa-coda

È l'addotto più favorevole per Markovnikov. Quindi è quella termodinamicamente favorita.

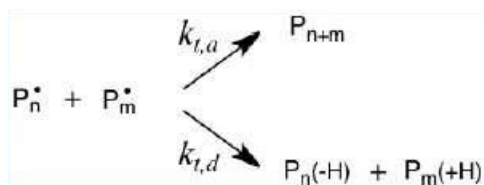
La struttura globale sarà quindi del tipo testa-coda con qualche occasionale sequenza di concatenamenti testa-testa e coda-coda.

II. Testa-testa

Si ha formazione del radicale secondo AntiMarkovnikov, ovvero si forma il radicale più idrogenato.

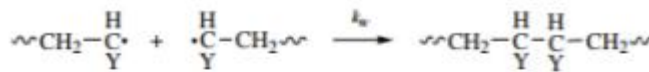
Si origina un difetto, che sarà eliminato con la successiva propagazione. Infatti la successiva propagazione è molto probabile che avverrà secondo Markovnikov.

Terminazione:

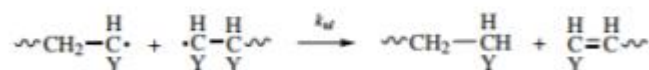


La terminazione può avvenire in due modi:

- Per accoppiamento  
 Due macroradicali si accoppiano formando un legame covalente.  
 In questo caso quindi si ottiene una lunghezza molto maggiore.
- Per disproporzione  
 Un macroradicale si ossida e l'altro si riduce.  
 Un radicale H (che viene strappato omoliticamente) passa da un macroradicale all'altro.  
 Quello che perde H forma un doppio legame.  
 L'altro radicale riceve H e si neutralizza formando un legame C-H.



**Figura 1.4:** terminazione per accoppiamento



**Figura 1.5:** terminazione per disproporzionamento

In generale alcune catene termina per disproporzione e altre per accoppiamento, infatti si parla di distribuzione di pesi molecolari. Le catene che si ottengono per accoppiamento sono il doppio rispetto a quelle che si ottengono per disproporzione.

Il macroradicale in crescita può trasferirsi a:

- Monomero

Il macroradicale in crescita può strappare un H dal monomero e così terminare. Si genera quindi un radicale. Questo fenomeno accade poco spesso perché si genera un radicale sul C con il doppio legame, il quale è instabile in quanto l'elettrone spaiato è sul piano (si trova sull'orbitale s) e non è perpendicolare al piano (come sarebbe se fosse nell'orbitale p).

- Solvente

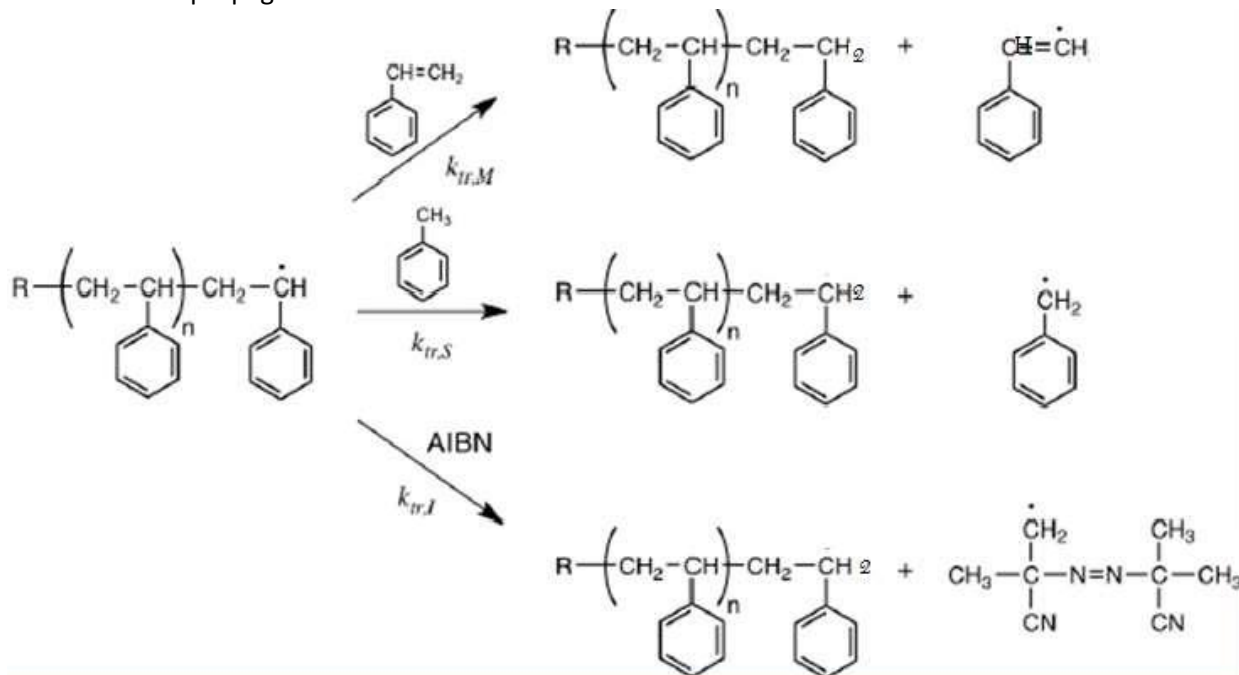
- Iniziatore

Anche l'iniziatore è una molecola organica che ha H che possono essere strappati dal radicale in crescita.

In generale si ha il polimero in crescita che strappa H da una molecola e trasferisce la sua reattività alla stessa.

Esempio:

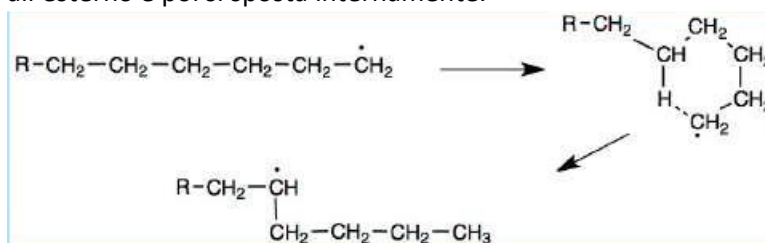
Polistirene che propaga. Solvente è il toluene.



Trasferimento di catena interno alla catena:

Inoltre può avvenire trasferimento di catena interna al polimero:

Si osserva ciclizzazione del polimero e trasferimento di H da un C più interno ad un C più esterno. Si ha un trasferimento interno di radicale → prima H si trova internamente, poi esternamente → prima il radicale è all'esterno e poi si sposta internamente.



Trasferimenti interni di questi tipo sono continui. Come conseguenza di questo fenomeno si ha la formazione di ramificazioni nella successiva propagazione.

Non si possono controllare i trasferimenti interni → con la poliaddizione radicalica si ha sempre formazione di polimeri termoplastici ramificati.

La velocità di polimerizzazione dipende dalla T:

Le costanti cinetiche ( $k_d$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ ) si possono esprimere in funzione della temperatura secondo l'equazione di Arrhenius:

$$K = K^0 \exp \left[ \frac{-E_a}{RT} \right]$$

Dove  $E_a$  è l'energia di attivazione della reazione chimica.

Nel caso della polimerizzazione radicalica si ha che il campo di variazione delle energie di attivazione connesse ai singoli step di reazione sono:

$E_d = 100-170$  KJ/mol per la formazione di radicali per dissociazione termica,

$E_p = 15-40$  KJ/mol per la reazione di propagazione,

$E_t < 15$  KJ/mol per la reazione di terminazione.

Secondo questa legge si ha che al crescere della T aumenta la K e di conseguenza anche la velocità di polimerizzazione a regime  $R_p$ .

### LUNGHEZZA CINETICA DELLA CATENA

Durante la propagazione la catena cresce velocemente e per avere un'idea di come il PM aumenta nel tempo si introduce la grandezza  $v$ .

$v$  è la lunghezza della catena cinetica, ed è definita come la lunghezza media dei macroradicali durante la polimerizzazione. Dipende dal grado di polimerizzazione.

All'istante  $t$  è definita come il rapporto tra il numero di unità strutturali inserite nei macroradicali nell'unità di tempo e il numero di radicali in crescita generati nella stessa unità di tempo:

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p \sqrt{f \frac{k_d [I]}{k_t}} [M]}{f k_d [I]} = \frac{k_p \sqrt{f} \sqrt{[I]} [M]}{f k_d \sqrt{k_t} [I]} = \frac{k' [M]}{\sqrt{[I]}}$$

Se  $[I]$  aumenta  $\rightarrow$  aumenta il numero di macromolecole iniziate  $\rightarrow$  si formano tante macromolecole ma più corte. Inoltre aumentando  $[I]$  si fa incrementare la velocità di polimerizzazione a regime  $\rightarrow$  si deve scegliere la quantità di iniziatore adeguata.

Inoltre si osserva che per ottenere alti pesi molecolari si deve utilizzare tanto monomero (alta  $[M]$ ) e poco iniziatore (bassa  $[I]$ ). La lunghezza della catena cinetica è quindi direttamente proporzionale alla concentrazione di monomero e inversamente proporzionale alla radice quadrata della concentrazione di iniziatore.

Correlando l'equazione ottenuta per la velocità  $R_p$  con la lunghezza  $v$  si ottiene:

$$R_p \frac{v}{[M]^2} = \text{cost}$$

Quindi la lunghezza è inversamente proporzionale alla velocità di polimerizzazione. Quindi c'è un conflitto tra produzione di polimeri ad alto peso molecolare e velocità con cui possono essere prodotti  $\rightarrow$  si deve trovare un buon compromesso tra lunghezza del polimero e velocità di polimerizzazione dello stesso.

### GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

Il grado medio di polimerizzazione DP:

- coincide con la lunghezza cinetica della catena ( $DP = v$ ) se la terminazione avviene solo per di sproporzione.
- è il doppio della lunghezza cinetica della catena ( $DP = 2 v$ ) se la terminazione avviene solo per accoppiamento.

Il grado di polimerizzazione è influenzato da

- Temperatura

Aumentando la temperatura si ha un aumento della velocità di polimerizzazione  $\rightarrow$  si ottiene un numero maggiore di catene ma una minore lunghezza.

Quindi DP diminuisce all'aumentare della T.

Fa eccezione a questa regola generale solo la polimerizzazione con iniziatore fotochimica, in questo caso il peso molecolare aumenta all'aumentare della temperatura.

## PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE

### - Polimerizzazione in bulk

Si ha un monomero, nel quale si introduce un iniziatore, solitamente termico e si scalda.

L'iniziatore dev'essere solubile nel monomero.

Un problema di questa polimerizzazione sta difficoltà nell'eliminare le tacche di monomero presenti, perché durante il processo aumenta molto la viscosità → quindi la reazione può terminare senza che tutti i monomeri siano consumati. Un altro svantaggio consiste nella difficoltà di dissipare il calore che si produce durante la polimerizzazione, perché la polimerizzazione è fortemente esotermica (si rompono doppi legami). Spesso quindi si hanno dei surriscaldamenti puntuali.

### - Polimerizzazione in solvente organico

Il monomero è in soluzione → sia l'iniziatore sia il monomero devono essere solubili nel solvente organico scelto. La concentrazione di monomero è inferiore, perché si solubilizza nel solvente. È più facile controllare l'esotermia della soluzione, perché il solvente dissipa parte dell'energia che si libera durante la polimerizzazione.

Ma la resa è inferiore rispetto alla polimerizzazione in bulk.

Il problema maggiore è che si deve recuperare il solvente, perché i solventi organici sono volatili → devono essere abbattuti perché poco green.

### - Polimerizzazione in sospensione

Se si utilizza l'acqua come solvente → il monomero non è solubile in acqua → si ha una sospensione (gocce di monomero disperse nell'acqua).

In questo caso l'iniziatore è solubile nel monomero ma non nell'acqua.

Anche in questo caso si può dissipare bene il calore che si libera durante il processo.

Quindi si prepara una miscela di monomero e iniziatore e la si disperde in acqua attraverso un agitatore.

Le singole gocce di monomero che contengono iniziatore si comportano come dei reattori. In ogni goccia avviene polimerizzazione → alla fine si ottiene una sospensione di polimeri. Se la concentrazione di monomero iniziale è alta → alla fine si ottiene una sospensione di polimeri molto concentrata, detta lattice. La sospensione ha un aspetto lattiginoso. Se si fa evaporare l'acqua lentamente poi le particelle si aggregano e il materiale solidifica. Se l'obiettivo è quello di ottenere delle particelle di polimero → si può utilizzare questa tecnica.

### - Polimerizzazione in emulsione

Anche in questo caso la fase continua è l'acqua. Il monomero è disperso in gocce nel solvente. Solitamente si utilizzano dei tensioattivi che permettono una buona dispersione e non fanno coalescere tra loro le gocce di monomero. In questo caso l'iniziatore è solubile in acqua.

Quando si attiva la reazione (solitamente per via termica) si generano dei radicali che migrano e vanno verso l'interno della goccia del monomero → inizia la polimerizzazione.

Gli svantaggi delle ultime due polimerizzazioni sono:

- Utilizzare tensioattivi per stabilizzare l'emulsione o sospensione
- Riuscire ad allontanare l'acqua è energeticamente molto dispendioso
- L'acqua allontanata dev'essere purificata perché può contenere parti di monomero non reagite

Le ultime due polimerizzazioni avvengono allo stesso modo, si differiscono solo per la solubilità dell'iniziatore.

In tutti e due i casi all'inizio sono presenti un certo numero di micelle e gocce serbatoio di monomero.

La quantità di micelle che si forma dipende dalla quantità di tensioattivo utilizzata. La concentrazione di tensioattivo deve essere maggiore della concentrazione micellare critica (CMC).

L'iniziatore dà origine a dei radicali, che diffondono nelle micelle. Quando il radicale incontra il monomero nelle micelle inizia la polimerizzazione.

Inizia a formarsi il polimero e quindi le micelle rigonfiano. Le gocce serbatoio di monomero continuano per diffusione a rifornire di monomero le micelle.

Si ha la formazione di un lattice costituito da queste gocce rigonfiate di monomero/polimero, le quali però tendono a collassare quindi è necessaria una vigorosa agitazione. Quando la percentuale di conversione supera il 70%, le gocce serbatoio non riescono più a rifornire di monomero le micelle-reattori e quindi la concentrazione del monomero nel lattice diminuisce.

**POLIADDIZIONE CATIONICA**

La polimerizzazione cationica comprende quei processi di polimerizzazione nei quali le specie propaganti la reazione hanno natura elettrofila. Il centro attivo in questo processo di polimerizzazione è un catione e il monomero deve pertanto comportarsi come un nucleofilo (donatore di elettroni) nella reazione di propagazione.

Il monomero è un nucleofilo e R+ è l'elettrofilo che si addiziona.

La poliaddizione cationica è influenzata dall'ambiente in cui avviene → se è presente umidità la reazione si blocca, perché l'acqua si comporta come nucleofilo.

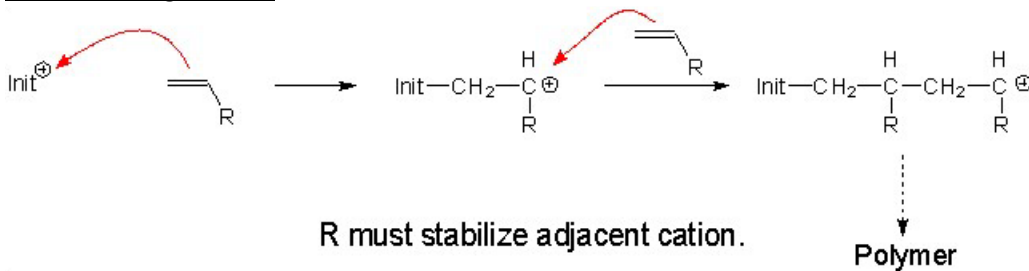
La grande reattività dei carbocationi ha reso molto difficile lo studio di questi processi di polimerizzazione che si realizzano in genere con alte velocità di reazione e sono estremamente sensibili anche a piccole variazioni delle condizioni sperimentali.

La polimerizzazione cationica è quindi un settore della chimica macromolecolare nel quale è ancora necessario operare un'intensa attività di ricerca per poter arrivare ad una comprensione definitiva dei processi elementari in esso coinvolti.

I monomeri che possono prendere parte in un processo di polimerizzazione cationica debbono possedere centri nucleofili elettrondonatori e possono essere classificati, in base al tipo di elettroni coinvolti nel processo, in donatori π, σ o n.

<u>Donatori π</u>	<u>Donatori n</u>	<u>Donatori σ</u>
Olefine	Vinil eteri	Alcani
Dieni	Eteri ciclici	
Vinil aromatici	Solfuri ciclici	

Meccanismo generale:

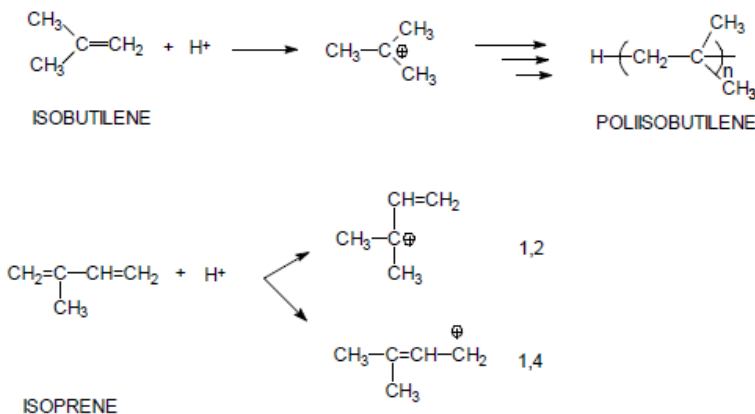


L'iniziatore acido si addiziona sul doppio legame. Si trasferisce la carica positiva sul carbonio. Il nuovo catione attacca un doppio legame, si ha cos' propagazione.

