

MATERIALI POLIMERICI

Caratteristiche generali

I materiali polimerici sono isolanti sia termici che elettrici, hanno bassa densità volumica, e quindi sono leggeri, sono facilmente formabili e quindi è possibile realizzare forme molto complicate. Le caratteristiche meccaniche dipendono dal singolo materiale polimerico: diversi materiali hanno diverse proprietà meccaniche.

È importante sapere che il modulo elastico di un polimero è di 1 GPa, quindi molto minore di quello degli acciai, ciò spiega come mai siano facilmente deformabili rispetto una lega d'acciaio.

Cenni storici

I primi polimeri conosciuti sono stati quelli naturali cioè le gomme che venivano estratte dagli alberi da caucciù. Dal 1840, con Charles Goodyear nascono una serie di ricerche per scoprire nuovi polimeri e iniziare a sintetizzarli in laboratorio. Nel corso degli anni sono stati svolti molti studi sul comportamento dei polimeri e sulla loro caratterizzazione, nonché sulle metodiche di polimerizzazione. In particolare nel 1963 Giulio Natta e Karl Ziegler ottennero il premio Nobel per la chimica come riconoscimento dei loro studi sui polimeri e della scoperta del polipropilene isotattico.

Monomeri e polimeri

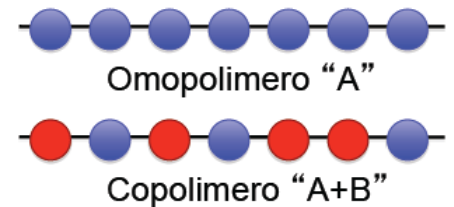
Un polimero è una macromolecola, cioè una molecola molto grande formata da una successione di unità tutte uguali note come unità monomeriche. Si parla invece di solido polimerico quando si è in presenza di un solido composto da tantissime catene polimeriche. Le catene polimeriche hanno tre dimensioni e quindi non sono stirate, come spesso invece vengono rappresentate per semplicità, ma esistono degli angoli specifici di $109,5^\circ$ tra gli atomi di carbonio: lo sviluppo è quindi lineare ma tridimensionale.

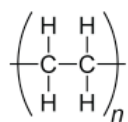
Se le unità monomeriche sono tutte uguali il polimero si chiama omopolimero, un esempio di omopolimero è il polietilene che ha come unità monomerica l'etilene. Se invece le unità monomeriche sono diverse si ha un copolimero. All'interno di un copolimero i monomeri possono essere disposti in diversi modi: a blocchi, alternati, statistico lineare o ad innesco.

Il monomero è dunque importantissimo all'interno di un polimero perché influenza notevolmente il comportamento del polimero stesso. Esistono moltissime unità monomeriche come ad esempio:

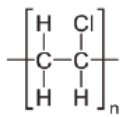
- Polietilene (PE) = gli atomi di carbonio che costituiscono la catena principale sono legati ad atomi di idrogeno
- Cloruro di polivinile (PVC) = in un gruppo laterale ha un cloro. Di cloruro di polivinile sono costituiti i tubi le ciabatte *havaianas* ad esempio
- Politetrafluoroetilene (PTFE) = comunemente conosciuto anche come teflon, ha la caratteristica di essere poco bagnabile dai grassi, è inoltre molto duro e viene quindi usato, ad esempio, nelle padelle antiaderenti
- Polipropilene (PP) = materiale di cui è fatta la BIC
- Polistirene (PS)
- PMMA = materiale di cui sono fatti i fari
- Polietilentereftalato (PET) = bottiglie di plastica
- Policarbonato (PC) = applicazioni di design

Spesso un polimero presenta degli additivi che hanno diverse funzioni come ad esempio colorare, fluidificare, irrigidire, rendere più plastico o stabilizzare il polimero ai raggi UV. Negli pneumatici, ad esempio, viene inserito un additivo detto nerofumo che rende più stabile il componente a radiazione ultravioletta.





