

# Materiali Polimerici e Compositi

1 - Introduzione

# Outline

- Cenni storici
- Generalità sulla struttura dei polimeri
- Proprietà
- Classificazione dei polimeri
- Mercato e consumo



# Timeline materie plastiche

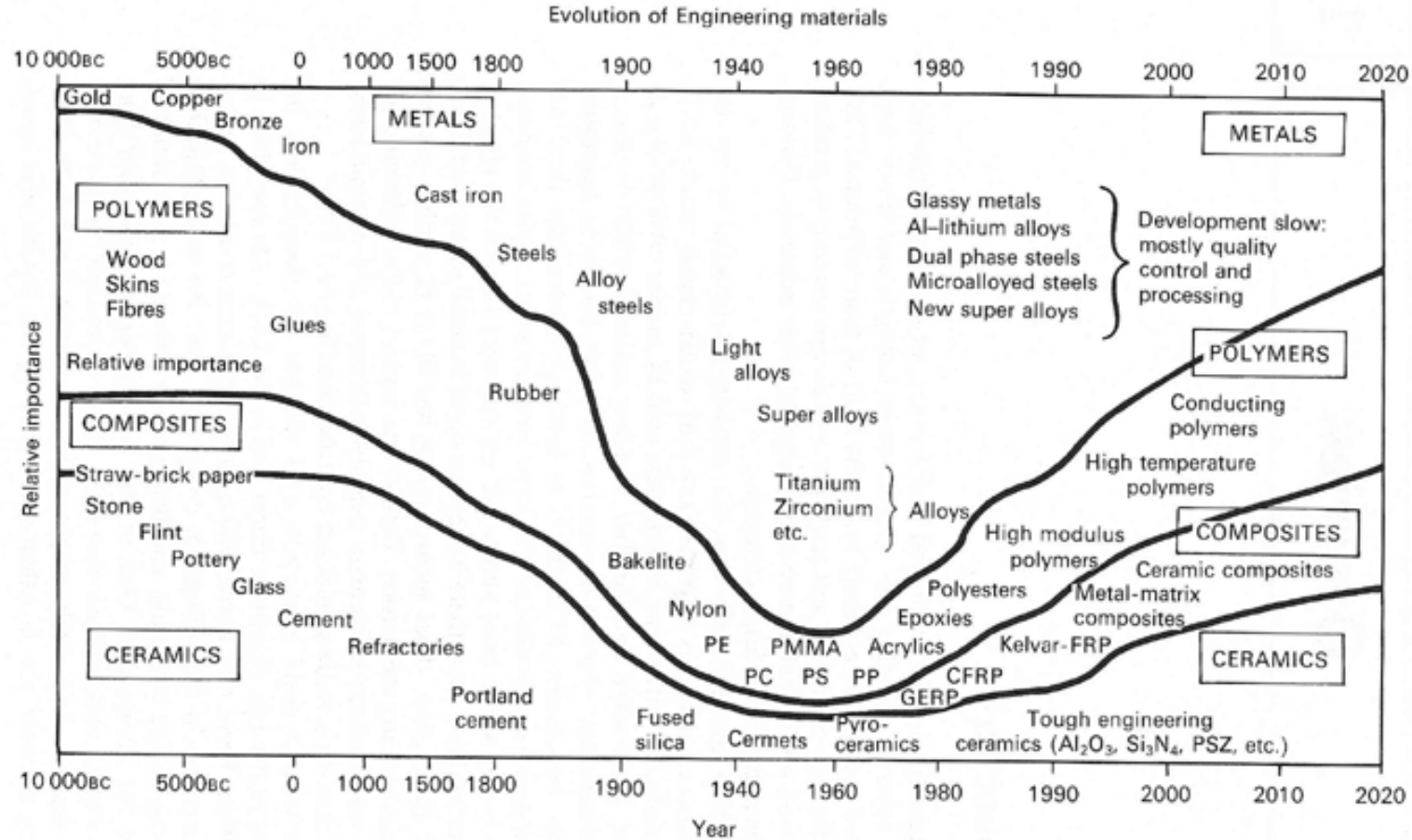
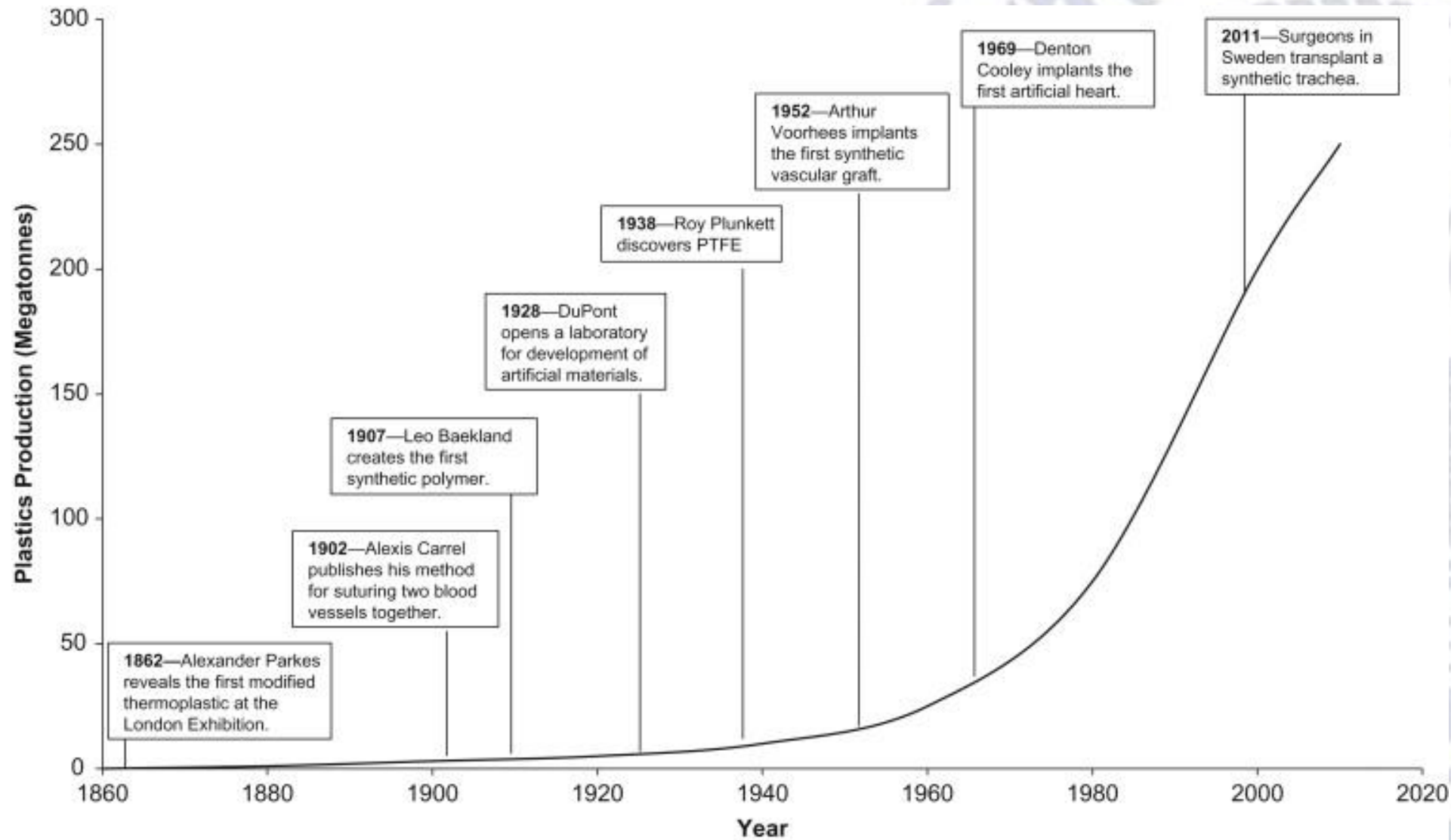
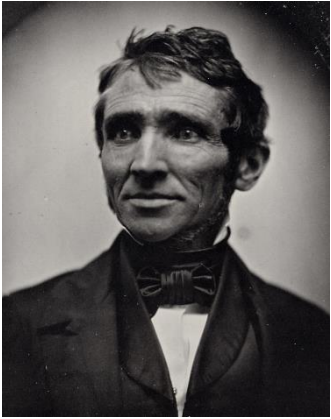