Questa reazione non termina finché non si incontra un nucleofilo (base o acqua) che neutralizzi lo ione e faccia terminare la reazione.

Esempi polimerizzazioni cationiche:

- Polimerizzazione della gomma butile, ovvero copolimero isobutile-isoprene



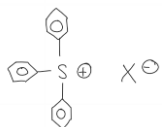
L'isobutile è un monomero vinilico. H+ si addiziona al carbonio meno sostituito → si forma un carbocatione terziario, il quale è molto stabile → ha energia di attivazione bassa → la polimerizzazione cationica avviene con facilità.

L'isoprene è un diene → può avere addizione 1,2 o 1,4. Si ha formazione di un carbocatione terziario, inoltre si osserva fenomeno di risonanza → il carbocatione è molto stabile → la polimerizzazione cationica è quella favorita.

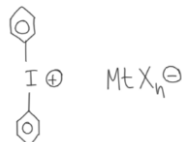
complesso meccanismo di fotodegradazione).

Esempi:

Sale tri-aril-solfonio  $Ar_3-S^+$

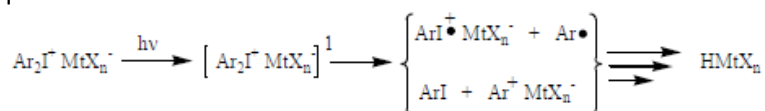


Sale di-aril-iodonio  $Ar_2I^+$



La parte ionica ha gli anelli aromatici, che hanno la tendenza ad assorbire la radiazione luminosa.

L'assorbimento della UV porta ad una fotodegradazione del catione, si formano dei frammenti del catione tra i quali lo ione  $H^+$ :



Si ottiene un acido di Bronsted che può decomporre e liberare  $H^+$ . I prodotti che si ottengono da questa fotodegradazione sono detti super-acidi perché sono acidi più forti di quelli presenti in natura. Sono così acidi che non si può utilizzare la scala di  $pK_a$  per il calcolo dell'acidità.

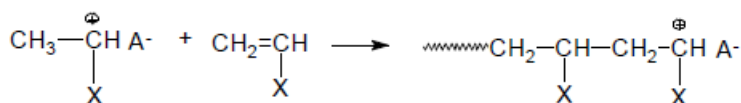
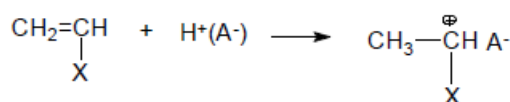
Il catione  $H^+$  ha come controione il controione del sale, il quale è molto grande  $\rightarrow$  è poco nucleofilo  $\rightarrow$  è utile per la polimerizzazione.

Poiché la degradazione coinvolge solo il catione, ritroveremo l'anione come contro-ione dell'acido di Bronsted fotogenerato. Anche in questo caso la dimensione del controione controllerà la forza dell'acido e quindi l'efficienza della polimerizzazione ionica.

Il super-acido polimerizza molto velocemente i monomeri.

### Propagazione

Schema semplificato:



La determinazione della costante di propagazione nei sistemi ionici è complicata dalla simultanea concorrenza di diversi tipi di siti propaganti.

Nella polimerizzazione olefinica una porzione di centri attivi può esistere come ione libero e altre porzioni come ioni accoppiati a vario grado di solvatazione.

Nei solventi polari, nei quali è spesso condotta la polimerizzazione cationica, la reazione è prevalentemente dovuta a ioni liberi.

In mezzi a bassa costante dielettrica, come il benzene o idrocarburi, tuttavia possono predominare gli ioni accoppiati. Il tipo di controione presente influenza notevolmente la velocità della reazione, ma la notevole reattività dei carbocationi imprime a queste poliaddizioni una velocità comunque alta che rende difficile l'analisi cinetica.

### Terminazione:

Questo processo coinvolge l'interazione tra il catione propagante ed il controione portando alla formazione di una nuova specie elettricamente neutra.

Quindi non si può condurre polimerizzazione cationica in acqua, altrimenti la polimerizzazione terminerebbe.



## POLIMERIZZAZIONE ANIONICA VIVENTE

La polimerizzazione anionica permette di avere un sistema vivente, il quale è una propagazione a catena del polimero che avviene senza reazioni di trasferimento di catena e senza reazioni di terminazione. Quindi le catene che crescono propagano senza trasferimenti di catena e in certe condizioni non si ha terminazione. Le catene propagano finché c'è monomero. Quando il monomero è finito la molecola ha ancora un carbanione attivo che potrebbe reagire se si aggiungesse dell'altro monomero.

Si possono bloccare le reazioni di terminazione evitando che il carbanione venga a contatto con acidi,  $\text{CO}_2$  e acqua.

Per mantenere il sistema vivente si deve scegliere un iniziatore che dia una costante cinetica di inizio  $k_i >$  della costante cinetica di propagazione  $k_p$ .

In questo modo all'inizio si ha il consumo di tutto l'iniziatore e ogni molecola di iniziatore inizia una catena. Dopo tutte le catene crescono aggiungendo i successivi monomeri.

Tutte le catene crescono simultaneamente e non ci sono trasferimenti di catena → tutte le catene crescono con la stessa lunghezza → la distribuzione dei pesi molecolari è molto ristretta. Si dovrebbe ottenere una monodispersità, ma nella realtà qualche catena subisce terminazione e perde la sua natura vivente. Ma comunque si ottiene un sistema molto vicino alla monodispersità.

Una volta ottenuta la catena polimerica di dimensioni e composizione voluta questa va "spenta" facendola reagire con composti in grado di bloccare la potenziale propagazione. Solitamente per bloccare i terminali si introducono ioni  $\text{H}^+$ . Anche l'acqua è in grado di disattivare le specie propaganti e deve quindi essere rigorosamente assente durante il processo, così come l'anidride carbonica, l' $\text{O}_2$  e qualunque altra sostanza elettrofila in genere.

Grazie alla possibilità di mantenere la polimerizzazione vivente si possono polimerizzare polimeri monodispersi oppure polimeri a blocchi.

La concentrazione di polimeri in crescita dipende solo dalla concentrazione di iniziatore ed è costante.

La concentrazione del macrocarbanione che cresce non varia perché è uguale al numero di catene che iniziano. È vero solo se  $k_i > k_p$ .

La dipendenza tra PM e  $[I]$  è lineare.

## RETICOLAZIONE RESINE EPOSSIDICHE

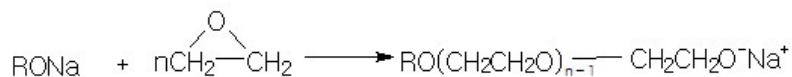
Le resine epossidiche polimerizzano (o induriscono) per via anionica principalmente attraverso due tipi di reazioni primarie:

### 1) Indurimento catalitico o omopolimerizzazione.

Apertura dell'anello per via anionica attraverso:

- Alcolati di metalli alcalini

Si utilizzano alcolati di metalli alcalini (RONa), i quali attaccano l'anello e formano un epossiano:



L'epossianione formato si può propagare incontrando un altro epossido.

- Ammina primaria



L'ammina apre l'anello addizionandosi e un suo H neutralizza l'ossiano.

In generale per ottenere polimerizzazione della resina epossidica senza reticolazione si devono aggiungere basi in quantità stechiometriche (vedi sotto).

### 2) Indurimento per coreagente o poliaddizione.

L'indurimento tramite coreagente è il metodo più utilizzato per le resine epossidiche e consiste nella poliaddizione fra monomeri/oligomeri epossidici e agenti indurenti.

Si ottiene così un eteropolimero che è composto essenzialmente da macromolecole di resina epossidica legate all'indurente attraverso il sito reattivo dello stesso.

Esempio: bisfenolo A + epichloridrina → prepolimero/ resina + ammina bifunzionale → resina epossidica reticolata

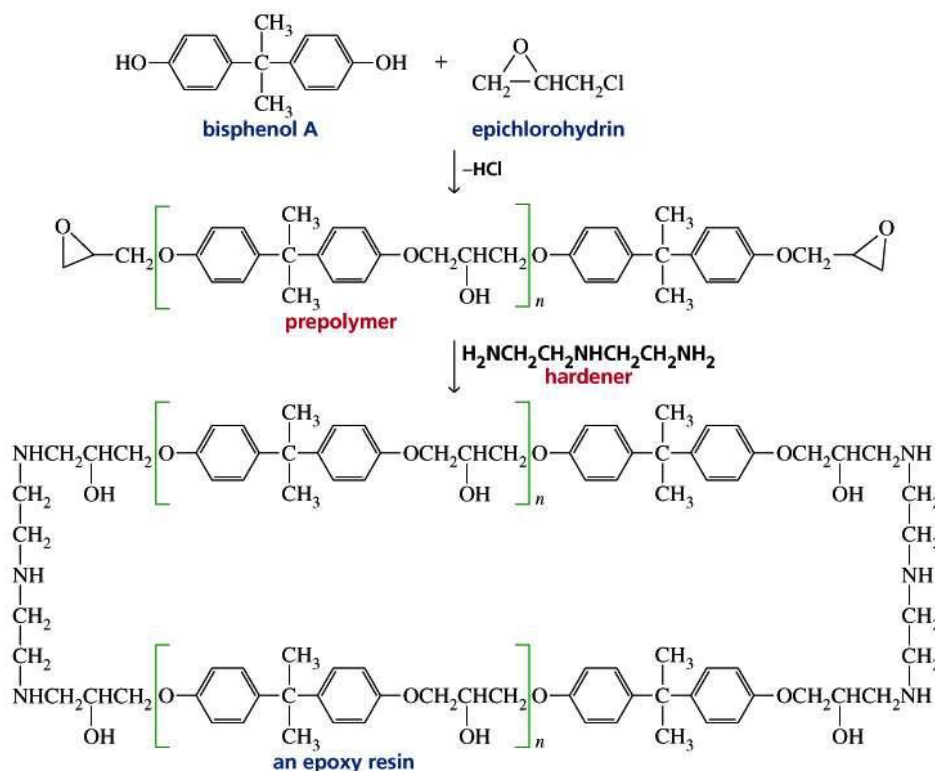
Bisfenolo A diglicil etero + epichloridrina danno condensazione e si ottiene un prepolimero, che è un oligomero e viene detto resina epossidica. Questa resina ha alle due estremità i gruppi epossidici (che reagiranno con l'ammina) e lungo la catena sono presenti molti gruppi ossidrilici -OH, i quali permettono di creare legami H → si ottiene una buona adesione

su substrati polari oppure un aumento della viscosità. Gli anelli aromatici presenti lungo la catena conferiscono un'elevata rigidità → le resine epossidiche reticolate avranno una alta T<sub>g</sub>.

Se si fa reagire il prepolimero con un'ammina bifunzionale e si ha reticolazione.

L'ammina agisce sull'anello epossidico aprendolo. L'avvio della reazione avviene termicamente.

Si formano dei legami intercatena a ponte tra gli oligomeri → si ottiene una resina epossidica reticolata.



## LEZIONE 5 – POLIMERIZZAZIONI VIVENTI-CONTROLLATE

La definizione di polimerizzazione vivente è una reazione di polimerizzazione, in cui non avvengono reazioni collaterali indesiderate come il trasferimento o la terminazione e in cui tutte le catene polimeriche vengono avviate contemporaneamente.

Ciò significa che le estremità in crescita delle catene polimeriche sono attive indefinitamente e che un sistema idealmente vivente dovrebbe produrre polimeri con polidispersità di 1.

In realtà non sono state riscontrate tali reazioni, ma alcuni sistemi non sono lontani dal raggiungere questo obiettivo.

Le polimerizzazioni anioniche in assenza di reazioni elementari di rottura della catena, come terminazione e trasferimento di catena, furono chiamate polimerizzazioni viventi.

Per le polimerizzazioni non anioniche si utilizza la definizione di polimerizzazioni quasi-viventi o controllate. Per la polimerizzazione cationica si utilizza il termine vivente, anche se non è giusto perché il sistema non è sempre attivo. Per le radicaliche si utilizza controllate.

In ogni caso le condizioni richieste per avere questo tipo di polimerizzazioni sono le stesse:

- La cinetica dev'essere del primo ordine rispetto al monomero. Quindi il macroradicalo o il macroione ha concentrazione costante.
- Il grado di polimerizzazione è direttamente proporzionale al rapporto tra la concentrazione del monomero e quella dell'iniziatore.  
Siccome si ha una cinetica di inizio maggiore rispetto a quella di propagazione ( $k_i > k_p$ ) → l'evento favorito dal punto di vista cinetico è l'inizio → tutte le specie attive si formano prima che inizi la propagazione → si consumano tutti gli iniziatori → si ha formazione di tutte le specie reattive, che propagano all'unisono. Quindi la lunghezza delle catene dipende dalla quantità di monomero e di iniziatore.  
Per controllare il peso molecolare delle catene è necessario controllare il rapporto  $\frac{[M]}{[I]}$ .  
In questo caso l'andamento del PM in funzione del grado di avanzamento della reazione è lineare.
- Si ottengono distribuzioni di peso molecolari strette.  
L'indice di polidispersità è molto vicino ad 1.
- Quando tutto il monomero è consumato si può far continuare la polimerizzazione aggiungendo dell'altro monomero.

### POLIMERIZZAZIONE ANIONICA VIVENTE

Il carattere vivente della polimerizzazione anionica è stato descritto per la prima volta da Szwarc nel 1956.

A causa dell'elevata reattività dell'iniziatore nei confronti dei composti elettrofili o dell'ossigeno, affinché la polimerizzazione avvenga senza terminazione sono necessari reagenti di elevata purezza e condizioni di reazione speciali, ovvero solventi aprotici, atmosfera inerte e tecniche di alto vuoto.

Nella polimerizzazione anionica "vivente" avvengono solo due reazioni elementari: l'inizio e la successiva propagazione.

Sebbene questo processo di polimerizzazione sia piuttosto raro, può essere realizzato per alcuni monomeri.

Ad esempio per lo stirene, dieni e (met)acrilati, in presenza di solventi polari o determinati complessi cationici o altri additivi.

Se le estremità della catena rimangono reattive quando il monomero viene consumato, si potrebbe aggiungere altro monomero e continuare la reazione. Naturalmente, non è necessario aggiungere di nuovo lo stesso monomero. Il passaggio ad un altro monomero porta alla propagazione di una nuova catena legata covalentemente alla

Inoltre, può essere aggiunto anche un nucleofilo debole (Nu:) per ridurre ulteriormente la concentrazione di specie attive, mantenendo così il polimero "vivo".

Tuttavia, è importante notare che per definizione, i polimeri descritti in questo esempio non sono tecnicamente viventi a causa dell'introduzione di uno stato dormiente, poiché la terminazione è stata solo ridotta, non eliminata. Ma funzionano in modo simile e sono utilizzati in applicazioni simili a quelle delle vere polimerizzazioni viventi.

#### POLIMERIZZAZIONE RADICALICA CONTROLLATA

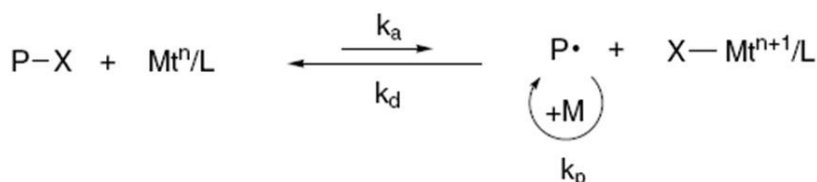
Nella polimerizzazione radicalica le catene polimeriche attive possono reagire l'una con l'altra per accoppiamento o per disproporzione, il che può portare ad ampie distribuzioni del peso molecolare. Inoltre il trasferimento di catena gioca spesso un ruolo di disturbo.

La strategia per eliminare le reazioni di terminazione indesiderate è stata quella di garantire che sia attivata solo una frazione del polimero alla volta, mentre la maggior parte delle catene polimeriche sono in uno stato dormiente/inattivato. Affinché la crescita delle catene polimeriche sia uguale deve esistere un equilibrio dinamico tra i due stati.

Se il macroradicalo in crescita passa la maggior parte del suo tempo in stato dormiente → non si può avere terminazione o trasferimento di catena.

Si può effettuare polimerizzazione radicalica attraverso il processo chiamato **Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)** (Matyjaszewski).

Il meccanismo prevede il trasferimento di un atomo di alogeno dalla catena polimerica dormiente a un catalizzatore metallico da cui il termine ATRP.



La reazione è una redox reversibile tra complesso metallico e macroradicalo in crescita legato ad un alogeno.

Il catalizzatore metallico Mt è legato in un complesso con un legante organico L, che rende il complesso in grado di legarsi con l'alogeno X.

Mt si ossida legandosi all'alogeno → il polimero viene convertito dallo stato dormiente P-X alla specie attiva P. Si forma un radicalo che addiziona → si ha propagazione.

Si ha una reazione redox reversibile dove l'equilibrio è spostato verso lo stato dormiente ( $k_d > k_a$ ) → le specie possono essere attive e addizionarsi solo per un tempo limitato, successivamente tornano dormiente → non hanno il tempo di terminarsi o trasferirsi.