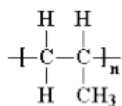
Polietilene (PE)



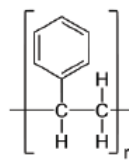
Cloruro di polivinile (PVC)



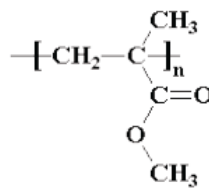
Politetrafluoretilene (PTFE)



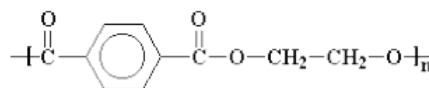
Polipropilene (PP)



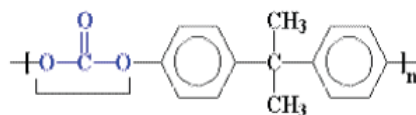
Polistirene (PS)



Polimetilmetacrilato (PMMA)



Polietilentereftalato



Policarbonato (PC)

Tipi di polimerizzazione

Partendo dalla molecola di base si può creare la catena polimerica tramite due diversi metodi:

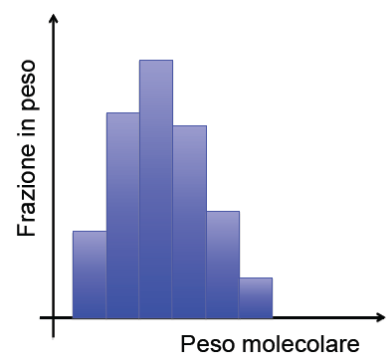
1. **Poliaddizione** = consiste in una reazione a catena molto rapida che avviene senza la formazione di sottoprodotti, il che rende la conduzione della reazione di sintesi relativamente semplice ed economica. Si fornisce energia per rompere il doppio legame tra carbonio e rendere così disponibile i due elettroni su n molecole, a questo punto gli elettroni permetteranno alle molecole di legarsi tra loro. La velocità di polimerizzazione è molto bassa all'inizio ma a un certo punto cresce molto fino a quando le unità monomeriche sono finite e quindi si hanno catene polimeriche di diverse lunghezze. Viene di solito utilizzata per unità monomeriche uguali e ripetute tante volte. (polietilene, polipropilene, PVC)
2. **Policondensazione** = più simile ad una reazione chimica di tipo classico con formazione di sottoprodotti, di solito piccole molecole come l'acqua, da cui origine il nome stesso della reazione. In questo caso, la conduzione del processo può richiedere tempi e costi molto più elevati rispetto al primo metodo. Reazione che deve avvenire tenendo controllate pressione e temperatura. Di solito si fanno reagire due molecole diverse che danno origine a un'unica unità monomeriche. Queste reazioni danno origine a polimeri che hanno caratteristiche superiori a quelli ottenuti trami poliaddizione. (PET, PA cioè il nylon)

Il prodotto finale di ambo queste lavorazioni è del granulato di polimero.

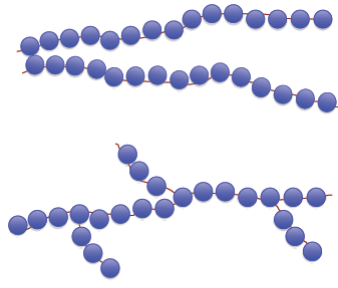
Caratterizzazione della catena polimerica

Le caratteristiche del polimero sono influenzata da:

1. **Composizione chimica del monomero**
2. **Lunghezza catena** = la distribuzione della lunghezza è di tipo statistico: si hanno infatti differenti frequenze di lunghezza. Spesso però non viene indicata la lunghezza della catena quanto il peso molecolare in quanto questi due valori direttamente proporzionali. Si avranno dunque diverse frequenze di peso molecolare, la distribuzione sarà centrata su un valore medio. La lunghezza influenza proprietà come la temperatura di fusione o di fluidificazione
3. **Architettura della catena** = in un polimero le catene possono essere lineari, ramificate o reticolati. La catena è:
 - Lineare quando le unità monomeriche si ripetono tutte uguali lungo la catena. Alta densità



- Ramificata quando dalla catena principale si distaccano dei rami secondari. Bassa densità
 - Reticolati quando le catene non sono libere ma sono legate tramite un legame chimico covalente e quindi ci saranno unità monomeriche che creeranno un legame tra le diverse catene. Bassa densità
- L'architettura della catena influenza la densità.