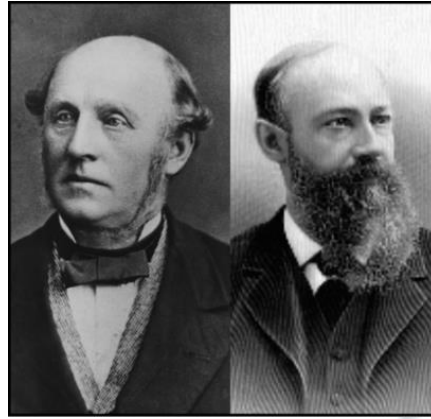
Figure 1.1 Schematic diagram showing the relative importance of the four classes of materials (ceramics, composites, polymers and metals) in mechanical and civil engineering as a function of time. The time scale is nonlinear. (Source: Ashby, 1987.)



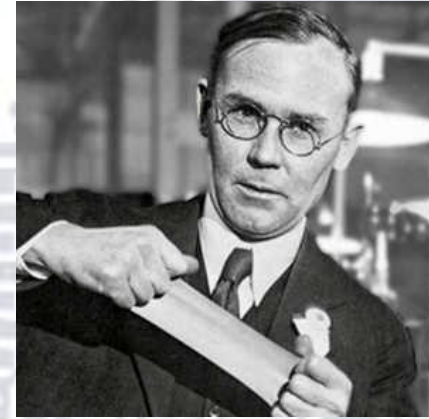
# I padri fondatori (1850 – 1950)