Il prodotto di una reazione ATRP è un potenziale iniziatore per un'altra reazione, poiché ha ancora l'alogeno nell'estremità della catena in crescita.

Utilizzando il polimero come iniziatore per una seconda polimerizzazione si può riattivare la catena e ottenere la polimerizzazione di un polimero a blocchi.

Il problema di questa polimerizzazione sta nel fatto che alla fine del processo non è possibile estrarre il catalizzatore.

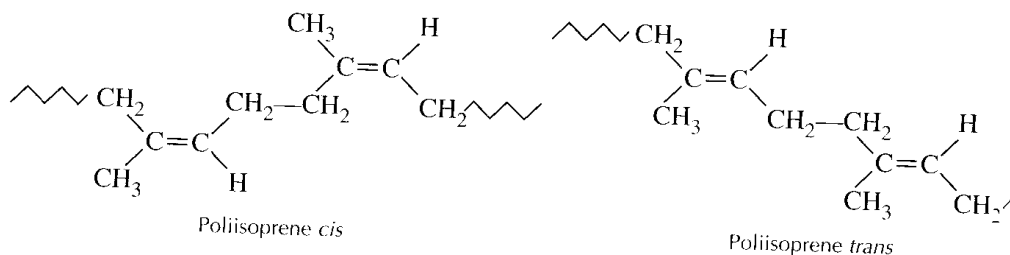
## LEZIONE 6 – POLIMERIZZAZIONE METALLO-COORDINATA

Il primo metodo che ha permesso di controllare la sintesi di polimeri è la polimerizzazione metallo-coordinata, è chiamata così perché si ha l'inserimento del monomero tra legame metallo-carbonio.

La stereoregolarità dei polimeri è collegata alla stereoisomeria che è un aspetto particolare dell'isomeria strutturale. Per quanto riguarda la stereoregolarità nei polimeri si tratta, anche in questo caso, di analizzare le configurazioni delle unità strutturali e stabilire se queste si ripetono secondo una certa regola oppure no lungo le macromolecole. La stereoregolarità dei polimeri nasce dalla presenza di:

- Doppio legame lungo la catena

Si possono avere configurazione cis-trans → si ottiene un polimero cis tattico o trans tattico:



Ad esempio la gomma naturale è costituita da poliisoprene 1,4-cis, mentre la guttaperca, priva di caratteristiche elastiche, è costituita da poliisoprene 1,4 trans.

Non esistono metodi di sintesi per controllare questo tipo di isomeria.

- Un carbonio chirale

Si ha ogni volta che si parte da un monomero vinilico (se il sostituito è diverso da H).

Il polimero può essere iso o sindiotattico.

Si può controllare la stereoregolarità del polimero in crescita utilizzando dei catalizzatori stereospecifici durante la reazione di sintesi. Questi catalizzatori sono in grado di impartire alla macromolecola una precisa sequenza di configurazioni ai centri di stereoisomeria.

La via ai catalizzatori in grado di sintetizzare polimeri stereoregolari è stata aperta dai lavori di Ziegler sui sistemi catalitici organometallici.

Si scoprì che l'etilene può essere polimerizzato a temperatura ambiente a pressione atmosferica utilizzando, come catalizzatore, una miscela di trietilalluminio ( $AlEt_3$ ) e tetracloruro di titanio ( $TiCl_4$ ), in presenza di un idrocarburo liquido. Il polimero risultante è altamente lineare se paragonato con il polietilene ottenuto ad alta pressione con i metodi tradizionali.

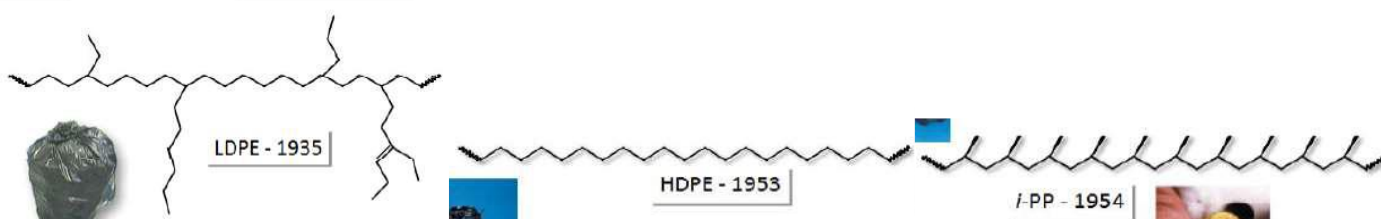
Questa scoperta indusse Natta ad applicare lo stesso catalizzatore alla sintesi di altre poliolefine tra cui il polipropilene. La notevole cristallinità, mai osservata prima, di questi polimeri viene collegata dal gruppo di Natta alla stereoregolarità esistente attorno all'atomo di carbonio terziario, un concetto che proprio allora prendeva consistenza.

Quindi venne dimostrata la stereoregolarità del sistema catalitico che, da allora, si chiama Ziegler-Natta. Una loro caratteristica sta nel fatto di essere catalizzatori eterogenei e quindi di essere fortemente influenzati dalle condizioni che si realizzano sulla superficie del catalizzatore stesso.

Polietilene atattico ramificato → LDPE

Polietilene lineare ad alta densità → HDPE

Polipropilene isotattico → i-PP



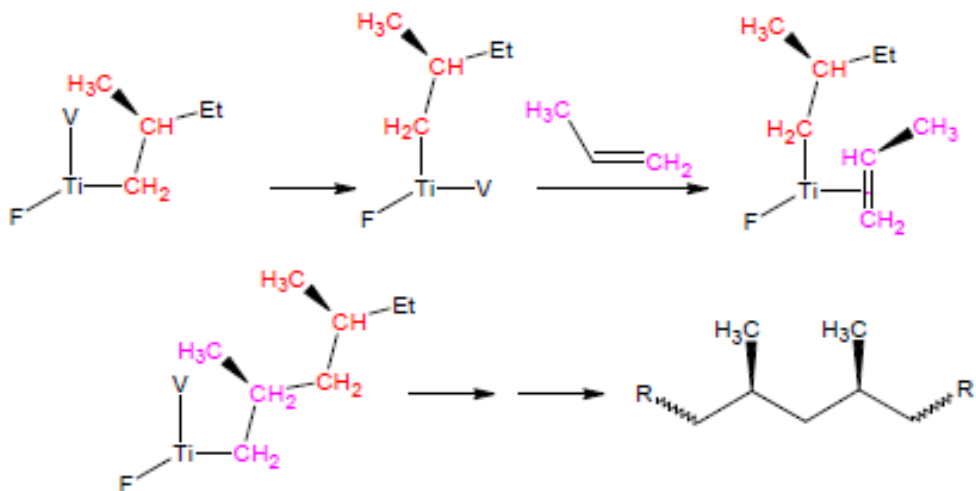
La selezione che porta alla stereoregolarità agisce nel momento in cui il monomero si avvicina al sito attivo. Infatti l'avvicinamento può essere abbastanza stretto solo se il monomero si presenta in una ben determinata orientazione rispetto agli altri leganti del metallo di transizione. Da questo momento in poi l'evoluzione della reazione porta sempre alla stessa configurazione attorno all'atomo di carbonio terziario e quindi ad un polimero isotattico.

Da notare che, in assenza della migrazione finale sul sito iniziale, la nuova situazione porterebbe ad una inversione di configurazione nel monomero successivo seguita da un'altra inversione e così via, con formazione di un polimero sindiotattico.

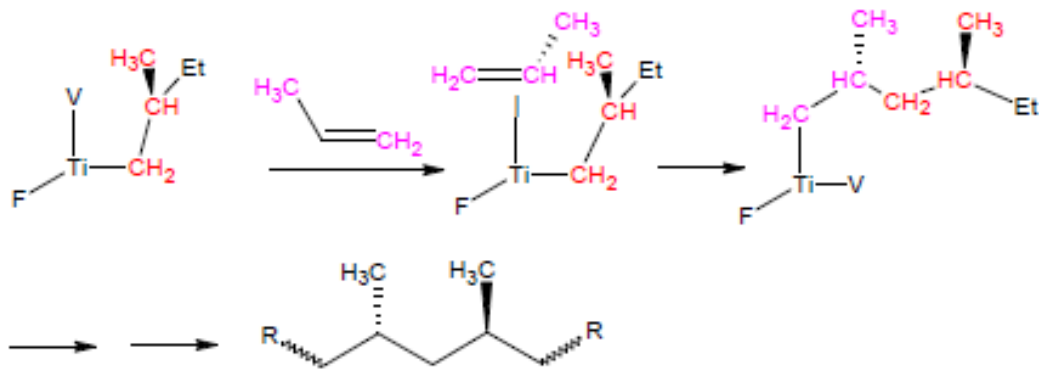
La velocità della migrazione può in effetti essere rallentata abbassando la temperatura.

Se si opera a  $T < -70^{\circ}\text{C}$  non si ha migrazione  $\rightarrow$  il successivo monomero si attacca dal lato opposto  $\rightarrow$  si ottiene un polimero sindiotattico.

Meccanismo per PP isotattico:



Meccanismo per PP sindiotattico:



Per capire se è favorita la omopolimerizzazione oppure la copolimerizzazione è necessario definire dei rapporti di reattività:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

I valori dei rapporti di reattività indicano la tendenza del monomero ad addizionarsi su sé stesso piuttosto che ad un monomero diverso.

Se  $0 < r < 1 \rightarrow$  il centro attivo preferisce sommarsi a monomeri di un tipo diverso.

Se  $r \gg 1 \rightarrow$  il monomero tende ad autopropagarsi.

I rapporti di reattività dipendono dal meccanismo di polimerizzazione, dipende dal fatto che la reazione possa avvenire per via radicalica o ionica.

Si definisce il rapporto tra i monomeri di partenza:  $x = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ . Si ottiene l'equazione di copolimerizzazione, che permette di correlare la composizione istantanea  $n$  del copolimero con la composizione iniziale:

$$n = x \frac{r_1 x + 1}{x + r_2} \quad \text{dove} \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n$$

In base ai rapporti di reattività e alle concentrazioni iniziali dei monomeri si può capire il tipo di copolimero che si ottiene.

Le reazioni di copolimerizzazione si suddividono in tre tipi a seconda del valore del prodotto tra i rapporti di reattività:

- $r_1 \cdot r_2 = 1$   
Significa che non c'è preferenza da parte di nessuno dei due monomeri ad addizionarsi ad un particolare centro attivo ( $k_{11}, k_{22} = 1$ ). Il copolimero sarà casuale. Si è nel caso di copolimerizzazione ideale.

Un caso particolare è rappresentato dalla situazione in cui  $r_1 \approx r_2 \approx 1$ . La cinetica di omopolimerizzazione e copolimerizzazione è uguale  $\rightarrow$  la tendenza a reagire con sé stessi è uguale a quella di reagire con l'altro.

In questo caso la composizione del copolimero è costante ed è uguale a quella della miscela iniziale. Si ottiene un copolimero statistico.

- $r_1 \cdot r_2 < 1$   
In questo caso entrambi i rapporti di reattività sono molto inferiori ad 1  $\rightarrow r_1, r_2 \ll 1 \rightarrow k_{11}, k_{22} \ll 1 \rightarrow$  ogni centro attivo preferisce sommarsi sull'altro monomero anziché addizionarsi a sé stesso  $\rightarrow$  si ottiene un copolimero alternato.

Caso particolare di copolimero perfettamente alternato quando  $r_1 \cdot r_2 = 0$ .

- $r_1 \cdot r_2 > 1$   
In questo caso entrambi i rapporti di reattività sono molto superiori ad 1  $\rightarrow r_1, r_2 > 1 \rightarrow k_{11}, k_{22} > 1 \rightarrow$  si formano dei blocchi lunghi di monomero dello stesso tipo  $\rightarrow$  si ottiene un copolimero a blocchi.

$\rightarrow r_p$  ~~espressioni numeriche~~  $\rightarrow r_{p,1} = 116$   $\rightarrow r_{p,2}$

$$P = 96\%$$

$$r = \frac{\text{moli in difetto}}{\text{moli in eccesso}} = 0,68$$

$$\text{Ep. Carothers corretta: } X_n = \frac{1+r}{1+r-2r_p} = 4,54$$

$$M_0 =$$

$$M_n = X_n M_0 = 1189,48$$

#### 4) Polimerizzazione stirene

$$\text{AIBN } 0,03 \text{ M} = [I]$$

$$f = 0,5$$

$$k_p = 705 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

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

$$k_t = 50 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$$

$$d = 0,9 \text{ g/cm}^3 \xrightarrow{\text{permette di trovare [M]}} \frac{1000 \cdot 0,9}{PM_{\text{stirene}}} = [M]$$

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{f k_d [I]}{k_t}} \cdot [M] = 0,31$$

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p}{f k_d [I]} = 1,56 \cdot 10^6$$

$$\bar{X}_n = v$$

Riassumendo:

i metodi per sintetizzare i materiali polimerici sono

- A stadi  
(Policondensazioni + poliaddizione per ottenere i poliuretani)

- A catena  
(Poliaddizioni)

Può essere radicalica, anionica o cationica.

Tutti i monomeri vinilici fanno poliaddizione a catena radicalica.

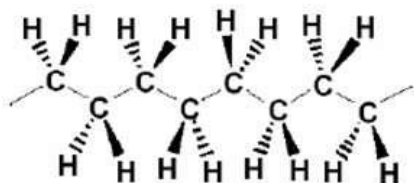
Se sostituente X stabilizza il carbocatione  $\rightarrow$  si esegue polimerizzazione a catena cationica.

La polimerizzazione anionica è quella che avviene meno ma è l'unica che permette di controllare la distribuzione del peso molecolare e permette di ottenere polimeri a blocchi in determinate condizioni (polimerizzazione anionica vivente).



Una catena polimerica può essere vista come una serie estesa di configurazioni del butano. Intorno ai legami della catena c'è libera rotazione → si possono avere delle conformazioni tridimensionali diverse.

La conformazione termodinamicamente più stabile del polietilene dovrebbe essere la catena estesa zig-zag transplanare:



In realtà non si ha questa conformazione, infatti misurando la lunghezza della catena reale si osserva che è minore rispetto a quella che si dovrebbe avere se fosse zig-zag planare.

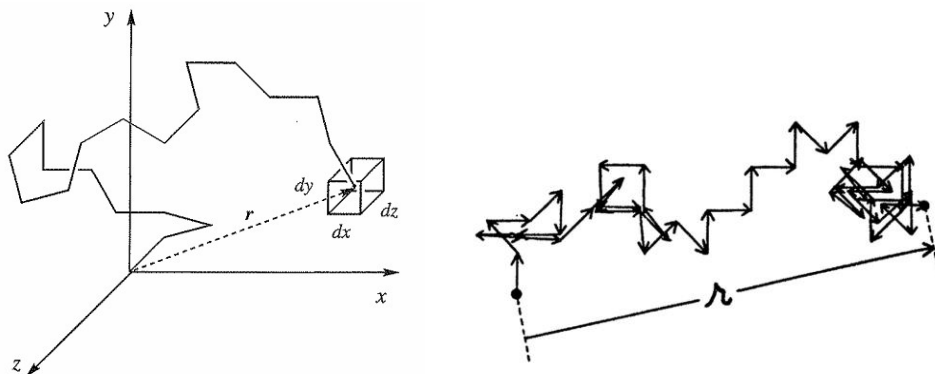
Nella realtà le catene sono raggomitolate su sé stesse e annodate con altre. Si parla di gomitolato statistico (random coil).

Nel caso di conformazione transplanare si potrebbe dire qual è la lunghezza delle catene perché si conosce la lunghezza di ogni legame C-C. In questo caso il raggio medio delle catene è dato dal prodotto tra la lunghezza dei legami e il numero di legami che formano la catena →  $r = n l$ .

Il gomitolato è detto statistico perché non si può misurare direttamente la lunghezza della catena, ma si deve effettuare una trattazione statistica.

Si definisce il raggio quadratico medio:  $\langle r^2 \rangle = n l^2$ .

Si riduce la catena statistica ad una serie di segmenti e si ipotizza di posizionare un terminale di catena nell'origine degli assi. Si valuta la probabilità di trovare in uno spazio infinitesimale l'altra estremità di catena.



Si può quindi definire il segmento statistico  $r$ , che dipende da quanto la catena è raggomitolata ed è funzione della probabilità di trovare l'altra estremità della catena nello spazio.

Questa trattazione non esprime bene il caso reale. Infatti nella realtà si deve tenere in considerazione che:

- Gli angoli di legame interni alla catena sono fissi ( $109^\circ 28'$ )  
Introducendo questo vincolo si ottiene che la lunghezza media del segmento statistico è raddoppiata:  $\langle r^2 \rangle = 2n l^2$ .
- Alcune rotazioni possono essere impediti a causa dell'ingombro sterico  
La lunghezza della catena aumenta ulteriormente rispetto al modello ideale ottenuto dalla trattazione statistica.
- I legami hanno un volume finito  
Nella trattazione statistica due segmenti si possono trovare sovrapposti. Questo non è possibile nel caso reale perché i legami hanno un volume e non possono compenetrarsi.  
Questo vincolo ha come effetto quello di aumentare ulteriormente le dimensioni del segmento statistico.

Il polimero è formato da molte catene che si aggrovigliano formando dei nodi fisici (entanglements), la cui frequenza dipende dalla mobilità locale delle catene. Le catene occupano un volume molto grande, molto del quale è vuoto ed è detto volume libero.