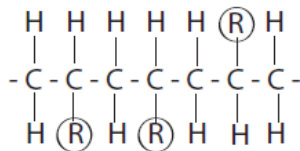
Polimeri lineari (alta densità)

Polimeri ramificati (bassa densità)

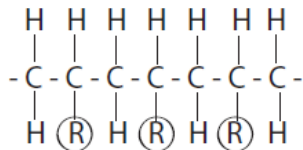
Stereoisomerismo

La configurazione della catena può essere definita in 3 diversi modi a partire dallo stereoisomerismo, caratteristica delle molecole secondo cui gli atomi sono legati tra loro nello stesso modo, ma differiscono per la disposizione spaziale:

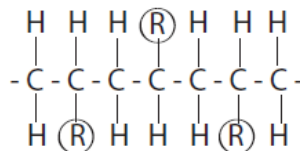
- Configurazione atattica = quando le configurazioni degli atomi di carbonio sono distribuite casualmente lungo la catena, ovvero i sostituenti sporgono in una direzione o nell'altra senza regolarità
- Configurazione isotattica = quando tutti gli atomi di carbonio hanno la stessa configurazione relativa, ovvero tutti i sostituenti che sporgono dalla catena principale sono sullo stesso lato;
- Configurazione sindiotattica = quando gli atomi di carbonio adiacenti hanno configurazioni opposte alternate, ovvero i sostituenti sporgono dalla catena principale alternativamente in una direzione e nell'altra



Configurazione atattica



Configurazione isotattica



Configurazione sindiotattica

Classificazione

Anche i materiali polimerici possono essere classificati a partire da diversi criteri come la tatticità, il peso molecolare, la temperatura di transizione vetrosa etc. Tipicamente però si dividono in base al loro comportamento nei confronti della temperatura:

- Termoplastici = caratterizzati da catene polimeriche per lo più lineari. Riscaldandoti al di sopra della temperatura ambiente rammolliscono ed infine fondono a una temperatura cui corrisponde la massima libertà di movimento per le loro macromolecole. Questo comportamento è reversibile e, pertanto, i polimeri termoplastici possono essere facilmente modellati a caldo. Sono quindi riciclabili. Lungo la catena i legami sono covalenti e le catene sono tenute insieme grazie a legami idrogeno, o di Van Der Waals, legami deboli che permettano il moto alle catene stesse.

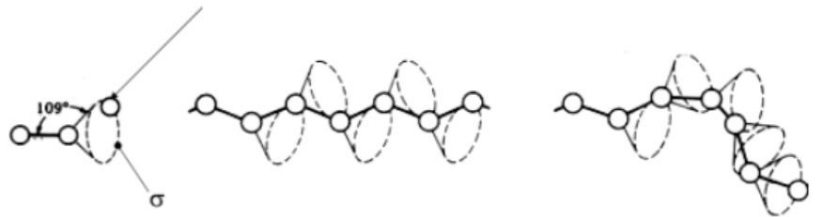
- Termoidurenti = caratterizzati da una struttura reticolare che assumono al momento della produzione. Un eventuale successivo riscaldamento avrebbe l'effetto di rompere i legami reticolari, tra le catene, che stabiliscono la loro struttura provocandone un'alterazione irreversibile: bruciano. Sono più rigidi e robusti di quelli termoplastici. Il loro impiego nel settore del packaging è raro e si limita ad alcuni accessori di chiusure ed alcune lacche di protezione interna delle scatole metalliche.

Struttura dei polimeri

Una catena polimerica può essere considerata come un filo perché la sua lunghezza è molto maggiore del suo diametro.

Nei polimeri esistono, oltre ai legami chimici, anche dei legami fisici; questi prendono il nome di entanglement. Tali legami fisici garantiscono lo stato solido del materiale polimerico. Le catene polimeriche infatti sono tutte intrecciate fra di loro e formano così dei nodi cioè dei legami fisici che rendono il polimero una massa di catene che difficilmente possono essere separate le une dalle altre. Per far muovere le catene è sufficiente dare temperatura: in questo modo si allargano le maglie e le catene possono muoversi più facilmente. La conformazione assunta dall'aggrovigliamento di diverse catene è detta gomito statistico e ha una geometria approssimativamente sferica con diametro circa 50 volte inferiore rispetto alla lunghezza completamente estesa. L'angolo specifico per minimizzare l'energia della molecola e quindi l'angolo di legame C-C-C è $109,5^\circ$.

L'aggrovigliamento del filo è causato proprio da questo angolo: durante la formazione del polimero infatti la catena è in grado di ruotare assumendo direzioni compatibili con la natura del legame covalente. Il terzo atomo di C può disporsi in qualunque punto della circonferenza sigma.