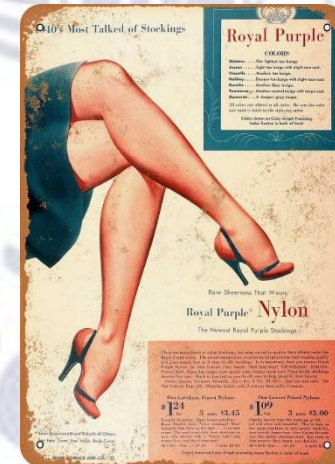
Charles Goodyear



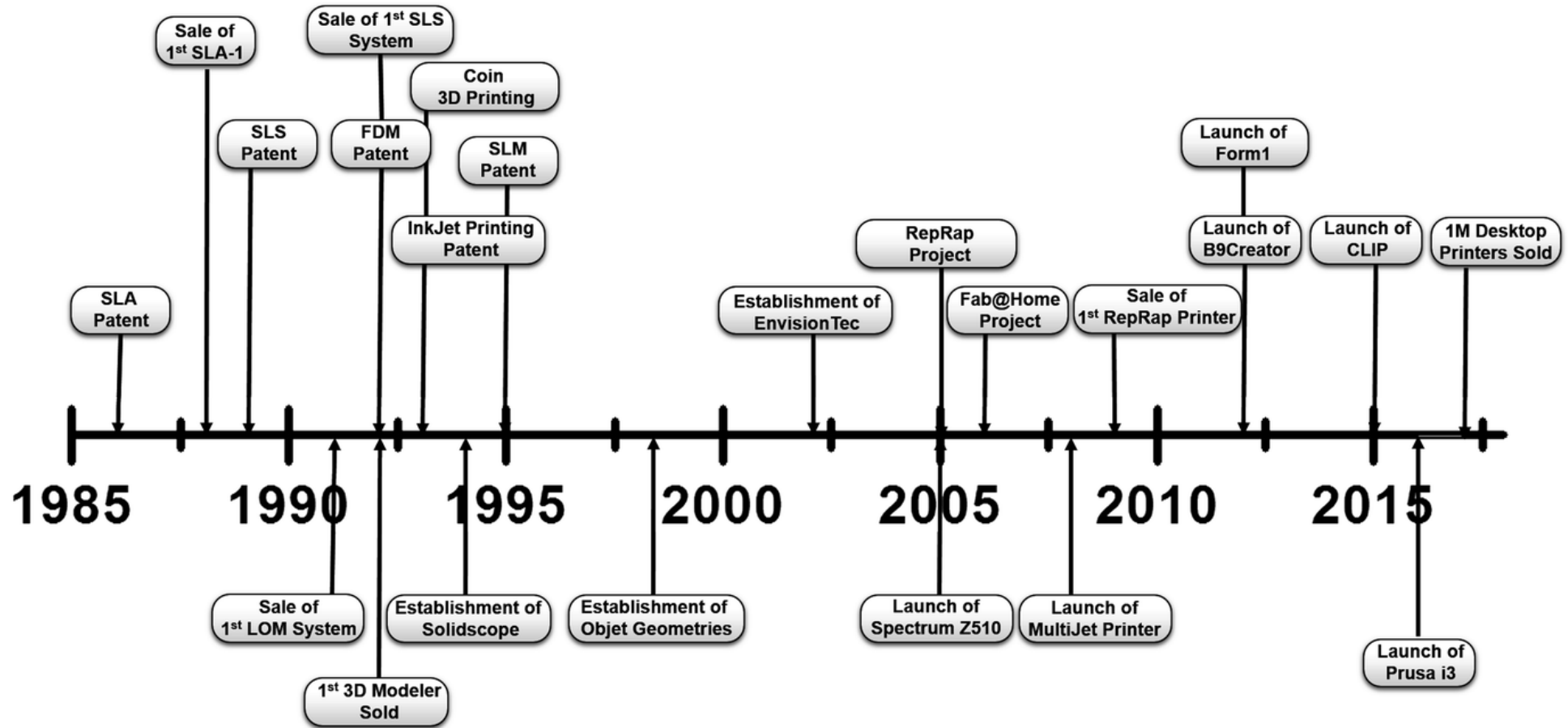
Alexander Parkes and John W. Hyatt



Wallace Carothers

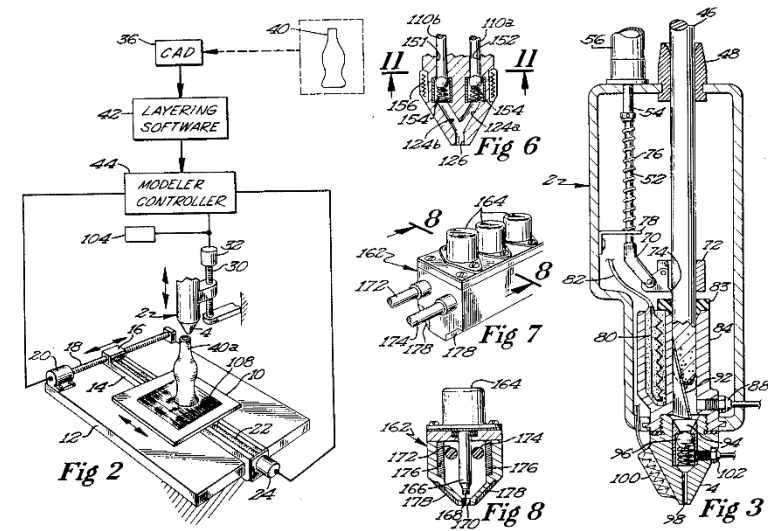
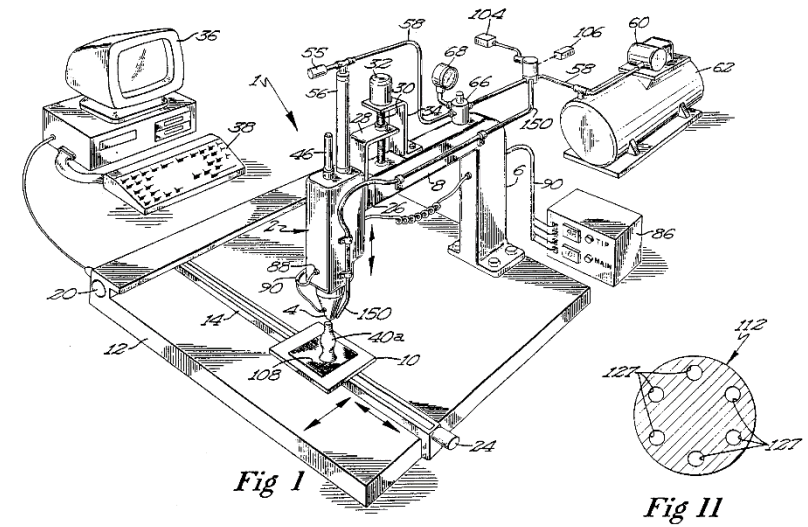
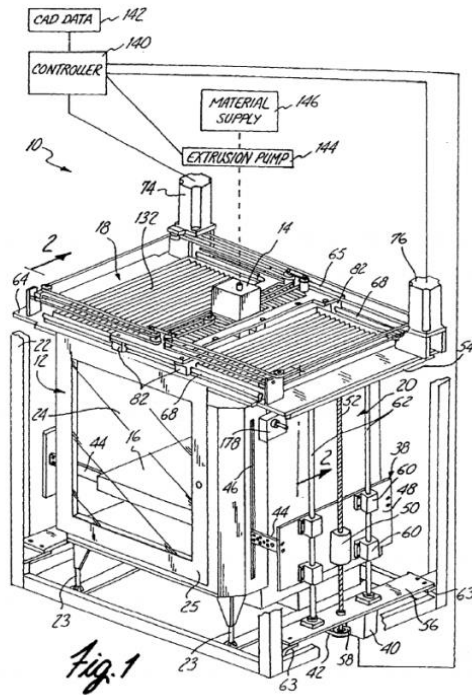