Questi entanglements sono evanescenti e si possono distruggere se il materiale è sottoposto ad una sollecitazione, oppure possono riformarsi a causa dell'agitazione termica (infatti i polimeri hanno un comportamento pseudoplastico).

breve nel tempo, questa sarà in grado di attivare i moti locali ma non quelli collettivi, generando quindi puramente una deformazione elastica.

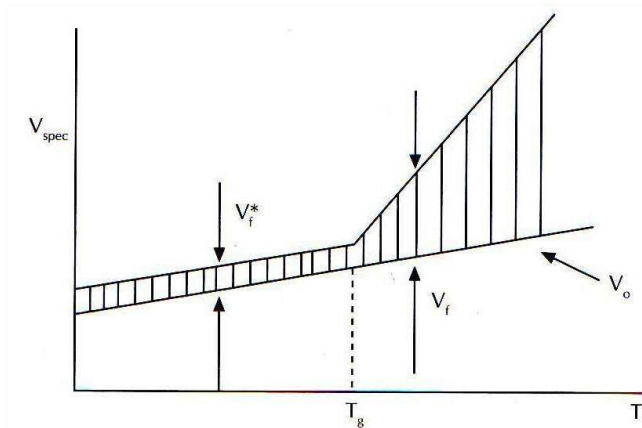
Aumentando ulteriormente la  $T$ , superato il plateau gommoso si innescano dei moti di flusso delle macromolecole, le quali scorrono le une sulle altre  $\rightarrow$  si passa dallo stato gommoso a quello fuso polimerico.

Se si applica una deformazione anche piccola ma protratta nel tempo, si avrà modo di attivare i moti collettivi con lo spostamento dei baricentri delle macromolecole, generando una deformazione irreversibile (flusso).

Il processo è reversibile  $\rightarrow$  Raffreddando il fuso si ottiene prima uno stato solido gommoso e poi uno solido vetroso. Nello stato gommoso o nel fuso, le catene si trovano in un moto relativo molto rapido, ma al diminuire della temperatura, i movimenti diminuiscono progressivamente, fino ad arrivare al limite in cui l'energia termica disponibile sia insufficiente per superare la barriera di energia rotazionale. A questa temperatura (temperatura di transizione vetrosa) le catene risultano congelate nei loro movimenti.

Si osserva una diminuzione del volume libero, ovvero quel volume non occupato dagli atomi del materiale (quello tra una catena e l'altra). Questo spazio è quello che viene utilizzato dalle molecole per il loro movimento  $\rightarrow$  al raffreddamento si ha una diminuzione di questo spazio  $\rightarrow$  nel sistema vetroso il volume libero è al minimo e le macromolecole non si muovono.

Diagramma volume specifico – temperatura:



Il volume occupato ( $V_o$ ) aumenta linearmente in funzione della  $T$ . È il volume dei singoli atomi, i quali entrano in vibrazione all'aumentare della  $T$   $\rightarrow$  all'aumentare della  $T$  aumenta il volume che occupano. Si avrà quindi un aumento lineare in funzione della temperatura indipendentemente dal fatto che il polimero si trovi nello stato liquido, gommoso o vetroso.

Il volume libero ( $V_f$ ) aumenta linearmente, ma alla  $T_g$  cambia la pendenza della linea, aumenta velocemente. La somma delle due curve è l'andamento del volume specifico.

#### ASPETTI TERMODINAMICI $T_g$

Dal punto di vista fenomenologico la transizione vetrosa può essere definita come un vero e proprio passaggio di stato, ma presenta caratteristiche in cui aspetti cinetici e termodinamici si sovrappongono.

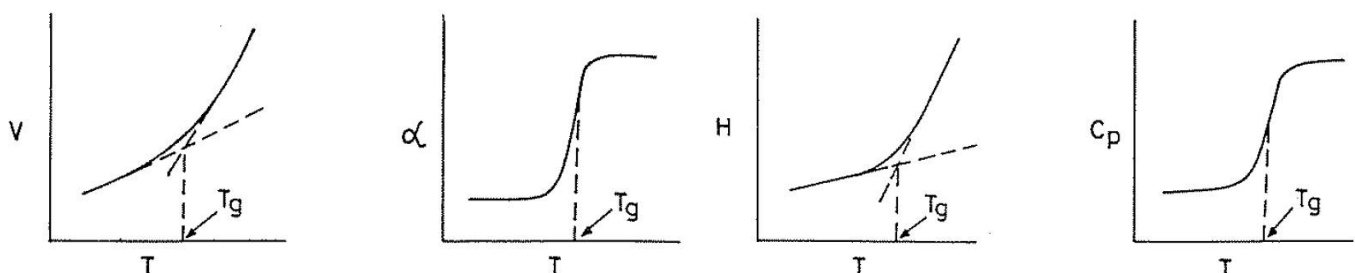
Si ha un passaggio di stato perché si ha una variazione di pendenza nelle derivate prime delle variabili di stato (presenti nell'equazione di Gibbs  $\rightarrow$  entropia  $S$ , volume  $V$ , entalpia  $H$ ) in funzione della  $T$ .

In questo caso si osserva anche una discontinuità delle derivate seconda delle variabili di stato dell'equazione di Gibbs (calore specifico  $C_p$ , coefficienti di espansione termico  $\alpha$  e coefficiente di compressione  $\beta$ ).

Una trasformazione di fase del primo ordine, quale la fusione o l'ebollizione, presenta una discontinuità in  $H, S$  e  $V$  alla temperatura di transizione, cioè una discontinuità nella derivata prima della funzione di stato  $G$ .

Una trasformazione di fase del secondo ordine, proprio come la transizione vetrosa, mostra una discontinuità in  $C_p$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ , cioè nella derivata seconda della funzione di stato  $G$ . Nella derivata prima si ha una variazione della pendenza in funzione della  $T$ .

Graficamente:



$$\text{Dove } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ e } C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

- **Peso molecolare**

è un fattore che influenza poco, si può anche non prendere in considerazione.

La Tg aumenta con il peso molecolare quando questo è molto basso.

A pesi molecolari elevati la Tg rimane pressoché costante per un ulteriore aumento del peso molecolare.

Ciò non deve stupire in quanto come detto la Tg riflette il movimento di segmenti di catena e non dell'intera catena, una volta raggiunto un certo peso molecolare ed una certa concentrazione di entanglements, un ulteriore allungamento della macromolecola è irrilevante. Di fatto, per i polimeri di uso più comune, si può ritenere la Tg indipendente dal peso molecolare

- **Addizione di cariche/filler**

spesso i polimeri vengono impiegati addizionati di cariche inorganiche/ceramiche che svolgono la semplice funzione di riempitivi oppure di rinforzanti.

Il filler aggiunto ostacola il movimento dei legami: se tra le catene e la superficie di queste cariche si stabiliscono interazioni sufficientemente forti → queste si tradurranno in una limitazione ai movimenti delle catene a stretto contatto con la superficie delle cariche e di quelle catene che formano entanglements con le prime.

Inoltre le cariche inorganiche si posizionano nel polimero all'interno del volume libero, il quale diminuirà.

Quindi anche in questo caso ci si può aspettare un aumento di Tg che dipenderà dalla natura della coppia polimero/carica, dalla quantità di carica contenuta nel polimero e dalla superficie specifica della carica.

- **Addizione di plasticizzanti**

I plasticizzanti hanno effetto opposto rispetto ai filler inorganici.

In un polimero possono trovarsi, volutamente o no, quantità variabili di sostanze di basso peso molecolare solubili nel polimero. La mobilità di queste piccole molecole è molto più alta rispetto a quella dei segmenti di catene macromolecolari ed una loro inclusione nella massa di un polimero amorfo renderà meno difficoltosi i movimenti dei segmenti di catena. Questo succede perché le piccole molecole possono assecondare il movimento di un certo segmento molto più facilmente di quanto non faccia il segmento di un'altra macromolecola che si trovasse al posto della piccola molecola.

Quindi ci si aspetta una diminuzione della Tg proporzionale alla quantità di molecole addizionate nel polimero.

Plasticizzanti o filler sono aggiunti per far variare la Tg in base a quello che si vuole ottenere.

La Tg è una proprietà additiva → esiste un'equazione che permette di calcolare la Tg per una miscela di polimeri → equazione di Fox, la quale dice che la Tg è una media pesata delle Tg dei polimeri miscelati. Per applicare quest'equazione i polimeri devono essere miscibili.

La maggior parte dei materiali polimerici però non sono miscibili → I moti cooperativi di un polimero non influenzano quelli dell'altro → ogni polimero mantiene la propria Tg → si hanno più Tg.

Nel fuso polimerico, le macromolecole possiedono il massimo di entropia. Il processo di cristallizzazione coinvolge un riarrangiamento ordinato delle catene, ed è quindi associato ad un'elevata energia entropica negativa → processo termodinamicamente sfavorevole.

L'allineamento delle catene polimeriche a formare le lamelle, è facilitato quando le interazioni intermolecolari sono forti. Maggiore è l'interazione tra le catene, più si favorisce il parametro energetico.

Sotto elevate pressioni alcuni polimeri possono cristallizzare dal fuso nei cosiddetti cristalli a catena estesa (extended chain crystals). Tirando le catene queste si allineano più facilmente. In queste strutture lo spessore delle lamelle è molto più elevato di quello usuale (10-20 nm) → è paragonabile con la lunghezza delle macromolecole estese. In sostanza sono dei cristalli in cui il numero di ripiegamenti delle macromolecole è molto ridotto.

In generale per poter cristallizzare dal fuso è necessario che:

- Le catene siano simmetriche, per permettere l'impacchettamento regolare richiesto nella formazione dei cristalli. Se non si ha un ordine nella macromolecola → è difficile farla ripiegare. Ad esempio se si ha un polistirene atattico → è presente un anello aromatico molto ingombrante che non permette il ripiegamento → il polistirene è completamente amorfo.
- Le catene possiedano dei gruppi che favoriscano le attrazioni intermolecolari, in modo da stabilizzare l'allineamento.
- Fattori cinetici legati alla flessibilità e alla mobilità delle catene devono essere presi in considerazione.

Condizioni da rispettare contemporaneamente affinché il polimero possa cristallizzare:

#### 1. Condizione di stereoregolarità

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

Dato che una macromolecola attraversa lungo il suo asse molte celle elementari, prerequisito per la cristallizzabilità è la sua ripetizione di unità identiche lungo l'asse di catena.

Un polimero per cristallizzare deve essere stereoregolare, cioè non solo la struttura chimica, ma anche la disposizione spaziale degli atomi, si deve ripetere regolarmente lungo la catena.

Affinché una macromolecola sia stereoregolare si devono avere:

- Regolarità di costituzione chimica, ovvero regolarità nelle unità strutturali. Si ha la presenza di un ordine con cui atomi, o gruppi di atomi si ripetono lungo la catena. Questa condizione è soddisfatta in tutti gli omopolimeri. Un polimero che presenta regolarità di costituzione può presentare delle irregolarità nella configurazione relativa delle unità costituzionali, cioè nella disposizione nello spazio dei legami. Ciò si verifica tutte le volte che nell'unità costituzionale è presente un doppio legame o un atomo di carbonio chirale. Anche nel caso in cui le unità costituzionali che si susseguono lungo la catena sono tutte uguali, se i due terminali dell'unità non sono equivalenti, si possono avere delle irregolarità costituzionali di concatenamento.
- Regolarità di configurazione stereochimica, ovvero quando la disposizione di atomi/gruppi atomici nello spazio si ripete con una certa regolarità lungo la catena. Il monomero deve avere gli stessi atomi nello stesso posto lungo la catena. Se polimero isotattico o sindiotattico allora la condizione è rispettata.

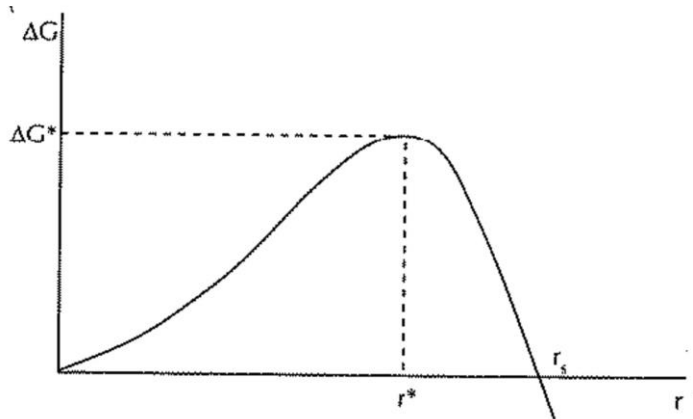
#### 2. Condizione di stabilità cinetica

Se si parte da un fuso (disordine max) e lo si raffredda molto velocemente, più velocemente della velocità dei moti cooperativi della molecola → non ha il tempo per organizzarsi in lamelle → si ottiene una struttura amorfa. Quindi si deve dare al fuso il tempo necessario affinché le macromolecole si ripieghino → dipende dalla velocità di raffreddamento. Si possono ottenere polimeri con proprietà differenti a seconda del sottoraffreddamento che si impone.

La velocità di cristallizzazione, cioè la quantità di polimero che solidifica nell'unità di tempo, è influenzata dalla flessibilità delle macromolecole.

I polimeri che hanno struttura regolare possono formare solidi contenenti una elevata frazione cristallina ma, se

Graficamente:



Per  $r < r^*$  si hanno embrioni instabili ( $\Delta G > 0$ )  $\rightarrow$  tendono a tornare allo stato fuso perché se .

Per  $r^* < r < r_s$  si hanno embrioni cinematicamente stabili  $\rightarrow$  continuano ad accrescersi ( $\delta\Delta G < 0$ ).

Per  $r > r_s$  si hanno embrioni termodinamicamente stabili ( $\Delta G < 0$ ).

Il  $\Delta G^*$  rappresenta dunque una barriera di potenziale che deve essere superata affinché si possa formare una nuova fase stabile.

Le dimensioni critiche sono sensibili al sottoraffreddamento:

Sottoraffreddamento  $\Delta T$  alto  $\rightarrow r^*$  basso  $\rightarrow$  si hanno cristalli piccoli.

Sottoraffreddamento  $\Delta T$  basso  $\rightarrow r^*$  maggiore  $\rightarrow$  si hanno cristalli di grosse dimensioni.

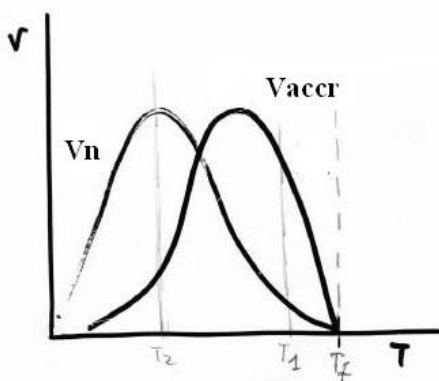
- Accrescimento:

può essere considerata una nucleazione secondaria bidimensionale, che avviene sulla superficie di un cristallo già formato. Il primo stadio è l'adesione di una prima sequenza sulla superficie cristallina, questo è seguito poi dall'aggiunta di ulteriori segmenti mediante un processo di ripiegamenti successivi.

Si assiste alla formazione di lamelle. È possibile solo se gli embrioni sono termodinamicamente stabili nella fase precedente.

Anche in questo caso la dimensione delle lamelle è inversamente proporzionale al grado di sottoraffreddamento.

Graficamente curve di nucleazione e accrescimento:



$V_n$ : velocità di nucleazione, ha il massimo per  $T$  intermedia tra la  $T_g$  e la  $T_f$ . Quando si raggiunge il massimo e cambia la pendenza inizia il fenomeno di accrescimento.

$V_{accr}$ : velocità di accrescimento.

Entrambe le curve presentano un massimo ad una certa temperatura più bassa di quella di fusione, e sia la velocità di nucleazione che di accrescimento tendono a zero quando la temperatura tende a  $T_m$ .

Ragionando su queste curve si può capire qualitativamente come la morfologia possa essere controllata dalle condizioni di solidificazione, ovvero dal sottoraffreddamento.

Caso  $T_1$ :

Quando si opera con un basso sottoraffreddamento, ovvero a  $T$  molto vicine alla  $T_f$   $\rightarrow$  si ha  $V_n$  molto bassa  $\rightarrow$  la nucleazione è termodinamicamente sfavorita  $\rightarrow$  si hanno pochi nuclei che termodinamicamente raggiungono la stabilità termodinamica  $\rightarrow$  si formano pochi nuclei di cristallizzazione. Al contrario la  $V_{accr}$  è molto elevata  $\rightarrow$  quei pochi nuclei accrescono molto. Si ottiene una struttura formata da sferuliti grossi.

Caso  $T_2$ :

Se invece si facesse solidificare il polimero con un sottoraffreddamento maggiore  $\rightarrow$  la velocità di nucleazione sarebbe alta, mentre sarebbe bassa la velocità di accrescimento. In tal caso nell'unità di tempo si formerebbero molti nuclei che crescono lentamente e quindi il risultato sarebbe una morfologia sferulitica fine.

## POLIMERI TERMOINDURENTI

I polimeri termoindurenti sono una classe di materiali di sintesi che a temperature prossime a quella ambiente solidificano irreversibilmente.

### RETICOLAZIONE/CURING

È una trasformazione chimica irreversibile di monomeri, di oligomeri a basso PM oppure di polimeri termoplastici in un reticolo tridimensionale. È una reazione esotermica che può essere attivata dal calore, dalla miscelazione di polimeri o dall'assorbimento di umidità o di radiazioni elettromagnetiche.