La struttura di un qualunque polimero sarà in generale disordinata, non hanno infatti un ordine a medio o lungo raggio, sono dunque detti amorfi. È possibile però che in particolari condizioni alcuni polimeri cristallizzano e sia quindi caratterizzati da una doppia struttura che coesiste: amorfa e cristallina. Le due strutture più diffuse sono:

- 100% amorfa = nessun tipo di ordine a lungo o medio raggio
- Semicristallina = zone ordinate intervallate da zone completamente amorfe e disordinate



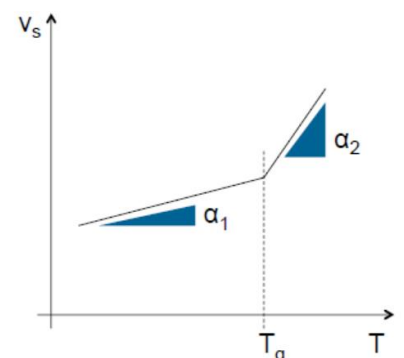
Lo stato amorfo

Per caratterizzare questo stato si utilizza la temperatura definita come temperatura di transizione vetrosa:

- $T < T_g$: il materiale è detto vetroso ed è caratterizzato da una mobilità molecolare limitata.
- $T > T_g$: il materiale è gommoso ed è caratterizzato da una mobilità delle catene a lungo raggio
- $T \gg T_g$: il materiale è fluido ed è caratterizzato da una libertà di scorrimento relativo delle catene

La transizione vetrosa non è quindi una trasformazione termodinamica, bensì cinetica, alla quale non corrisponde alcun cambiamento nella disposizione degli atomi/molecole nello spazio. In corrispondenza della transizione vetrosa aumenta la mobilità delle catene che costituiscono il polimero, che conserva il disordine strutturale caratteristico dello stato amorfo. La temperatura di transizione coincide nel grafico con la variazione di pendenza del volume specifico del materiale.

Per determinare la temperatura vetrosa si usano diversi metodi tra cui il metodo **calometrico**: variazione di volume specifico in relazione con la temperatura.



Per capire se un polimero si trova allo stato gommoso o vetroso si analizza la temperatura di transizione e la si confronta con la temperatura di utilizzo, se:

- $T_g > T_{amb}$: polimero è vetroso [PS, PMMA, PVC, PC]
- $T_g < T_{amb}$: il polimero è gommoso [SBR]

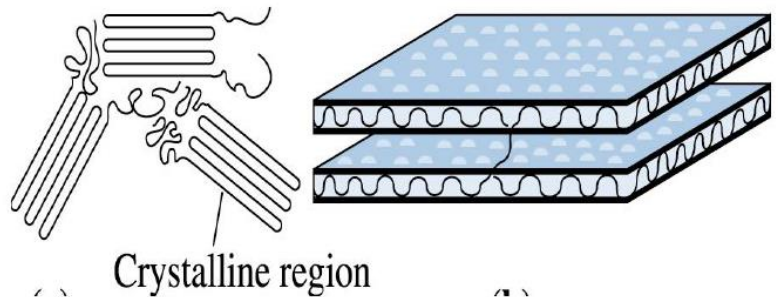
Stato semicristallino

Sotto particolari condizioni i polimeri possono cristallizzare, solo in parte però quindi non potranno mai avere struttura completamente cristallina. Teoricamente è possibile ottenere un polimero 100% cristallino ma costerebbe troppo.

Per ogni polimero semicristallino è possibile stabilire la percentuale di fase amorfa e di fase cristallina in esso presente; la cristallinità di un polimero è la percentuale di fase cristallina. Questo valore si determina tramite una specifica formula, ma in generale dipende da due fattori:

1. Dalla configurazione delle catene
2. Dalla velocità di raffreddamento durante la solidificazione

La fase cristallina si ottiene se la catena si dispone in maniera ordinata ripiegandosi su se stessa: queste zone si chiamano lamelle. Non è detto che il cristallo sia formato da una singola catena, può essere formato da più spezzoni di catene diverse o più spezzoni della stessa catena. Le regioni cristalline sono quindi legate tra loro tramite la parte amorfa della catena. Le lamelle si organizzano spazialmente in un modo particolare detto sferula.