# Timeline stampa 3D



# Brevetti stampa 3D

- Scadenza di molti brevetti (Stratasys heated build chamber expired on march 2021)



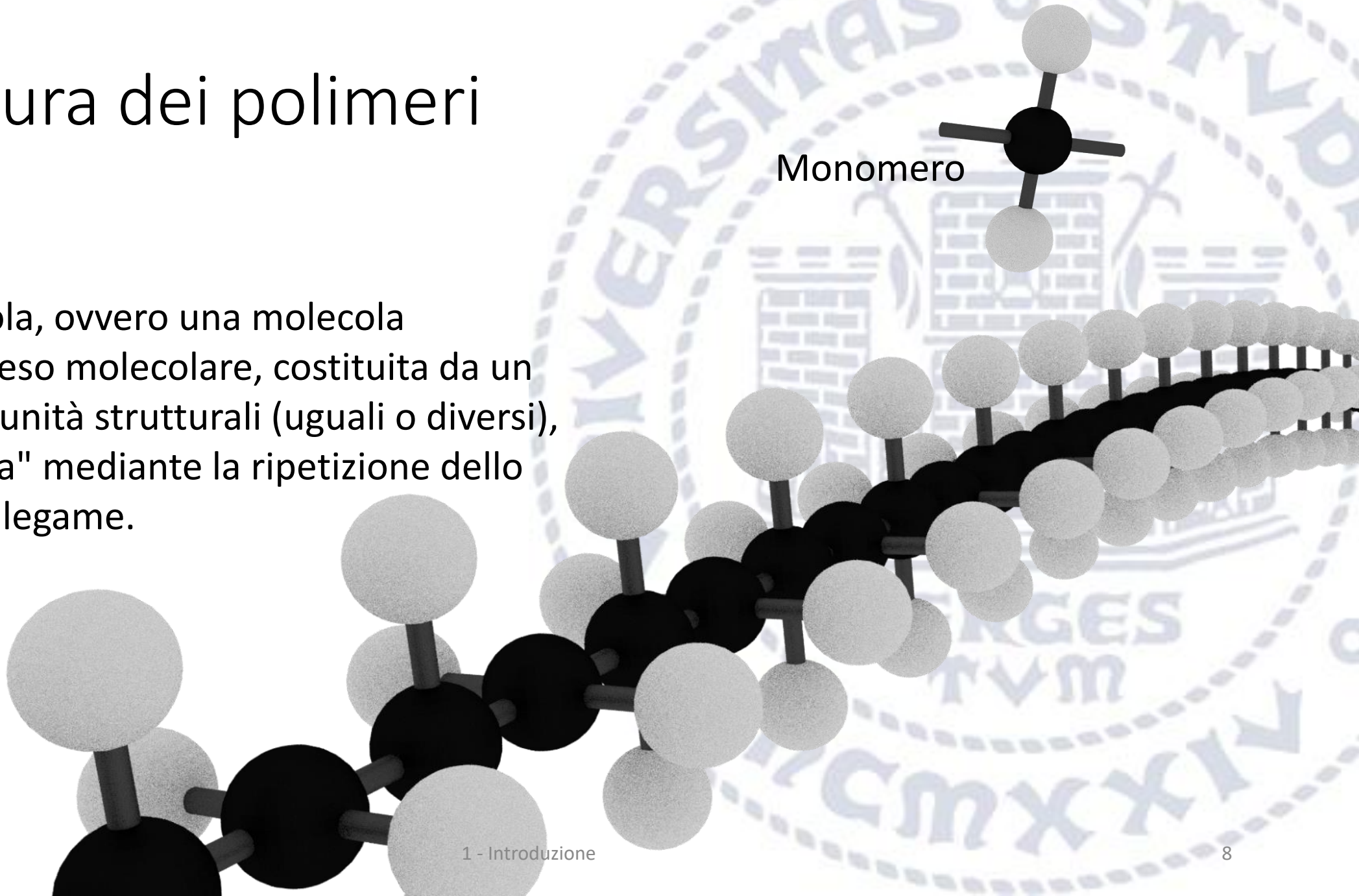
# Struttura dei polimeri

**Polys** - tante

**Meros** – parti

Macromolecola, ovvero una molecola dall'elevato peso molecolare, costituita da un gran numero unità strutturali (uguali o diversi), uniti "a catena" mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame.