La reticolazione può avvenire:

- Per condensazione, come nel caso delle resine fenoliche.  
Si ottiene la resina e un prodotto di condensazione, come l'acqua o l'alcol.
- Per addizione, come nel caso delle resine epossidiche o poliuretaniche.  
È una reazione che avviene tra due monomeri reattivi. Non si ottengono sottoprodotti volatili.
- Per via radicalica, come nel caso delle resine poliestere insature.  
È una reazione che avviene tra monomeri con legami multipli C-C, i quali sono attivati solitamente attraverso raggi UV.  
Anche in questo caso si ottengono sottoprodotti volatili.

La sintesi dei termoindurenti inizia da una miscela di molecole reattive → si parte da una miscela di precursori. La polimerizzazione può essere a stadi o a catena.

La reticolazione si può distinguere in due fasi:

#### 1. Gelificazione

Si parte da un liquido viscoso. Il sistema è costituito da un polimero o oligomero con un reticolante.

La reticolazione viene attivata da uno dei tre modi già visti.

Inizialmente la reazione porta all'estensione e alla ramificazione della catena.

La molecola del sistema più grande continua ad accrescersi → si formano dei legami covalenti nella macromolecola → si ottiene un GEL.

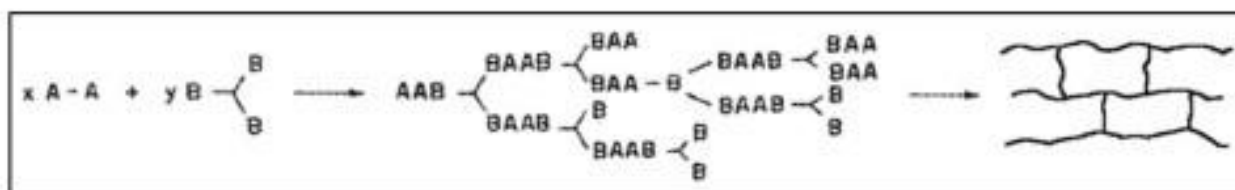
La reazione continua finché non si raggiunge uno stato critico, detto punto di gel. In questo momento si dice che il sistema ha formato un network percolativo → tutte le molecole hanno formato almeno un legame (può esserci un estremo che non ha reagito). Quindi il sistema non è più solubile e non può più scorrere → al di sopra di questo grado tutto è reticolato → non si può più solubilizzare altro. Infatti in questo stadio il polimero è completamente insolubile.

Esiste un'equazione (valida solo per condensazione) che permette di prevedere a quale grado di avanzamento della reazione si ha il punto di gel. L'equazione di Flory and Stockmayer permette di conoscere  $P_{gel}$  quando sono noti il rapporto stechiometrico tra i gruppi funzionali e le funzionalità dei componenti.

Il polimero in questo momento ha una consistenza elastomerica/gelatinosa.

Contemporaneamente è presente una fase SOL.

Esempio di reticolazione tra A e B:



Inizialmente si hanno due monomeri: A bifunzionale e B trifunzionale.

Si ha una reazione di condensazione che porta prima alla formazione di polimeri ramificati. Successivamente si raggiunge il punto di gel.

### DIAGRAMMI TTT per RETICOLAZIONE

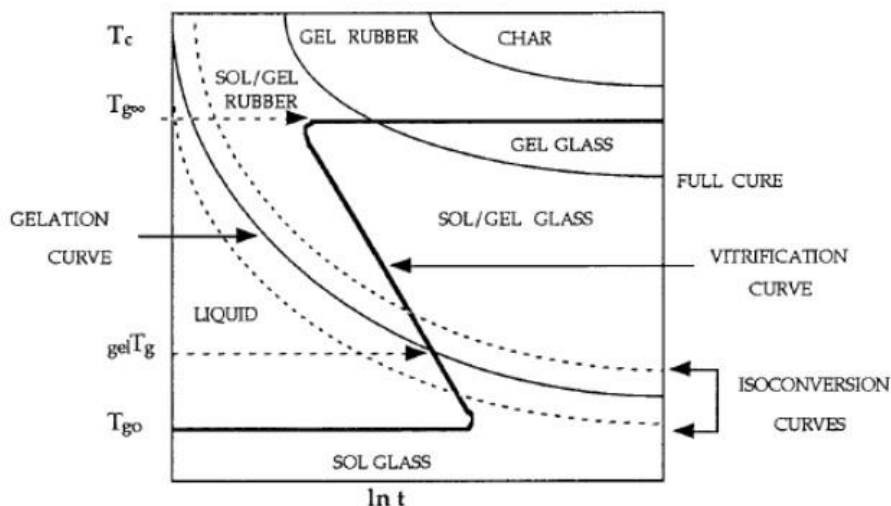
Il diagramma tempo-temperatura (diagramma TTT) della reazione di reticolazione è uno strumento molto utilizzato per seguire i fenomeni chimico-fisici che accompagnano la trasformazione isoterma.

In Figura si riporta un diagramma generalizzato delle trasformazioni isoterme tempo-temperatura, diagramma TTT, dove si riporta il tempo sperimentale per raggiungere i vari eventi in funzione della temperatura di reticolazione.

La curva in nero è curva di vetrificazione. Le curve tratteggiate sono quelle di gelificazione.

Si possono identificare una serie di punti limite nel diagramma:

- $T_{g0}$   
Temperatura al di sotto della quale non avviene reazione fra resina ed indurente e può essere considerata la temperatura di conservazione della miscela non reticolata.
- $_{gel}T_g$   
Temperatura per cui in un sistema ideale la vetrificazione e la gelificazione avvengono in contemporanea.  
Tra  $T_{g0}$  e  $_{gel}T_g$ , la resina liquida reagisce finché la sua temperatura di transizione vetrosa coincide con la temperatura di reticolazione, punto in cui inizia la vetrificazione.  
Dopo la vetrificazione, la velocità di reazione viene controllata dai processi diffusivi delle specie reagenti.
- $T_{g\infty}$   
temperatura di reticolazione a cui il grado di reazione raggiunge il valore massimo, teoricamente uguale ad uno, che da un punto di vista sperimentale è impossibile raggiungere.



### RETICOLO REALE

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

- La presenza di estremità di catena (difetto A);
- La presenza di concatenamenti tra le catene macromolecolari, fissati in maniera permanente oppure no (difetto B e C);
- La presenza di una frazione di sol, cioè di specie molecolari non attaccate al reticolo (difetto D). Ci sono parti che non hanno reagito.

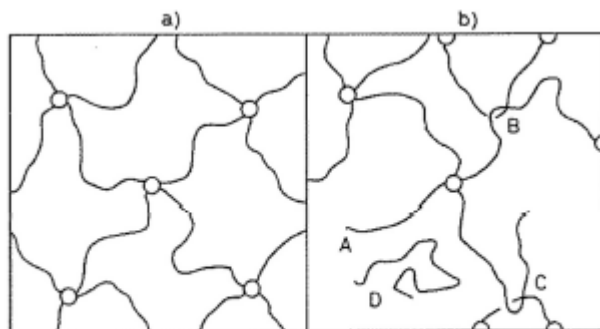


Fig. 10.2.1 - Disegno schematico di un reticolo ideale a nodi tetrafunzionali, a), e di un reticolo reale con vari tipi di difetti, b). I cerchi rappresentano i nodi di reticolazione chimica.

delle macromolecole è quella di tornare in uno stato energeticamente più favorevole, ovvero nella struttura random coil. Si ha quindi un aumento dell'entropia e un abbassamento dell'energia libera di Gibbs. Quindi la forza motrice del fenomeno è di tipo termodinamico.

(Figura d) Se si rimuove la sollecitazione il materiale risulta deformato irreversibilmente.

Comportamento elastomero:

(Figura e) Il materiale è costituito da macromolecole aggrovigliate a formare degli entanglements e dei nodi chimici, i quali non sono presenti nei termoplastici. Tra le catene esistono dei legami chimici che permettono la formazione di un reticolo tridimensionale. Anche in questo caso le catene non sono organizzate → polimero completamente o prevalentemente amorfo.

(Figura f) Sottoponendo il materiale a trazione si rompono i legami fisici e si sciolgono gli entanglements. Anche in questo caso le molecole si srotolano e si allungano nella direzione della sollecitazione. Anche in questo caso quando si applica uno sforzo a trazione l'entropia diminuisce.

(Figura g) Pur mantenendo lo sforzo per un certo tempo l'entropia rimane costante, perché i nodi chimici tra le molecole impediscono i flussi viscosi → non si ha creep → il materiale rimane fermo nella sua struttura allungata. Il materiale si deforma finché le macromolecole possono allungarsi ma poi si raggiunge un plateau di deformazione.

(Figura h) Rimuovendo la sollecitazione si ritorna alla struttura iniziale. Le macromolecole risentono di una forza di richiamo entropico molto forte. Le molecole sono molto flessibili e quindi tendono ad aggrovigliarsi e ritornare nella loro forma originaria.

Condizioni per avere un elastomero:

- il materiale dev'essere costituito da lunghe molecole a catena;
- il materiale non dev'essere cristallino, la conformazione delle macromolecole dev'essere random coil;
- le catene devono essere flessibili → rotazione sufficientemente libera;
- tra le molecole devono esserci basse forze di adesione →  $T_g$  molto bassa ( $< -40\text{ °C}$ );
- devono essere presenti punti di giunzione tra le macromolecole → lo scorrimento viscoso è impedito.

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

John Gough studiò la gomma vulcanizzata e osservò che:

- La temperatura di una striscia di gomma vulcanizzata aumentava se stirata adiabaticamente. L'aumento della temperatura sotto stiro adiabatico è analogo al cambiamento di temperatura di un gas soggetto ad un rapido cambiamento di volume, e può venire trattato formalmente nello stesso modo. Un gas ideale può immagazzinare energia sotto forma di energia cinetica, e quando si effettua un lavoro di compressione sul gas si genera calore, con un aumento di temperatura. L'estensione di un elastomero porta a riscaldamento per ragioni simili. Nella gomma durante lo stiramento si ha una diminuzione di entropia. In prima approssimazione l'allungamento avviene senza significativi scambi di calore con l'ambiente, quindi  $\Delta H=0$ . La variazione di energia libera associata al processo è  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx T\Delta S$  → il contributo entropico è l'unico importante. Da questo punto di vista si può stabilire un'analogia tra lo stiramento di un elastomero e la compressione di un gas. Entrambe le operazioni alzano l'energia libera del sistema esclusivamente tramite una riduzione di entropia. La variazione di entropia totale per il processo reversibile è:  $\Delta S = \Delta S_{deformazione} + \Delta S_{variazione\ temperatura}$  Il sistema agisce come se fosse isolato. Poiché  $\Delta S_{def}$  deve essere negativa e  $\Delta S_{variazione\ temp.}$  deve essere positiva → si deve avere un aumento di temperatura.
- Appendendo un peso al termine della striscia di gomma e scaldandola → la gomma diminuiva la sua lunghezza ritirandosi, invece che espandendo il suo volume come nel caso dei gas. Negli elastomeri un aumento di temperatura provoca un aumento dell'energia libera dell'elastomero, e una contrazione di volume. Riscaldando il materiale elastomerico si fornisce energia termica, la quale innesca dei moti



## CLASSI DI ELASTOMERI:

### - ELASTOMERI DIENICI

Gli elastomeri contenenti insaturazioni sono tra le gomme sintetiche più importanti quali il polibutadiene, il poliisoprene e il policloroprene.

I dieni coniugati per polimerizzazione possono dare addotti 1,2 o 1,4. Nel caso dell'1,4 possono essere cis o trans. Il rapporto tra ognuna di queste possibili strutture è controllato dalle condizioni e dal metodo di polimerizzazione. La reticolazione di queste gomme avviene attraverso lo zolfo.

### - ELASTOMERI NON DIENICI

Gli elastomeri non dienici includono il poli-isobutilene (gomma butilica), il polisilossano (gomma siliconica) i fluoroelastomeri, gli elastomeri poliuretanic e gli elastomeri derivanti da etilene e propilene.

Il poliisobutilene viene prodotto come copolimero con il 2% di isoprene, che fornisce le insaturazioni necessarie alla vulcanizzazione. È caratterizzato da una bassa permeabilità ai gas.

Gli elastomerici siliconici hanno elevata stabilità termica ed ossidativa (non c'è doppio legame nell'unità strutturale e il legame Si-C è molto difficile da rompere), elevata flessibilità e resistenza all'invecchiamento.

I fluoroelastomeri hanno spiccata resistenza chimica (perché il legame C-F è molto difficile da attaccare) e vengono quindi impiegati in ambienti corrosivi, in petrolchimica e per applicazioni idrauliche.

Le gomme poliuretaniche hanno elevata resistenza all'abrasione, buone proprietà barriera ai gas, e buona resistenza chimica.

Copolimeri random etilene-propilene costituiscono le gomme sature più comuni. La loro vulcanizzazione prevederà l'impiego di perossidi.

### - TERMOELASTOMERI

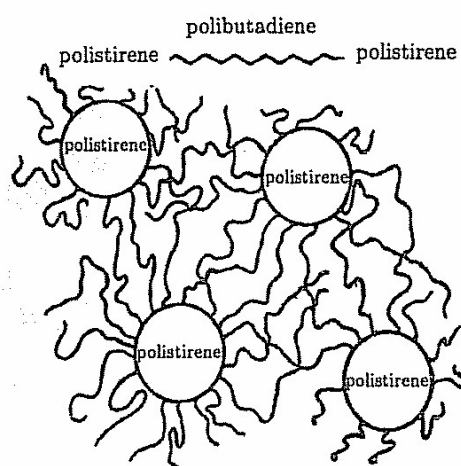
Non è sempre necessario avere dei legami chimici per avere un comportamento elastomerico, si può avere un nodo fisico che si comporta come se fosse un nodo chimico.

È detto termoelastomero un copolimero a blocchi, formato da un segmento hard H (es: polistirene) e un segmento soft S (es: polibutadiene).

Questo materiale entro la Tg del blocco rigido, si comporta come un elastomero. Il blocco hard rigido che è un nodo fisico in realtà si comporta come se fosse un nodo chimico e ostacola gli scorrimenti.

Superata la Tg del segmento H si avrà un comportamento termoplastico, diventa successivamente un fluido viscoso.

Considerando un copolimero a blocchi polistirene e polibutadiene:



Il polistirene e il polibutadiene hanno tg molto differenti (stirene 100°C e butadiene -60°C).

A temperature prossime a quella ambiente (inferiori ai 60 °C), il polistirene dei domini è al di sotto della temperatura di transizione vetrosa (è rigido), mentre il polibutadiene della matrice è viscoelastico.

I domini sono dunque rigidi ed in essi i blocchi terminali delle molecole del copolimero non hanno alcuna mobilità: esse si comportano come vere e proprie unità di reticolazione, a funzionalità molto alta. In queste condizioni una forza di trazione applicata al sistema determina la deformazione del reticolo senza che possa avvenire il recupero delle conformazioni raggomitolate,

poiché gli estremi polistirenici delle catene non possono uscire dai domini rigidi. Il materiale si comporta come un elastomero convenzionale.

Al di sopra di 100 °C il materiale non è più una gomma, in quanto diventano possibili gli scorrimenti viscosi all'interno dei domini stirenici, non più rigidi. In queste condizioni il materiale può essere rilavorato e rimodellato in un nuovo manufatto.



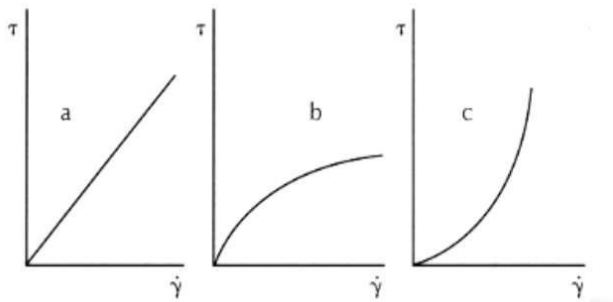
deformazione, e la costante di proporzionalità è proprio la viscosità dinamica del fluido  $\rightarrow \tau = \eta \dot{\gamma}$ . Dove  $\dot{\gamma}$ : shear rate/ velocità di deformazione. È il rapporto tra velocità (in m/s) e il gap in altezza (h in m):  $\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$ .

La viscosità è indipendente dalla velocità di deformazione solo se il fluido è Newtoniano, ma è funzione della velocità di deformazione per i fluidi non Newtoniani.

In particolare, nel caso dei polimeri essa oltre un certo valore decresce al crescere della velocità di deformazione. Ciò è un interessante vantaggio tecnologico che ha per conseguenza la riduzione delle forze da applicare per la lavorazione nelle condizioni di alte velocità di scorrimento.

Se la relazione tra sforzo di taglio e velocità di deformazione non è più lineare  $\rightarrow$  il fluido è detto non-newtoniano.

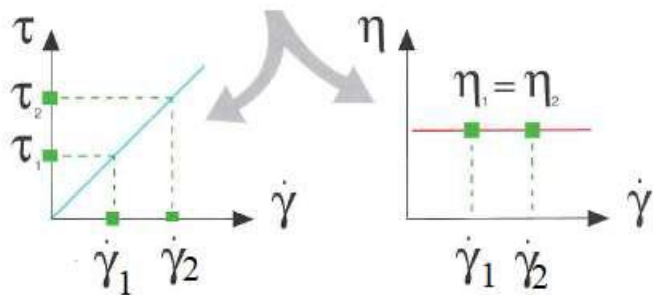
Per verificare il comportamento del fluido si studia la correlazione tra lo sforzo di taglio e la velocità di deformazione  $\rightarrow \tau = \eta \dot{\gamma}^n$ .