Non tutti i polimeri sono cristallizzabili; esistono dei requisiti per la cristallizzabilità di una molecola che sono correlati all'ordine strutturale che caratterizza un cristallo:

- Regolarità di costituzione = presenza di un ordine con cui atomi, o gruppi di atomi si ripetono lungo la catena. Questa condizione è soddisfatta in tutti gli omopolimeri.
- Regolarità di configurazione = disposizione di atomi/gruppi atomici nello spazio si ripete con una certa regolarità lungo la catena. Tutti i polimeri sindiotattica e isotattico di principi possono cristallizzare

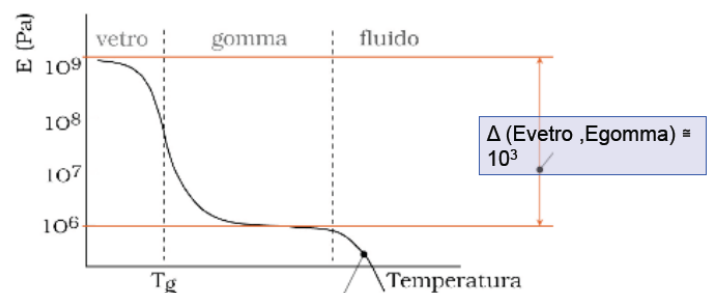
I polimeri semicristallini hanno una temperatura di fusione ben definita. Ciò che influisce anche sulla cristallizzazione è la velocità:

- Velocità troppo lente = la cristallizzazione è piuttosto difficile
- Velocità troppo veloce = il polimero tende a non cristallizzare
- Velocità intermedie = cristallizzazione in diverse percentuali.
- Velocità di raffreddamento deve essere adeguata.

Un'altra condizione necessaria affinché il polimero cristallizzi è l'assenza di ramificazioni lungo la catena principale: la parte cristallina ha una certa temperatura di fusione mentre quella amorfa ha una certa temperatura di fluidificazione (T_g).

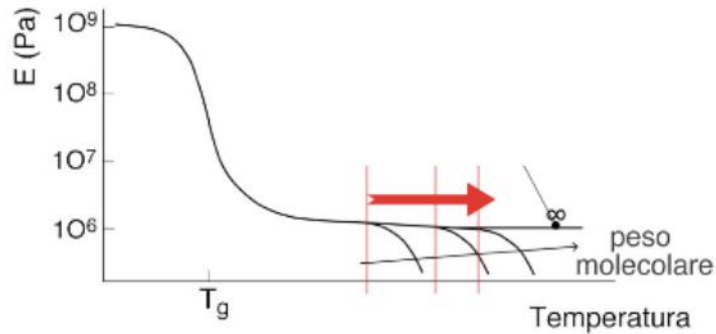
Proprietà meccaniche: considerazioni generali

L'andamento delle proprietà meccaniche dei polimeri, che varia con la temperatura, si traduce in una dipendenza del modulo elastico dalla temperatura stessa. Se per un acciaio le modifiche significative di comportamento sono intorno a temperature molto alte, per un polimero il cambiamento di proprietà si ha a temperatura basse. Nell'intorno di $\pm 20^\circ$ il modulo elastico diminuisce di ben 1000 volte. Modulo elastico varia con la temperatura e ha un andamento come nel grafico: sotto la temperatura vetrosa, comporta tono vetrosa e modulo elastico di 1 GPa.

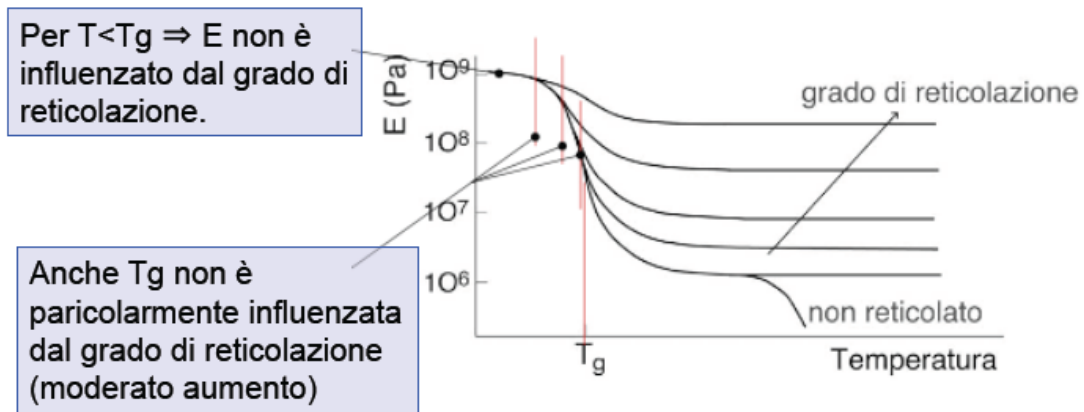


Per $T \approx T_g + 100^\circ\text{C}$, $E \downarrow \Rightarrow$ non si parla più di rigidità del materiale (il materiale può essere considerato un fluido).