Monomero





# Polimeri naturali

1. Origine Vegetale (cellulosa, ceralacca, gomma naturale,...)
2. Origine Animale (seta, proteine,...)
3. Origine Inorganica (bitume,...)



# Massa Molare

Polimero = molecola formata da molte unità ripetitive

Le proprietà finali di una plastica dipendono dalla massa molecolare  $M$  e dalla sua distribuzione

- Cos'è la massa molecolare?
- Come si determina?
- Cos'è la distribuzione di  $M$ ?

# Massa Molare

$M_0$  massa molare = massa di 1 mole di polimero [g/mol] o [Kg/mol]

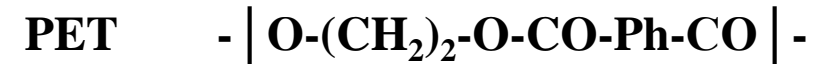
Omopolimeri:

$$M = x M_0$$

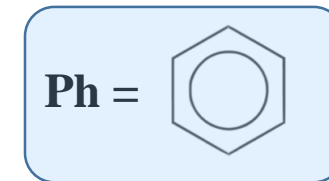
$x$  = grado di polimerizzazione (numero di unità ripetitive che vanno a costituire la catena)

$M_0$  = peso molecolare dell'unità ripetitiva del polimero

*Esempio*



$$M_0 = 12 \cdot (4+6) + 16 \cdot 4 + 1 \cdot (4+4) = 192$$



**Se**         **$x = 10.000$**

**⇒**         **$M_{\text{PET}} = 1.920.000$**

# Massa Molare

Classificazione in base al grado di polimerizzazione  $x$ :

- Oligopolimeri  $2 < x < 10$
- Bassi polimeri  $10 < x < 100$
- Medi polimeri  $100 < x < 1000$
- Alti polimeri  $x > 1000$

NON ESISTE un polimero sintetico nel quale tutte le catene abbiano lo stesso peso molecolare.

Quando si parla di polimeri, vengono presi in considerazione i Pesì Molecolari Medi.

# Peso Molecolare Medio Numerico $\bar{M}_n$

È il peso totale del polimero, diviso per il numero totale di molecole presenti

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Tiene conto del numero di molecole di cui è costituito un polimero (ricavabile da misure di proprietà colligative, es. pressione osmotica  $\pi = RTC$  con  $C = n/V$  e  $n = m/M$ )

# Peso Molecolare Medio Ponderale $M_w$

Una molecola grande contiene più massa rispetto a quella delle molecole più piccole.

Definita la frazione ponderale

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad \bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad \text{ovvero} \quad \bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Tiene conto del peso delle macromolecole che formano il polimero (ricavabile da misure di light scattering)

# Peso Molecolare Ponderale (III ordine) e Viscosimetrico

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

Il peso molecolare può essere calcolato tramite la viscosità di una soluzione polimerica: le molecole più grandi rendono la soluzione più viscosa di quanto facciano le molecole più piccole.

Il peso molecolare ottenuto da misure di viscosità è diverso sia dalla media numerica che da quella ponderale (ma è più vicino a  $M_w$ ).