Se  $n = 1 \rightarrow$  fluido Newtoniano (figura a);  
 Se  $n < 1 \rightarrow$  fluido pseudoplastico (curva b);  
 Se  $n > 1 \rightarrow$  fluido dilatante (curva c).

Il comportamento a flusso può venire rappresentato in due diversi tipi di diagramma:

- Curve di flusso in cui si correla lo sforzo di tagli in funzione della velocità di deformazione (shear stress vs. shear rate).
- Curve di viscosità in cui si correla la viscosità in funzione della velocità di deformazione (viscosity vs. shear rate).



### TISSOTROPIA

Un fluido che presenta una diminuzione della viscosità per effetto di uno sforzo di taglio, seguito da un incremento quando la sollecitazione viene rimossa è chiamato tissotropico.

Un esempio in questo ambito è fornito proprio da molti prodotti vernicianti, per i quali è nota la necessità di un vigoroso mescolamento prima dell'uso, cosa che comporta una forte diminuzione della viscosità della vernice, che in condizioni di riposo si presenta molto pastosa e quindi non facilmente applicabile.

Nella tecnologia delle vernici sono molto usati vari additivi in grado di conferire comportamento tissotropico.

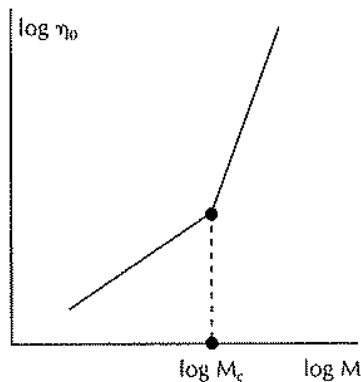
I fluidi polimerici sono pseudoplastici e tissotropici.

## PARAMETRI CHE INFLUENZANO LA VISCOSITÀ:

### - PESO MOLECOLARE

All'aumentare del peso molecolare  $M$ , aumenta la lunghezza della catena e aumenta la possibilità che la catena si attorcigli su sé stessa a formare degli entanglements. La lunghezza della catena è quindi responsabile della viscosità.

Esiste una relazione tra la viscosità e peso molecolare:



Fino ad un certo valore di peso molecolare, la correlazione è lineare  $\rightarrow \eta_0 = k'M$ .

Oltre un certo valore di PM critico (dipende dal polimero) l'aumento della viscosità è esponenziale  $\rightarrow \eta_0 = kM^{3,4}$ .

Nota la viscosità si può calcolare il peso molecolare viscosimetrico.

Il diverso comportamento della viscosità sopra e sotto  $M_c$  è dovuto all'assenza o alla facilità di svolgimento degli entanglements esistenti sotto  $M_c$ .

Al di sopra di  $M_c$  la viscosità cresce rapidamente con la lunghezza della catena.

La presenza di ramificazioni riduce il peso molecolare  $M$  di ciascun ramo sino al punto in cui  $M$  può essere inferiore a  $M_c$ . A parità di peso molecolare la viscosità di un polimero ramificato è inferiore a quello di un polimero lineare. Per questo motivo i polimeri iperramificati stanno acquisendo notevole interesse tecnologico in quanto sommano all'elevato peso molecolare una bassa viscosità e quindi una più facile lavorabilità.

### - TEMPERATURA

All'aumentare della  $T$ , aumentano i flussi  $\rightarrow$  aumenta la fluidità  $\rightarrow$  diminuisce la viscosità.

### - PRESENZA FILLER

Un fuso polimerico può essere addizionato con filler. Spesso si utilizzano filler/ cariche inorganiche. Se si aggiungono filler  $\rightarrow$  la viscosità del mezzo aumenta in funzione della frazione in volume dei filler. Esiste una legge che permette di prevedere come varia la viscosità in funzione della frazione volumetrica di filler aggiunti.

### - CONCENTRAZIONE POLIMERO IN SOLUZIONE

Vale solo per polimeri in soluzione (vedi paragrafo sotto).

## MISURA DELLA FLUIDITÀ

Si può utilizzare un metodo per misurare la fluidità.

Una prova in grado di fornire alcune utili informazioni relativamente alla fluidità del materiale, largamente diffusa tra i produttori e i trasformatori dei polimeri termoplastici è quella del Melt Flow Index, MFI (ASTM D1238).

Tale test consente di valutare un indice di viscosità che risulta solo parzialmente rappresentativo dell'effettiva viscosità del materiale in esame. Viene misurata la portata di massa, espressa in grammi/10 minuti, passante attraverso un ugello cilindrico di dimensioni standardizzate tenuto a temperatura costante, per effetto di una pressione predefinita, applicata mediante un pistone.

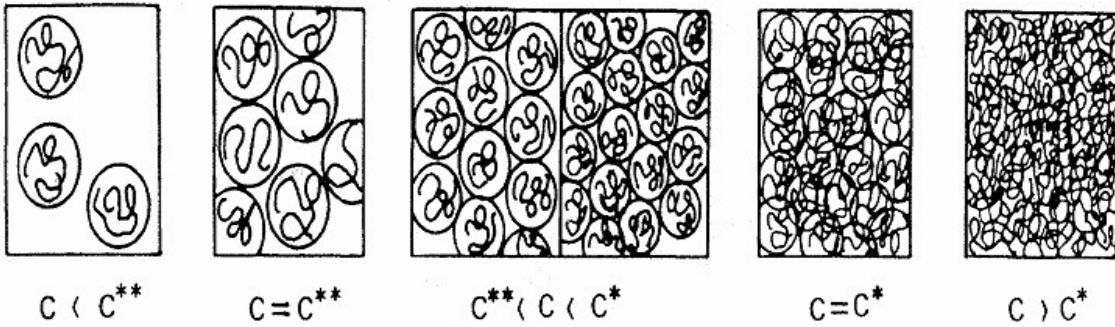
Se esce molto materiale in 10 minuti  $\rightarrow$  MFI è molto alto  $\rightarrow$  il materiale è molto fluido  $\rightarrow$  è poco viscoso.

Nonostante la sua limitatezza il reometro MFI è molto usato nella pratica per il controllo qualità dei polimeri, in quanto può verificare la costanza della produzione e il deperimento dei materiali associato alle varie trasformazioni tecnologiche che riducono i pesi molecolari e aumentano la fluidità; può inoltre fornire indicazioni molto qualitative sulla lavorabilità dei polimeri.

## POLIMERI IN SOLUZIONE

### VISCOSITÀ

Le catene polimeriche costituiscono una serie di gomitoli. Se si aggiunge un solvente adatto a portare in soluzione il polimero → in base alla concentrazione del polimero si hanno delle strutture differenti:



$C$  : concentrazione polimero.

Per soluzioni molto diluite i gomitoli polimerici sono molto separati e non si sovrappongono. Esiste una concentrazione critica in cui si ha la transizione da una soluzione estremamente diluita in cui i coils sono separati ad una situazione in cui i coils polimerici sono in contatto uno con l'altro. Alla concentrazione  $C^{**}$  i volumi idrodinamici dei gomitoli polimerici sono in contatto. Per concentrazioni al di sopra della seconda concentrazione critica  $C^*$  i coils sono talmente sovrapposti che si ha la formazione di entanglements con un aumento della viscosità.

Se la concentrazione del polimero è bassa → il solvente separa tra loro i gomitoli.

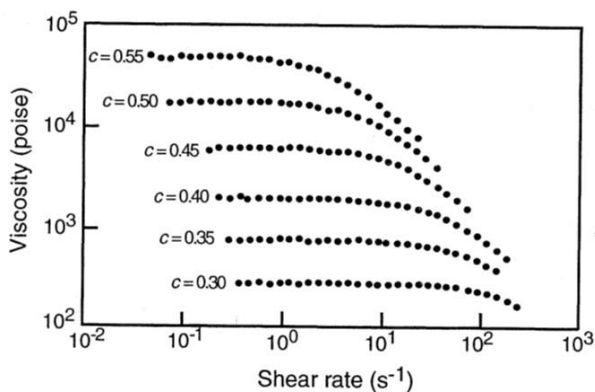
Si ottiene un raggio idrodinamico: interagendo col solvente il gomitolo si allarga. Il polimero raggiunge un raggio maggiore di quello normale, è definito come raggio idrodinamico. Questo raggio è differente rispetto al raggio quadratico medio.

All'aumentare della concentrazione del polimero → i gomitoli iniziano ad interagire tra loro → si formano degli entanglements tra catene → aumenta la viscosità.

In generale i parametri che giocano un ruolo fondamentale nella viscosità di una soluzione polimerica sono:

- peso molecolare del polimero
- concentrazione del polimero

Curve viscosità di una soluzione in funzione dello shear rate e della concentrazione di polimero:



All'aumentare della concentrazione aumenta la viscosità.

Al di sotto della seconda concentrazione critica  $C^*$ , la viscosità è proporzionale alla concentrazione. al di sopra della  $C^*$  la viscosità è proporzionale alla quinta potenza della concentrazione.

## TERMODINAMICA DEI POLIMERI IN SOLUZIONE

### Ruolo solvente

Il solvente agisce in modo diverso a seconda che il polimero sia reticolato o lineare/ramificato.

Se polimero lineare o ramificato → il solvente entra e aumenta il volume della macromolecola.

Se polimero reticolato → il polimero non passa in soluzione perché non esiste un solvente in grado di vincere i legami covalenti presenti. Ma se il solvente è adatto entra nelle maglie del reticolo portando ad un rigonfiamento. Il grado di rigonfiamento permette di stabilire la densità di reticolazione. Infatti all'aumentare della densità di reticolazione diminuisce il rigonfiamento.

### Regole per la solubilità dei polimeri:

- Si deve scegliere un solvente con polarità simile al polimero. Si segue la regola del simile che scioglie il simile.
- All'aumentare della T si ha un aumento delle possibilità che le macromolecole passino in soluzione, perché è più facile che i legami si rompano.
- Ad una T fissata si ha che all'aumentare del PM del polimero diminuisce la sua solubilità ma aumenta la velocità con cui è disciolto.
- La reticolazione elimina la possibilità di solubilizzare.

### Trattazione termodinamica

Per descrivere il passaggio del polimero in soluzione si utilizza la termodinamica.

Una soluzione è una miscela omogenea di due o più sostanze. Dal punto di vista termodinamico si ha miscelazione spontanea quando la  $\Delta G_{\text{miscelazione}} < 0$ .

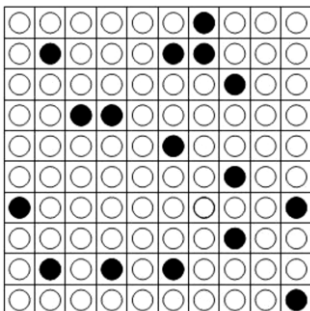
$$\Delta G_{\text{miscelazione}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}$$

Ipotesi semplificative, caso miscele ideali:

- Molecole di uguali dimensioni;
- Energie di legami interni sono uguali nel polimero e tra i polimeri;
- Miscelazione atermica →  $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ .

Allora la  $\Delta S$  è l'unico parametro che controlla la  $\Delta G$ . Si ha bisogno di avere una  $\Delta S > 0$  per avere una miscelazione spontanea.

Per descrivere una soluzione ideale si fa riferimento ad un reticolo di Flory bidimensionale, che descrive quello che succede ad un soluto (pallini neri) in una solvente:



Si può avere una serie infinita di disposizioni di palline nere all'interno del reticolo. Le molecole sono considerate della stessa dimensione → la probabilità di avere in una posizione una molecola di soluto o una di solvente è la stessa.

Si possono avere quindi delle configurazioni entropiche differenti. L'entropia della soluzione è data dall'equazione di Boltzmann:  $S = k \ln \Omega$ , dove  $\Omega$  è numero totale di disposizioni di uguale energia.

Si può definire un'equazione per il calcolo della  $\Delta S_{\text{combinatoriale}}$ :

$$\Delta S_M^{\text{com}} = k [\ln \Omega_{12} - (\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2)]$$

dove  $\Omega_1$  è num. disposizioni per solvente puro, 2 per soluto puro e 1-2 per mix ideale.

Questa permette di concludere che un soluto passa in soluzione solo se il numero di combinazioni entropiche della soluzione (1 e 2 miscelati) sono superiori a quelle che avrebbero soluto e solvente se non fossero miscelati.

Essendo una soluzione ideale → la probabilità che in una posizione ci sia soluto o solvente è uguale →  $\Omega_1 = 1$  e  $\Omega_2 = 1$  → l'equazione precedente si semplifica in  $\Delta S_M^{\text{com}} = k \ln \Omega_{12}$ .

$\Omega_{12}$  è dato da un calcolo probabilistico fattoriale che dipende dalla concentrazione del soluto e del solvente:

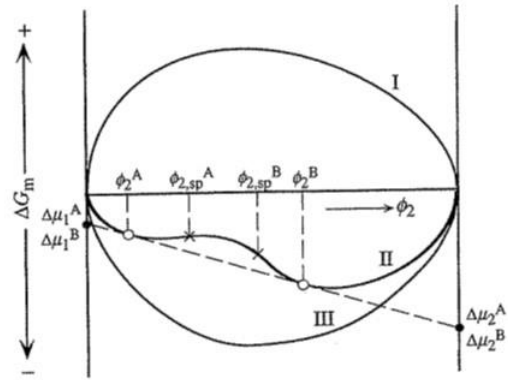
$$\Omega_{12} = \frac{[N_1 + N_2]!}{N_1! N_2!}$$

Sostituendo questa equazione in quella del  $\Delta S_{\text{combinatoriale}}$  e applicando l'approssimazione di Stirling si ottiene un'equazione:

$$\Delta S_M^{\text{com}} = -R [n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2]$$

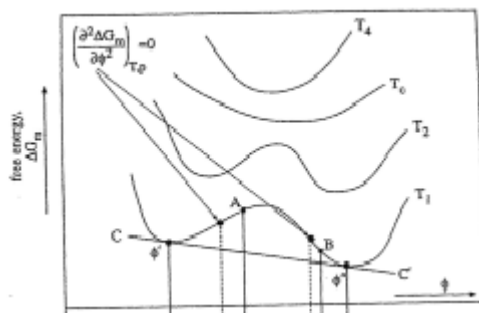
La termodinamica ci informa se un polimero è solubile in un certo solvente. Ciò è governato dal  $\Delta G_{mix}$ , che è correlato all'entalpia e all'entropia di mescolamento.

- Se il  $\Delta G_{mix}$  è positivo per tutto il range composizionale (curva I), il polimero e il solvente sono totalmente immiscibili.
- Si ha totale miscibilità quando il  $\Delta G_{mix} < 0$  e la derivata seconda rispetto alla composizione sia  $> 0$  (curva III).
- Si ha parziale miscibilità quando nella curva compaiono dei minimi (curva II), per le composizioni corrispondenti a quei minimi, in cui la derivata seconda non è più maggiore di zero, si avrà separazione di fase.

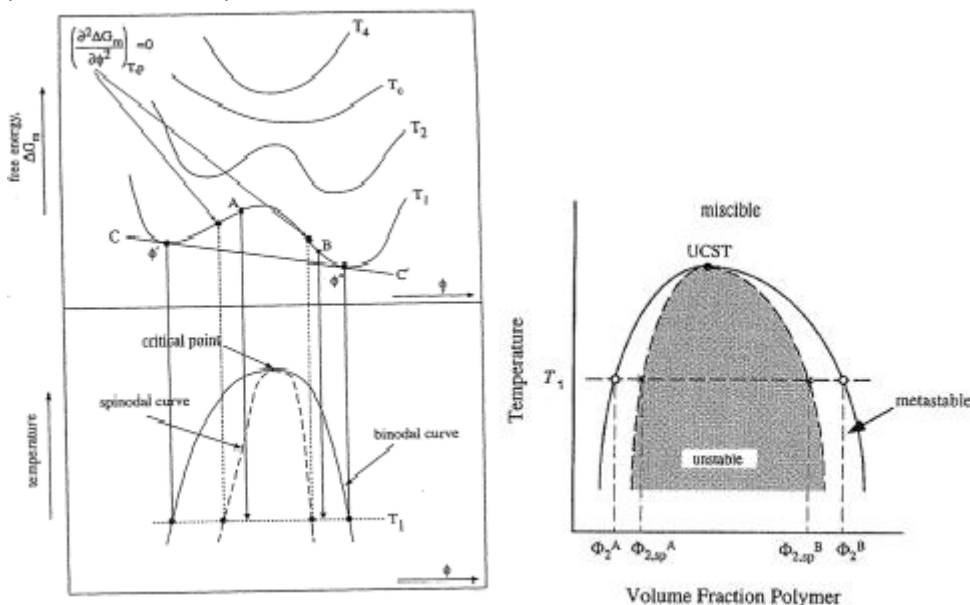


Dependence of the Gibbs free energy of mixing,  $\Delta G_m$ , of a binary mixture on volume fraction of polymer,  $\phi_2$ , at constant pressure and temperature. I. Total immiscibility. II. Partial miscibility. III. Total miscibility. In the case of partial miscibility (Curve II), the mixture will separate into two phases whose compositions (○) are marked by the volume-fraction coordinates,  $\phi_2^A$  and  $\phi_2^B$ , corresponding to points of common tangent to the free-energy curve. Spinodal points, compositions  $\phi_{2,sp}^A$  and  $\phi_{2,sp}^B$ , occur at the points of inflection (x).