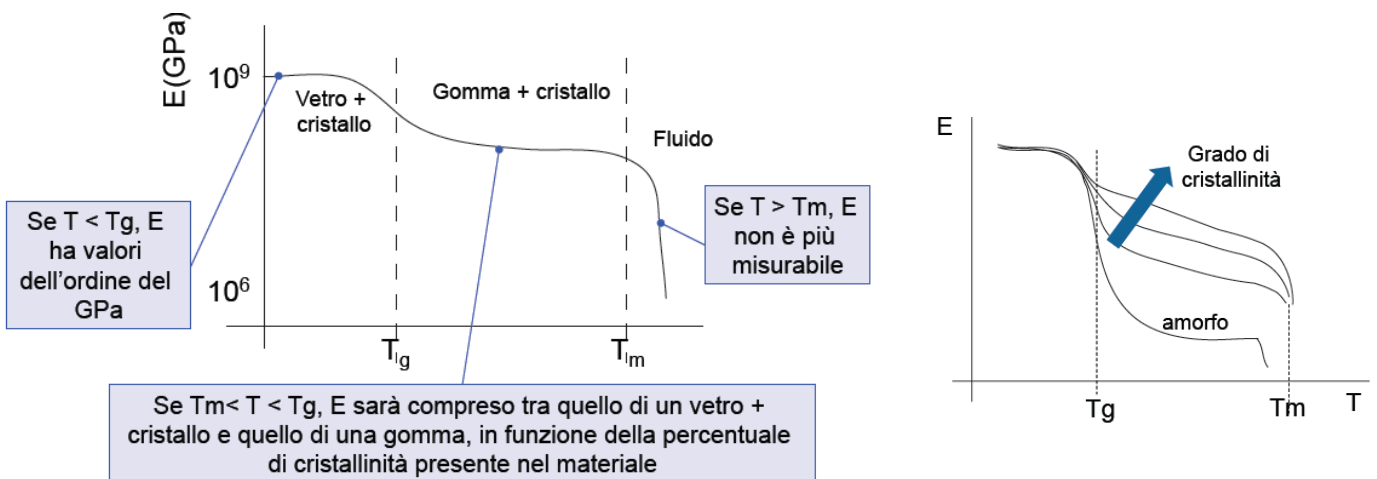
- Effetto del peso molecolare = la temperatura alla quale il materiale fluidifica aumenta all'aumentare della lunghezza delle catene e quindi all'aumentare del peso molecolare. Il peso molecolare infatti influisce sulla possibilità di formazione e sulla stabilità termica di punti di reticolazione fissa, associati ad "agganciamenti" tra le catene detti "entanglements".



- Effetto della reticolazione = il grado di reticolazione di un polimero reticolato può essere correlato con la densità numerica dei legami intermolecolari. Un aumento del grado di reticolazione comporta un aumento del modulo elastico del materiale nel campo di temperatura superiori alla temperatura di transizione vetrosa, in relazione ad una diminuzione di libertà di movimento a lungo raggio delle catene polimeriche.



- Effetto della cristallinità = il modulo dei materiali semicristallini a temperatura ambiente risulta diverso a seconda che sia $T_{amb} < T_g < T_m$ oppure $T_g < T_{amb} < T_m$