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

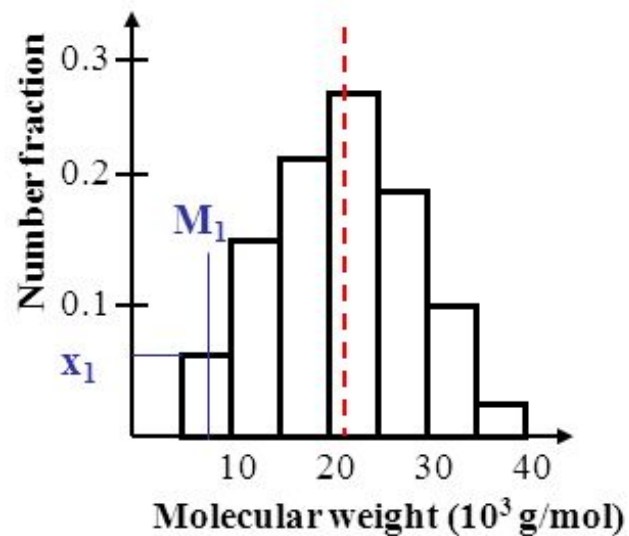
*A = 0.5 - 0.8 per molecole flessibili*

*A = 1 per molecole rigide*

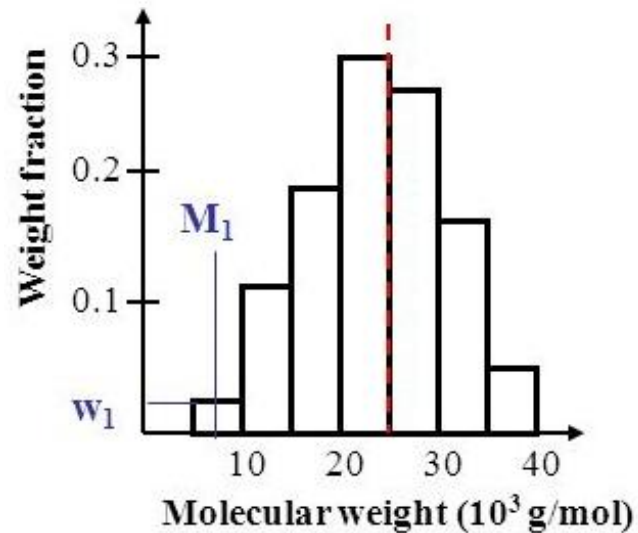
Se  $a=1 \Rightarrow M_v = M_w$

# Distribuzione di M

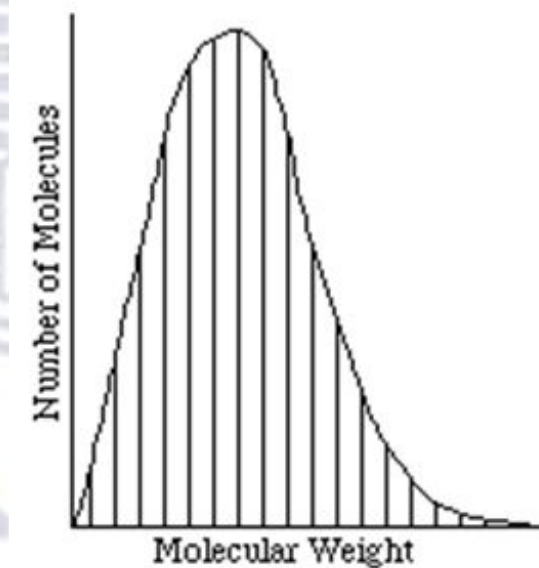
I polimeri hanno tante molecole ( $N_i$ ) ognuna con un suo M ( $M_i$ ) – dipende dal grado di polimerizzazione.



$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i$$



$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$

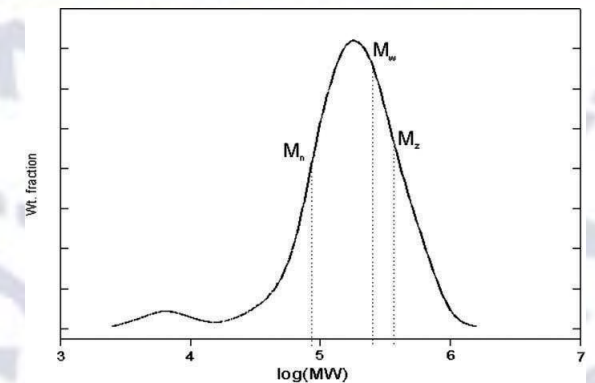
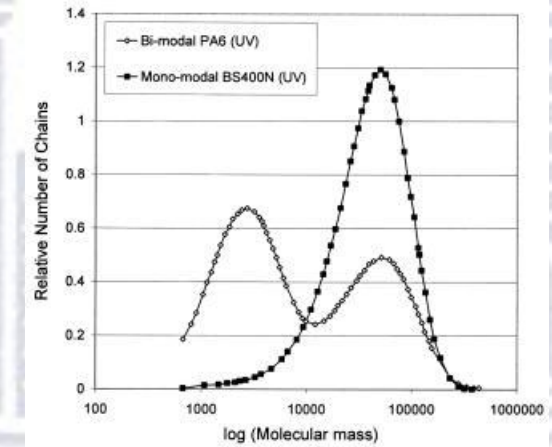
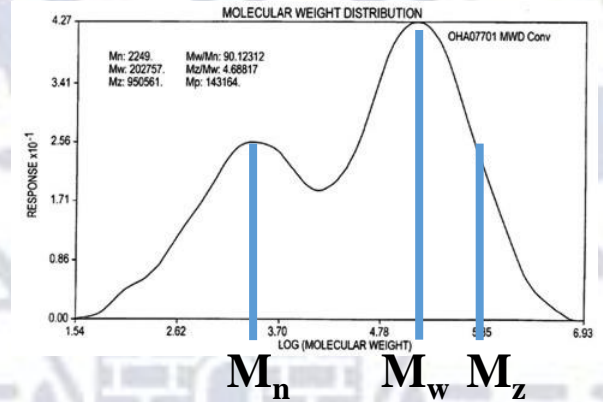
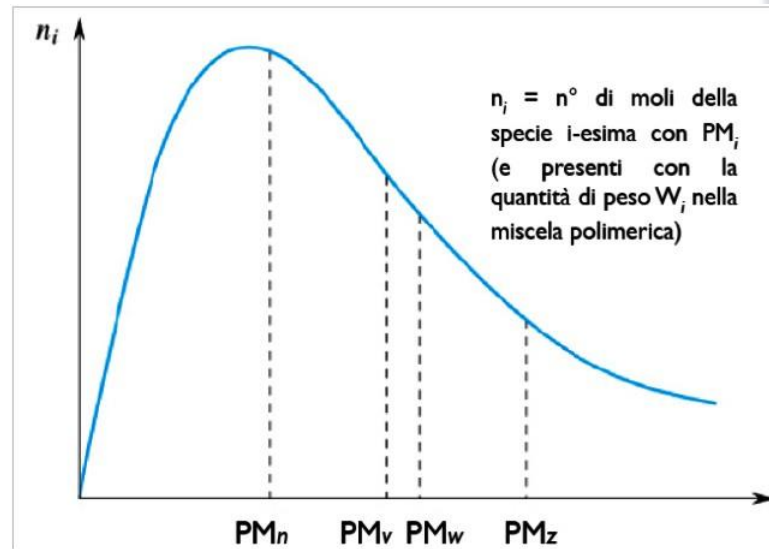