Queste curve variano al variare della T → All'aumentare della T i due minimi spariscono e si ha un solo minimo → si passa ad una miscibilità completa per qualsiasi composizione:



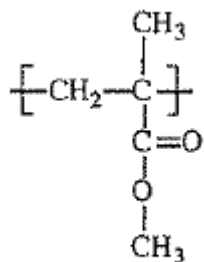
Si può costruire un diagramma di fase Temperatura-Composizione, proiettando i valori di  $\Delta G$  sul diagramma in basso per le diverse temperature:



Si ottiene il diagramma UCST (upper critical solution temperature), ovvero il diagramma di fase in cui si ha T di solubilizzazione superiore critica.

Il diagramma di fase sarà rappresentato da una curva a campana rovesciata, in cui si definisce una zona di stabilità a più alta temperatura e una zona di instabilità. Tra le due zone esiste una zona di metastabilità.

Esempio, calcolo parametro per unità strutturale:



Group	F	Number of Groups	$\sum F_i$
-CH <sub>3</sub>	438	2	876
-CH <sub>2</sub> -	272	1	272
>C<	-190	1	-190
-COO- (ester)	634	1	634
			1592

C:	$5 \times 12.01115$	=	60.06
O:	$2 \times 15.9994$	=	32.0
H:	$8 \times 1.00797$	=	8.06
			100.12

$$\delta_i = \frac{\sum F_i}{V_i} = \frac{1592}{84.28} = 18.9 \text{ MPa}^{1/2}$$

Si deve scegliere un solvente con parametro di solubilità paragonabile. Per il solvente si utilizza la sua vaporizzazione per il calcolo del parametro.



## PRESSIONE DI VAPORE

Quando un polimero viene disciolto in un solvente la pressione di vapore del solvente diminuisce perché le molecole di solvente sono impegnate a solvatare il soluto. Per portare la soluzione ad ebollizione si deve avere una tensione di vapore che eguaglia quella atmosferica → si ha un innalzamento ebullioscopico.

La relazione tra l'abbassamento della pressione di vapore e il peso molecolare è la seguente:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta p}{c} \right) = - \frac{p_1^0 V_1^0}{M_n}$$

A causa della relazione inversa tra il  $\Delta p$  e il peso molecolare ci si aspetterebbe un abbassamento troppo piccolo della pressione di vapore per alti pesi molecolari. Per questo motivo si impiega un approccio indiretto basato su misure di tipo termo-elettrico.

Si impiega un osmometro a tensione di vapore. In una camera termostata in equilibrio con il solvente e i suoi vapori, si pone una goccia di solvente su un termistore e una goccia di soluzione di polimero sull'altro termistore. Come risultato della condensazione dei vapori di solvente sulla soluzione la temperatura del termistore della soluzione aumenta. Si registra la differenza di temperatura tra i due termistori, la quale è inversamente proporzionale al peso molecolare del polimero disciolto in soluzione. La differenza di temperatura viene comunemente rilevata dalla variazione di resistenza del termistore su cui si trova la goccia della soluzione, mentre sull'altro termistore si trova la goccia di solvente.

## LIGHT SCATERING

Metodo che si basa sulla diffusione luminosa.

Il peso molecolare medio ponderale,  $M_w$ , può essere misurato direttamente attraverso esperimenti di light scattering. Anche se questa tecnica ha una grande importanza nel campo della ricerca dei polimeri, non viene impiegata per misure di routine a causa della sua difficoltà e del costo elevato della preparazione dei campioni da analizzare e dello strumento da impiegare.

Quando una radiazione proveniente da una sorgente monocromatica incide su una soluzione diluita di polimero una parte della radiazione verrà diffusa in direzioni diverse da quella del raggio incidente. L'intensità della luce diffusa è una funzione complessa della sua direzione di diffusione, della sua frequenza e soprattutto delle dimensioni e della forma delle macromolecole.

## METODO VISCOSIMETRICO

Quando un liquido scorre entro un capillare si stabilisce un gradiente. Tale gradiente agisce sulle macromolecole in soluzione impartendo loro un moto rotazionale intorno al baricentro.

L'energia associata a questo moto viene sottratta all'energia cinetica del sistema in moto. Il risultato macroscopico è quello di un rallentamento generale della soluzione polimerica rispetto alla velocità con cui fluisce il solvente puro, quando entrambi i sistemi siano sottoposti alla medesima forza di gravità.

Il contributo specifico del polimero alla viscosità della soluzione è generalmente espresso dalla cosiddetta viscosità intrinseca  $[\eta]$ .

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$$

Dove  $\eta_0$ : viscosità solvente e  $\eta$ : viscosità soluzione.

Per una soluzione polimerica sufficientemente diluita si può approssimare che una catena polimerica sufficientemente lunga intrappola il solvente contenuto nel volume da essa pervaso. Ogni singola catena si muove rigidamente insieme al solvente stesso. Il comportamento idrodinamico della catena diventa allora analogo a quello di una sfera di raggio appropriato.

Attraverso una serie di passaggi e considerazioni di tipo matematico si giunge all'equazione semi-empirica di Mark-

Houwink, che relaziona la viscosità intrinseca al peso molecolare medio viscosimetrico:  $[\eta] = K \overline{M}_v^a$ .  $K$  e  $a$  sono valori tabellati da  $M$  e  $H$ . Questa equazione vale solo per soluzioni molto diluite.

Si può concludere che per stabilire la solubilità di un polimero in un solvente non serve fare il diagramma di fase o calcolare i parametri di solubilità  $\delta$  → si possono utilizzare le tabelle di  $M$ - $H$ , perché se esistono dei valori di  $K$  e  $a$  per quella coppia polimero-solvente → quel polimero è solubile nel solvente.

## GPC (Gel-Permeation-Chromatography)

In chimica analitica esistono dei metodi di analisi cromatografiche. In queste analisi c'è sempre un'interazione tra una fase fissa e una fase mobile.

Ad esempio:

Per separare dei composti in una miscela chimica complessa si utilizza l'analisi cromatografica. Si deposita la miscela di composti su una fase fissa, solitamente allumina. Si immerge in un solvente (fase mobile). I composti sono solubili nella fase mobile. I composti hanno una diversa tendenza a reagire con il solvente e con l'allumina → a seconda delle diverse interazioni il solvente trasporta le molecole di composto lungo la fase fissa, separandole.

Se si fa fluire una soluzione attraverso una colonna contenente un gel polimerico reticolato, si avrà una separazione tra le particelle di diversa dimensione causata dalla differenza di penetrazione nel gel medesimo. In altre parole le particelle più grandi cammineranno essenzialmente negli interstizi tra i grani di gel, mentre le più piccole si attarderanno a diffondere nell'interno delle particelle di gel.

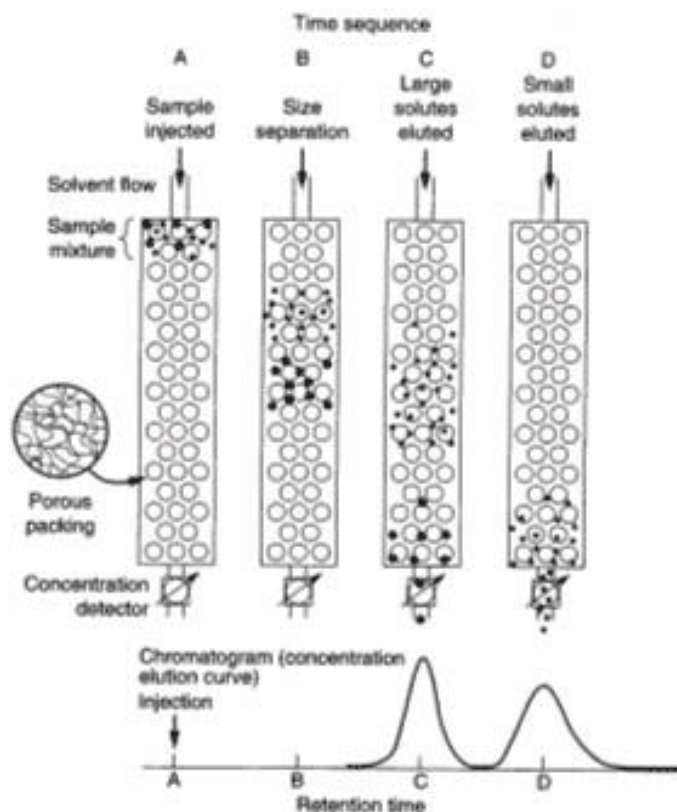
All'uscita della colonna passerà prima il solvente, poi le macromolecole di più grandi dimensioni e alla fine quelle di più piccole dimensioni. Si ha quindi una separazione in modo decrescente in funzione del peso molecolare.

La colonna è la fase fissa ed è costituita da un polistirene reticolato → la colonna ha pori di diverse dimensioni. I granuli di polistirene reticolato impaccano la colonna → si hanno pori di due dimensioni: quelli più piccoli all'interno del granello e quelli più grossi tra un granello e l'altro.

In cima si mette la soluzione di polimero polidisperso. Le catene più lunghe hanno la dimensione più grande ed escono prima perché non riescono a passare attraverso i pori piccoli. Le catene più piccole hanno delle dimensioni di raggio idrodinamico minore e quindi passano anche attraverso i pori piccoli → hanno un percorso più tortuoso → escono dopo dalla colonna.

All'uscita dalla colonna c'è un detector che permette di sapere la concentrazione di polimero che esce.

Si ottiene un cromatogramma, il quale presenta dei picchi, la cui area è proporzionale alla concentrazione. Sono graficati dei tempi di eluizione, che sono inversamente proporzionali al peso molecolare.



Questo metodo però non permette di calcolare il peso molecolare in modo diretto. Permette di sapere la concentrazione di polimero che esce in funzione della sua dimensione.

Per ottenere il peso molecolare si deve eseguire un calibrazione, ovvero eseguire la prova per campioni dal peso molecolare noto. Si ottiene una retta di taratura.

Per fare ciò si devono utilizzare dei polimeri monodispersi, questo è difficoltoso perché si hanno pochi polimeri a disposizione → pochi standard a disposizione → svantaggio della prova.

Un altro problema nella prova è dato dal fatto che il raggio idrodinamico del polimero che si utilizza per la retta di taratura è diverso rispetto a quello del polimero per cui si effettua la prova. Il raggio idrodinamico dipende da quanto il polimero reagisce con solvente.

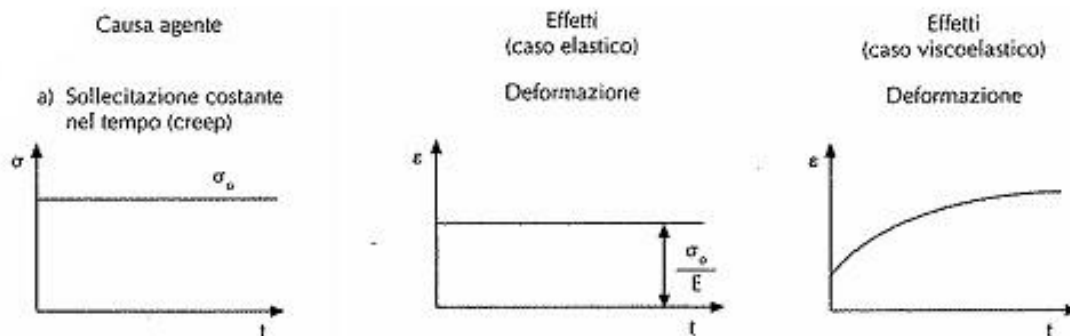
Ma questo errore è accettato.

Tutte le misure dei pesi molecolari si effettuano con questa tecnica.

## MATERIALE ELASTICO vs MATERIALE VISCOELASTICO

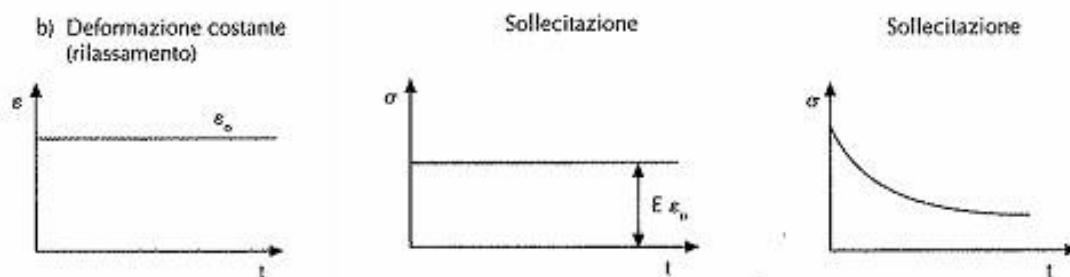
### Sollecitazione costante:

- Caso materiale elastico:  
Se si applica uno sforzo  $\sigma$  costante nel tempo  $\rightarrow$  il materiale si deforma istantaneamente in modo lineare e costante nel tempo.
- Caso materiale viscoelastico:  
Se si applica uno sforzo  $\sigma$  costante nel tempo  $\rightarrow$  il materiale subisce una deformazione che aumenta nel tempo. Si osserva una cedevolezza del materiale (creep).



### Deformazione costante:

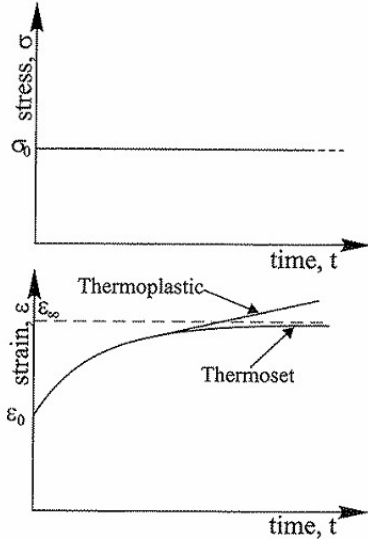
- Caso materiale elastico:  
Se si applica una deformazione  $\epsilon$  costante nel tempo  $\rightarrow$  il materiale risponde in modo istantaneo con una tensione  $\sigma$  costante nel tempo e lineare.
- Caso materiale viscoelastico:  
Se si applica una deformazione  $\epsilon$  costante nel tempo  $\rightarrow$  il materiale risponde con un rilassamento degli sforzi. La deformazione distorce i legami, ma nel tempo questa distorsione diminuisce nel tempo.



Nei materiali elastici la risposta meccanica è costante nel tempo. In quelli viscoelastici non è così  $\rightarrow$  il tempo è un parametro da prendere in considerazione.

- Tempo  
Bisogna dare al materiale in tempo affinché inizino ad esserci moti viscosi → deve iniziare ad esserci deformazione viscosa.
- Tipo di materiale (se termoplastico o termoindurente)  
In un materiale termoindurente, la presenza di legami intercatena rende impossibili i moti viscosi → il contributo di deformazione viscosa non è presente → la deformazione  $\epsilon(t)$  raggiunge al massimo un plateau.

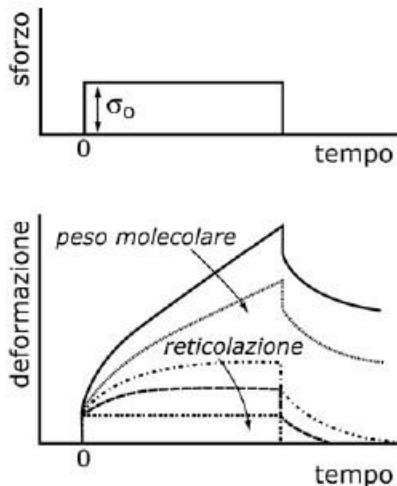
Graficamente, confronto tra termoplastico e termoindurente:



Creep test

- Peso molecolare, nei materiali termoplastici  
All'aumentare del peso molecolare diminuisce la deformazione (si abbassa la curva). Questo succede perché si hanno sempre meno possibilità di avere delle deformazioni viscosi. Il contributo viscoso dipende dalla possibilità di innescare moti viscosi nelle macromolecole. All'aumentare delle dimensioni delle molecole aumenta il tempo necessario per metterle in moto → il flusso viscoso è sempre meno efficace all'aumentare delle dimensioni → il materiale si deforma meno → le curve si abbassano.
- Densità di reticolazione, nei termoindurenti  
Aumento densità di reticolazione → aumento i vincoli presenti nel materiale → il materiale è meno deformabile → le curve si abbassano di molto.  
Se si introducono molti legami intercatena la deformazione elastica ritardata diminuisce.  
Un materiale con altissima densità di reticolazione ha una risposta elastica.

Graficamente, influenza peso molecolare e reticolazione:



## RILASSAMENTO DEGLI SFORZI

Un altro tipo di sollecitazione semplice consiste nell'applicare ad un materiale polimerico una deformazione a gradino di ampiezza costante  $\epsilon_0 \rightarrow$  il materiale risponderà con uno sforzo  $\sigma(t)$  decrescente nel tempo. Questo fenomeno è detto "rilassamento degli sforzi" o stress relaxation.

Se si applica una deformazione a gradino costante nel tempo:

- Materiali elastici

Risponde con uno sforzo costante nel tempo

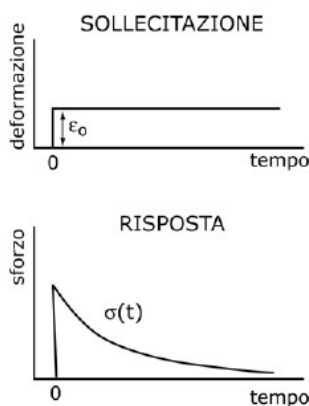
- Materiale viscoelastico

Risponde con uno sforzo che aumenta istantaneamente e poi decresce nel tempo.