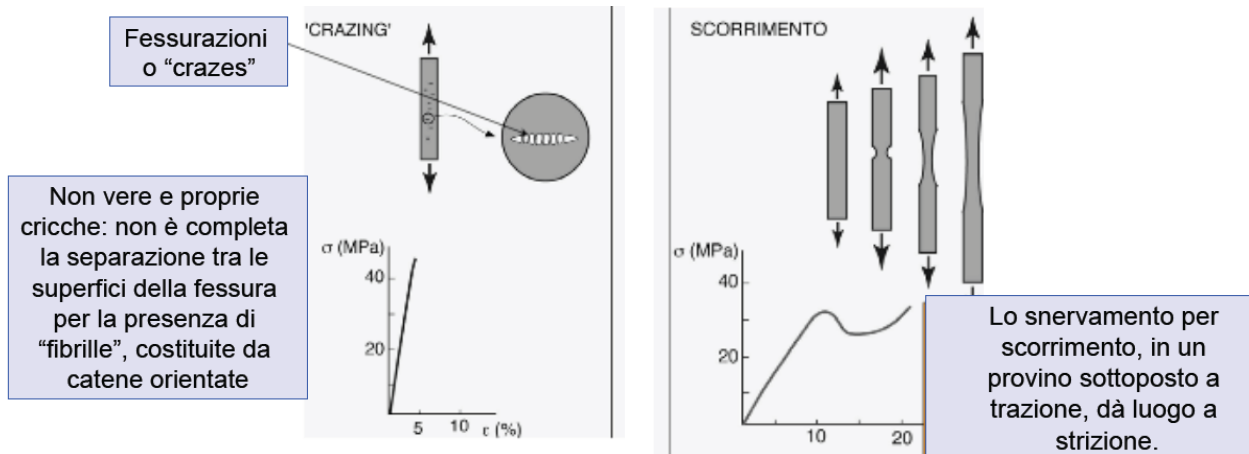
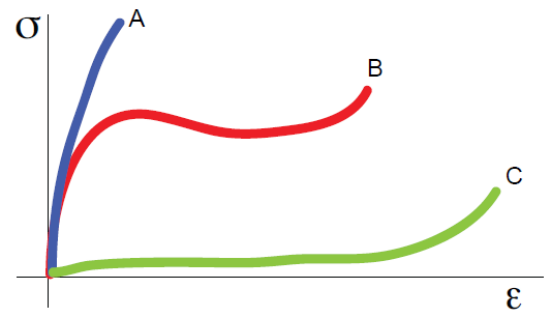
Proprietà meccaniche

I materiali polimerici hanno dunque tre comportamenti differenti:

- A. Fragile: sopportano alti carichi ma basse deformazioni
- B. Plastico o tenace: hanno resistenze meccaniche più basse ma allungamento più ampio
- C. Elastomero: ci sono polimeri che a pari temperature hanno comportamenti diversi

Con l'espressione snervamento si indica l'innesco di un meccanismo di deformazione plastica (permanente) rappresentativo di un cedimento che avviene nel materiale sollecitato prima di giungere a frattura. Nei materiali polimerici lo snervamento può essere per:

- Crazing o microcavitazione (fragile) = si forma nei materiali fragili che hanno un alto carico di rottura ma un basso allungamento di rottura. Tirando un campione si formano tante piccole fessure dette craze. Non sono cricche perché non c'è una separazione netta.
- Scorrimento (plastico) = molto simile alla strizione dei materiali metallici, cioè allungamento uniforme della zona strizionata fino a che avviene la rottura per assottigliamento del provino



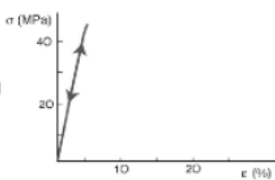
Polimeri amorfi

- $T \ll T_g$ stato vetroso: comportamento meccanico di tipo fragile, alti carichi di rottura e bassi allungamenti percentuali, snervano per crazing. Applicazioni strutturali
- $T < T_g$ stato vetroso: comportamento plastico quindi snervamento per scorrimento. Recupero solo della componente elastica e non di quella plastica.

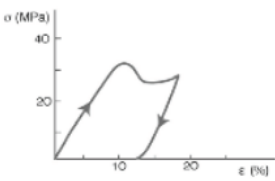
• $T > T_g$ stato gommoso: comportamento da elastomero cioè applicando bassi carichi ho allungamento lunghissimi, solo per amorfi non reticolari (gomma da masticare). Amorfi reticolati come la gomma della macchina.

Legami covalenti che funzionano da molla. Legami che si ottengono tramite la reticolazione, formazione di ponti a zolfo, processo di reticolazione o vulcanizzata.

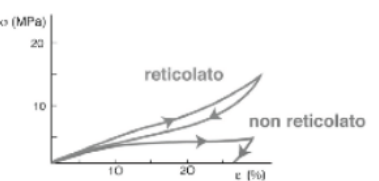
$T \ll T_g$ Se, prima di arrivare a rottura, si rimuove il carico applicato (scarico), nel caso di materiale amorfo vetroso il recupero della deformazione sarà totale.