La distribuzione è discontinua, discreta ma si rappresenta continua



# Distribuzione di M

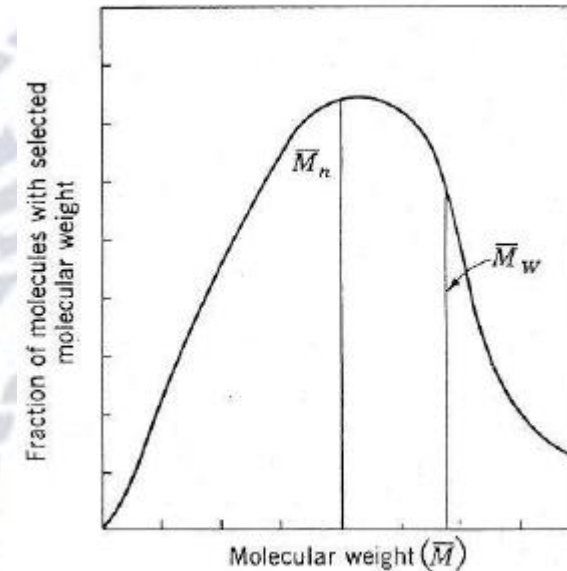
Nessuna delle diverse medie, presa singolarmente, è sufficiente a descrivere bene il polimero. Si usa quindi la distribuzione del peso molecolare. Ciò è dovuto al fatto che non sempre le distribuzioni hanno forma a campana (per le quali quindi basterebbe conoscere la media).



# Indice di Polidispersione

Più la curva di distribuzione è larga, maggiore è la polidispersità del polimero.

La polidispersità è dovuta alla casualità del processo di formazione delle macromolecole. La polidispersità di una distribuzione casuale tende a 2.



Indice di polidispersione:

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

= 1 sistema monodisperso

> 1 sistema polidisperso

Definita da IUPAC (2009)

# Polidispersità (es.)



		$M_1$	
$n_1$	500 stones with	1kg	= 500 kg
$n_2$	2 stones with	250 kg	= 500 kg
			1000 kg

		$M_1$	
$n_1$	400 stones with	1 kg	= 400 kg
$n_2$	100 stones with	6 kg	= 600 kg
			1000 kg

$$M_n = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2}{n_1 + n_2}$$

$$M_w = \frac{n_1 \cdot M_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 \cdot M_2}{M_{tot}}$$

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

	$M_2$
1000 kg	= 1.99
502 stones	
500 · 1 + 500 · 250	= 125.5
1000	

	$M_2$
1000 kg	= 2.0
500 stones	
400 · 1 + 600 · 6	= 4
1000	

$$\frac{125.5}{1.99} = 63$$

$$\frac{4.0}{2.0} = 2$$

L'indice di polidispersità offre una buona stima di come è costituito il sistema

# Polidispersità

Dipende dal processo di produzione

È una misura della larghezza della distribuzione.

È sempre maggiore o uguale a 1.

Per polimeri commerciali:

$$1 < IP < 20$$

Polymer	Range
Hypothetical monodisperse polymer	1.000
<u>Actual "monodisperse" "living" polymers</u>	1.01–1.05
Addition polymer, termination by coupling	1.5
Addition polymer, termination by disproportionation, or condensation polymer	2.0
High conversion vinyl polymers	2–5
Polymers made with autoacceleration	5–10
Addition polymers prepared by coordination polymerization	8–30
Branched polymers	20–50

\*Billmeyer (1977).

# Polidispersità e tipo di reattore

Dipende dal processo di polimerizzazione:

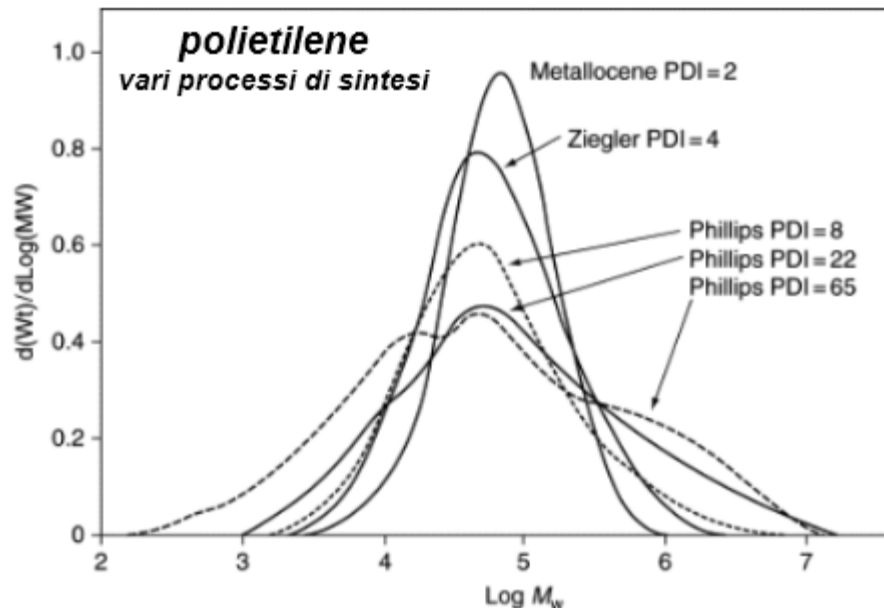
- Polimerizzazioni Step  $\rightarrow \cong 2$
- Polimerizzazioni Chain  $\rightarrow$  tra 1.5 e 20