Il primo tratto è dato dal comportamento elastico del materiale. La risposta immediata ad una deformazione è che i legami entrano in tensione  $\rightarrow$  lo sforzo aumenta istantaneamente.

Le molecole in tensione hanno una certa libertà di movimento  $\rightarrow$  si muovono cercando di adattarsi alla nuova forma imposta dalla deformazione  $\rightarrow$  cercano di rilassare lo sforzo. Si innescano prima moti che coinvolgono un certo numero di unità strutturali e poi eventualmente le macromolecole possono muoversi nel tempo. Si osserva quindi una caduta dello sforzo nel tempo.

Graficamente:



Modulo di rilassamento  $E(t)$ :

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$$

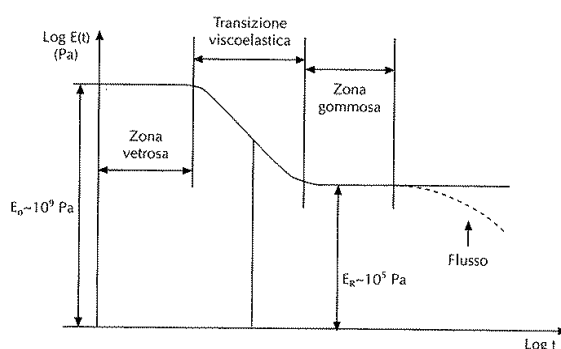
rapporto, istante per istante, fra lo sforzo risultante  $\sigma(t)$  e la deformazione costante applicata  $\epsilon_0$ :

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

Tale rapporto è una proprietà del materiale e non dipende dalle deformazioni imposte. È funzione del tempo. Vale per piccole deformazioni. Se le deformazioni diventano troppo grandi  $\rightarrow$  la relazione non è più lineare.

Questo fenomeno è analogo a quello descritto con l'aumento della T. Il materiale risponde allo stesso modo quando viene riscaldato o se viene sottoposto ad una deformazione per un lungo tempo  $\rightarrow$  tempo e temperatura hanno gli stessi effetti sul materiale.

La curva di risposta del modulo di rilassamento in funzione del tempo è identica a quella del modulo elastico in funzione della T:



Se si parte dal materiale allo stato vetroso e si applica una deformazione per un certo tempo  $\rightarrow$  ad un certo punto si ha una caduta del modulo di rilassamento di tre ordini di grandezza (come per E in funzione di T). Le tensioni si rilassano perché iniziano a muoversi delle unità strutturali (moti cooperativi)  $\rightarrow$  si ha transizione vetrosa  $\rightarrow$  il materiale da rigido diventa gommoso. Poi i moti coinvolgono tutta la macromolecola e si innescano i moti viscosi  $\rightarrow$  il polimero può iniziare a fluire  $\rightarrow$  si ottiene un fluido viscoso. Si ha innescamento di flusso solo se il materiale è termoplastico.

### PRINCIPIO SOVRAPPOSIZIONE DI BOLTZMANN

Si applica se il materiale è stato sottoposto a più sforzi o deformazioni nel tempo.

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

Questo principio stabilisce che la risposta del materiale  $R$  ad una sollecitazione generica può essere scomposta nella somma di una serie di risposte a sollecitazioni più semplici  $\rightarrow R(I_a + I_b) = R(I_a) + R(I_b)$ .

La risposta del materiale a una specifica deformazione è indipendente dalle deformazioni eventualmente applicate in precedenza.

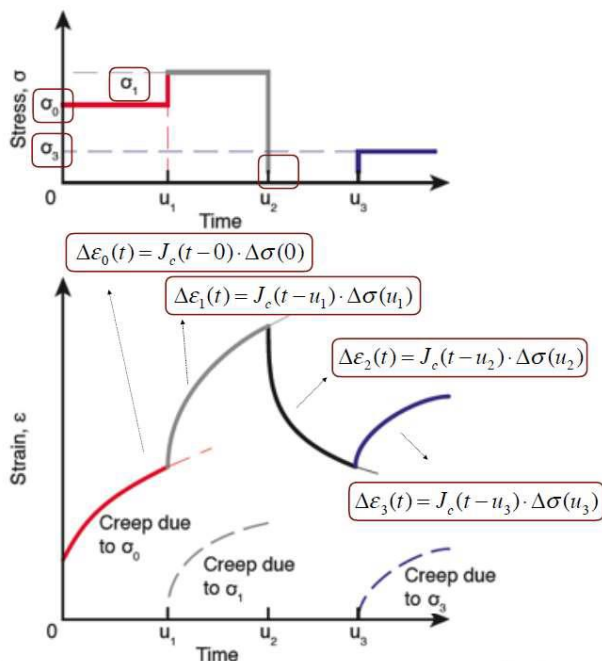
La sollecitazione più semplice è la sollecitazione a "gradino" prima descritta, in cui uno sforzo o una deformazione vengono applicati istantaneamente e mantenuti costanti nel tempo.

Supponendo ad esempio che, ad un certo istante  $t$ , sia applicato al materiale uno sforzo  $\sigma$  raggiunto attraverso una serie di incrementi  $\Delta\sigma_i$  costanti applicati in istanti precedenti  $u_i$  si ottiene:  $\sigma = \sum_i \Delta\sigma_i$ .

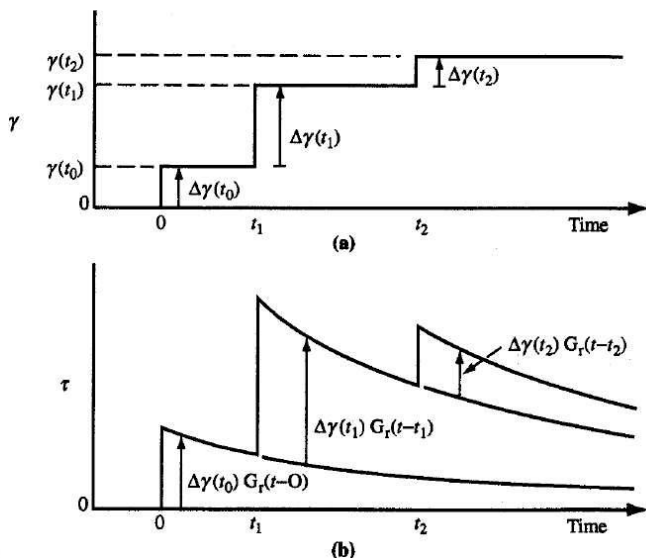
La deformazione del materiale è data da:

$$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(t - u_i) = \sum_{i=1}^N \Delta\sigma_i D(t - u_i)$$

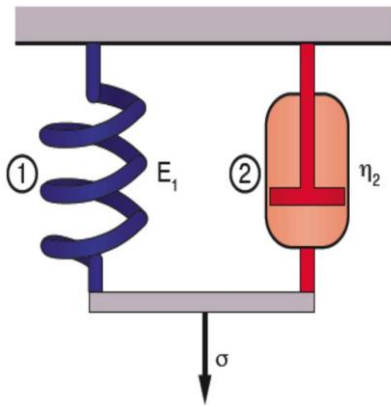
Esempio grafico di un test di creep (applicazione di sforzi a gradino):



Esempio grafico di un test di rilassamento (applicazione di deformazioni a gradino):



MODELLO DI VOIGT



Costituito da una molla di modulo E in parallelo con un pistone contenente un olio di viscosità η.

Se si applica uno sforzo σ al tempo t=0 non ci può essere un'estensione istantanea della molla, poiché è ritardata dal pistone posto in parallelo. La deformazione si realizza a diversa velocità con lo sforzo suddiviso tra i due componenti, fino a che la molla raggiunge il suo massimo di estensione. Quando lo sforzo viene rimosso si verifica il processo inverso: non si verifica una retrazione istantanea della molla, ma l'allungamento viene recuperato lentamente nel tempo in funzione della viscosità del pistone.

In questo modello si ha che lo sforzo è condiviso tra molla e pistone, mentre la deformazione è la stessa:

$$\sigma = \sigma_{molla} + \sigma_{pistone} \quad \epsilon = \epsilon_{molla} = \epsilon_{pistone}$$

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

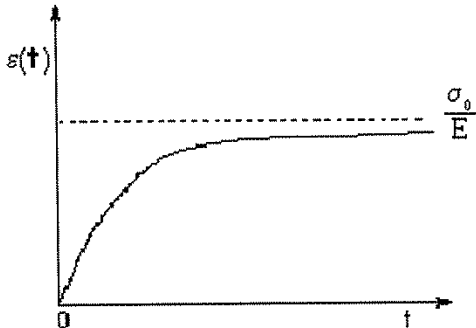
Studio del fenomeno di creep attraverso questo modello:

Il modello è adatto alla rappresentazione del comportamento a creep nel tempo.

Per studiare il comportamento al creep si deve applicare uno sforzo σ costante → si studia l'andamento della deformazione:

$$\frac{\sigma_0}{\eta} = \frac{E}{\eta} \epsilon + \frac{d\epsilon}{dt} \quad \Rightarrow \quad \epsilon = \frac{\sigma_0}{E} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{Et}{\eta}\right)} \right]$$

Da cui si ottiene ε(t):



In questo grafico non è presente la deformazione istantanea che invece dovrebbe essere presente. Questo accade perché si utilizza il modello a pistone che rallenta la deformazione.

Inoltre non è presente nemmeno la deformazione viscosa (quella permanente) perché la deformazione massima possibile è quella imposta dalla molla.

Quindi questo modello non descrive alla perfezione la cedevolezza del creep di un materiale viscoelastico.

Inoltre non è in grado di descrivere il fenomeno di rilassamento degli sforzi, perché a deformazione costante il pistone non è in grado di rilassarsi → si ottiene σ(t) = cost.

## VALUTAZIONE VISCOELASTICITÀ

Le proprietà viscoelastiche si possono misurare attraverso analisi dinamo-meccanica o attraverso metodo elettrico.

### Analisi dinamo-meccanica (DMTA)

Permette di fare una caratterizzazione del comportamento viscoelastico completa in un range di T. Solitamente di parte da una  $T < T_g$  e si scalda il polimero almeno fino al plateau gommoso. Si osserva come risponde se sottoposto a delle sollecitazioni.

Solitamente si applicano delle sollecitazioni che variano in maniera sinusoidale. Le sollecitazioni sono piccole, così da rimanere nel campo lineare e da non provocare deformazioni permanenti.

Le sollecitazioni possono essere di vario tipo.

Si misura lo sforzo in funzione della deformazione che viene imposta con una certa frequenza.

I materiali polimerici possono, in corrispondenza di opportuni intervalli di temperatura, smorzare molto efficacemente le vibrazioni meccaniche e quindi dissipare notevoli quantità di energia. Anche questa caratteristica è strettamente legata al loro comportamento viscoelastico.

Il tipo di sollecitazione periodica più semplice da analizzare è quella di tipo sinusoidale; un polimero soggetto a questo tipo di sollecitazione sviluppa sempre una risposta sinusoidale, con la stessa frequenza ma sfasata rispetto allo stimolo applicato. La deformazione applicata è espressa come  $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$ .

Si misura sperimentalmente la risposta della tensione provocata dall'applicazione della deformazione. Questa tensione  $\sigma$  varia a seconda del materiale:

- Se solido elastico ideale  $\rightarrow$  segue la legge di Hooke  $\rightarrow \sigma = E\varepsilon = E\varepsilon_0 \sin(\omega t) = \sigma_0 \sin(\omega t)$ .  
La risposta del solido alla deformazione è in fase, istantanea e che viene rilasciata solo quando la deformazione cessa.
- Se liquido viscoso ideale  $\rightarrow$  segue la legge di Newton  $\rightarrow \sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta(\omega\varepsilon_0 \cos(\omega t)) = \sigma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$ .  
Lo sforzo è sfasato sempre di  $90^\circ$  rispetto alla deformazione.

I materiali polimerici si comportano come solidi elastici per piccole deformazioni e quando sono a  $T < T_g$ .

Si comportano come viscoelastici se sono a T prossime alla  $T_g$ . In questo caso lo sforzo è più o meno ritardato in base alla T a cui ci si trova.

Quindi si può generalizzare con l'equazione  $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ .

L'angolo di sfasamento  $\delta$  è compreso tra  $0^\circ$  (materiale elastico) e  $90^\circ$  (materiale viscoso).

Quantificare l'angolo di sfasamento permette di capire il contributo viscoso (quindi di conseguenza anche elastico) del materiale polimerico.

Sviluppando l'equazione dello sforzo si ottiene:

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

Si possono definire due grandezze:

- Modulo conservativo, risposta elastica

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta.$$

- Modulo dissipativo, risposta viscosa. la componente di sforzo ad esso associata comporta dissipazione di energia.

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta.$$

Si può ridefinire lo sforzo  $\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t)$ .

Quindi lo sforzo è costituito da una componente elastica in fase e una viscosa sfasata rispetto alla deformazione.

Il rapporto  $\frac{E''}{E'} = \tan \delta$  quantifica il contributo viscoso del materiale.



## LEZIONE 12 – PROPRIETÀ MECCANICHE

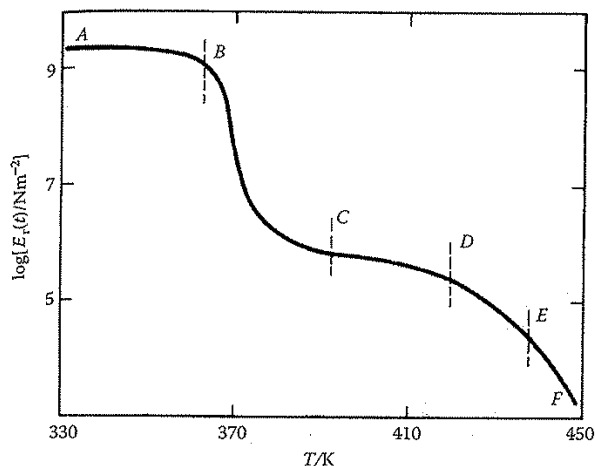
Caratteristiche generali per materiali polimerici:

- Le deformazioni sono somma di tre contributi.
- A basse temperature si hanno solo meccanismi di deformazione elastica secondo la Legge di Hooke.
- Al crescere della temperatura cresce il volume libero e si hanno transizioni secondarie che sono viscoelastiche lineari.
- Al crescere ulteriore della temperatura il volume libero cresce a tal punto che diventano possibili rotazioni libere di tratti di catena. Il materiale è gommoso e presenta elevate deformazioni. Parte del lavoro di deformazione viene dissipato per attrito, parte viene immagazzinato come energia libera configurazionale.
- A temperature ancora più elevate si ha un ulteriore aumento del volume libero, di conseguenza le forze intercatena sono minori e si instaurano dei flussi di scorrimento che allontanano i baricentri delle macromolecole. Il lavoro di deformazione viene totalmente dissipato in calore.

### COMPORAMENTO POLIMERO AMORFO

Esaminando il comportamento meccanico di un polimero amorfo possiamo identificare 5 regioni di diverso comportamento:

- Lo stato vetroso:  
la regione tra A e B, caratterizzato da un modulo tra  $10^{10}$  e  $10^9$  Pa. I moto cooperativi sono congelati, e il materiale risponde in modo elastico alle sollecitazioni.
- Transizione viscoelastica:  
la regione tra B e C, dove si verifica una caduta del modulo da  $10^9$  a  $10^6$  Pa. La temperatura di transizione vetrosa si trova in questa regione. E il rapido cambiamento del modulo è un riflesso dell'aumento costante della mobilità macromolecolare.
- Lo stato gommoso:  
la regione tra C e D, un plateau con valori di modulo intorno a  $10^5$  Pa.
- Il flusso viscoso:  
nella sezione D-E-F non c'è evidenza di recupero elastico e il materiale si comporta come se fosse un liquido viscoso.



### TIPI DI PROVE

Modi in cui si può applicare lo sforzo nel tempo:

- Costante nel tempo  
Prove di scorrimento (creep); prove di deformazione costante come prova di rilassamento.
- In modo ciclico  
Prove a fatica o prove dinamo-meccaniche.

Modi in cui si può applicare la deformazione:

- Crescente lentamente nel tempo  
Prove di trazione, taglio, compressione.
- Crescente rapidamente nel tempo o a impatto  
Prove con pendolo di Izod o di Charpy.

Nei polimeri completamente amorfi tale processo trasforma i gomitoli statistici in catene prevalentemente orientate nella direzione di stiro. Nei polimeri semi-cristallini a struttura sferulitica, le zone amorfe mobili si trovano sia nell'interno degli sferuliti che tra uno sferulita e l'altro. Il fenomeno di strizione e stiro è quindi più complesso.

La trazione provoca la distruzione locale della struttura sferulitica, ma lascia di solito praticamente inalterata la struttura intrinseca delle lamelle che costituiscono la parte cristallina dello sferulita. Tali lamelle però ruotano in modo che l'asse della catena polimerica assume la direzione di stiro.

Come risultato complessivo in questa fase di stiro, da un punto di vista macroscopico, in ogni caso si verifica un flusso di materiale, localizzato nella zona di propagazione della strizione che è accompagnato da forte riscaldamento localizzato dovuto a dissipazione viscosa.

#### 4. Elastomero

La curva è molto schiacciata → ci si sposta a moduli molto bassi.