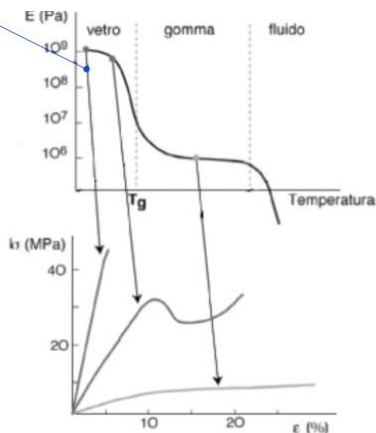
$\approx T_g$ il materiale mostrerà un recupero soltanto parziale



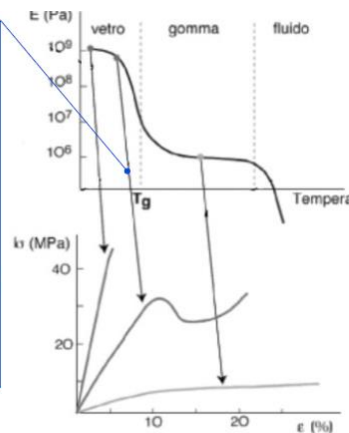
$T > T_g$ per un polimero amorfo gommoso il recupero della deformazione sarà completo solo nel caso di polimero reticolato



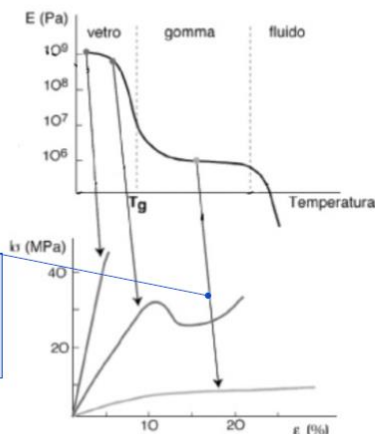
$T \ll T_g$ (stato vetroso) si osserva un comportamento fragile, associato ad uno snervamento per crazing: modulo elastico e sforzo di rottura elevati, deformazione a rottura modesta caratterizzano la curva di carico.



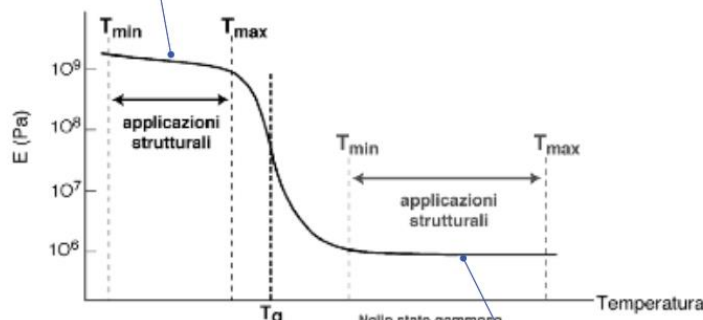
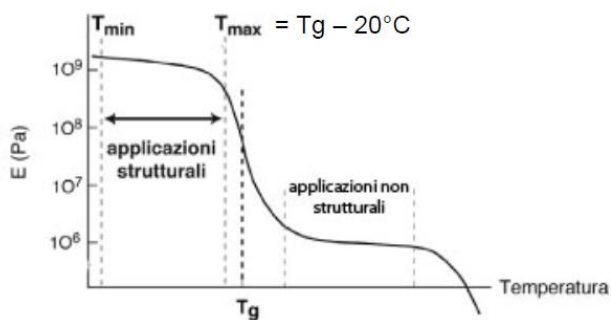
$T < T_g$ (snerva per scorrimento) ho σ_{max} e σ_r ; deformazioni a rottura $\uparrow \Rightarrow$ non ho comportamento fragile del materiale. In questo intervallo di temperatura, il materiale non può essere impiegato per applicazioni strutturali in quanto la sua risposta meccanica è fortemente variabile



$T > T_g$: modulo elastico basso e deformazioni a rottura ancora più elevate (bassi Rm)



$T_{max} = T_g - 20^\circ C$
 T_{min} = dipende dall'infragilimento del materiale



$T_{max} = T_g + 20^\circ C$
 T_{min} = dipende dalla degradazione termica del materiale

Polimeri semicristallini

A temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa il materiale ha un comportamento tenace, con deformazioni elevate prima della rottura. La sua rigidità decade progressivamente all'aumentare della temperatura e poi diminuisce rapidamente alla T_m per instaurarsi del comportamento fluido. A temperature inferiori alla T_g il materiale è rigido con modulo elevato, snerva per crazing, mostrando così un comportamento fragile. La temperatura massima di utilizzo è determinata dalla temperatura di fusione T_m . La temperatura minima è pari o inferiore alla T_g , relazionata all'eccessivo infragilimento del materiale che è un comportamento associato alle temperature di transizione secondarie.