<i>Polymerization Method</i>	<i>Batch Reactor</i>	<i>Plug Flow Reactor (PFR)</i>	<i>Homogeneous CSTR</i>	<i>Segregated CSTR</i>
<b>Free Radical Polymerization (FRP)</b>	<b>1.5-2.0</b>	<b>1.5-2.0</b>	<b>1.5-2.0</b>	<b>1.5-2.0</b>
<b>Anionic Polymerization</b>	<b>1.0 + <math>\epsilon</math></b>	<b>1.0 + <math>\epsilon</math></b>	<b>2.0</b>	<b>1.0-2.0</b>
<b>Step-Growth</b>	<b>2.0</b>	<b>2.0</b>	<b>illimitato (~50)</b>	<b>illimitato (~20-25)</b>

CSTR = Continuously Stirred Tank Reactor

# Polidispersità

La distribuzione delle masse molecolari ha grande effetto sulle proprietà del polimero (in particolare la lavorabilità).



Una **distribuzione stretta** facilita la fusione/cristallizzazione e rende più “omogenea” la viscosità.

Una **distribuzione larga** rendere il polimero più adatto a processi di lavorazione come l’estrusione, la termoformatura o la formatura a iniezione (injection molding).

# Polidispersità

## *Catene corte*

Danno processi di fusione/cristallizzazione più rapidi e fluiscono più rapidamente. Agiscono da plasticizzanti (fluidificanti)

- Abbassano la rigidità del polimero
- Riducono la viscosità (miglior lavorabilità)

## *Catene lunghe*

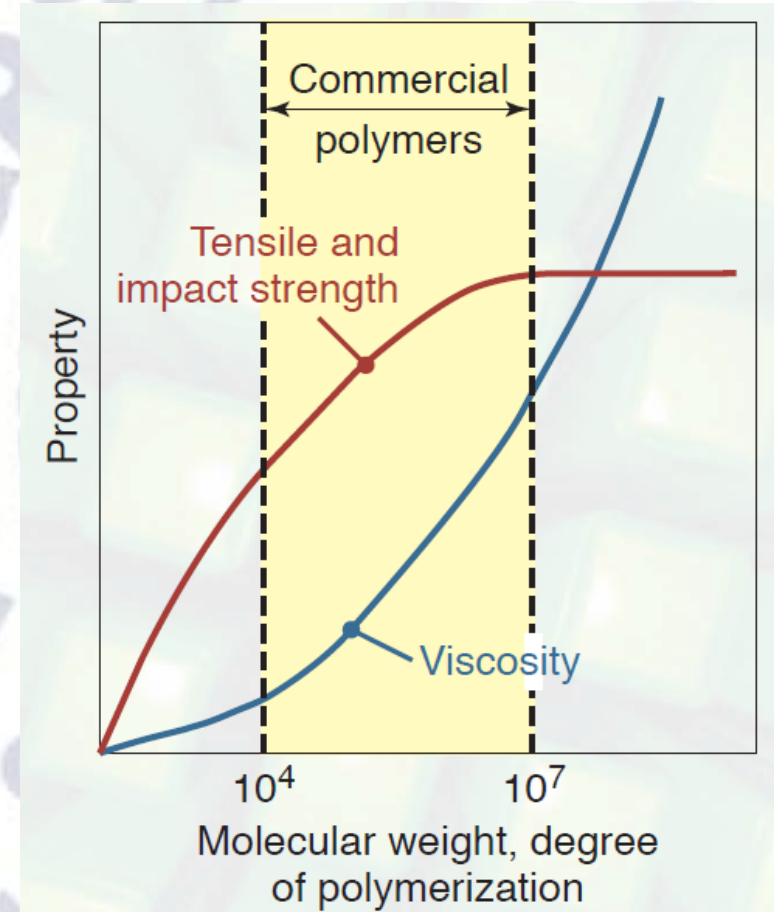
Aumentano la resistenza del polimero e contribuiscono a «tenerlo insieme».

Agiscono da rinforzanti

- Aumentano la resistenza del polimero
- Accrescono la viscosità (peggior lavorabilità)

# Limiti tecnologici di M

Il valore di  $10^7$  rappresenta un limite tecnologico oltre il quale un polimero non può essere lavorato a causa dell'aumento di viscosità del fuso.





# Riepilogo Pesi Molecolari Medi

$\bar{M}_w$  - è responsabile della viscosità del fuso e quindi della lavorabilità

$\bar{M}_z$  - è responsabile dell'elasticità del fuso

$\bar{M}_n$  - è funzione del n° di catene // n° di terminali

Una frattura che si propaga fa meno fatica quante meno catene deve rompere, ovvero quante più terminazioni incontra sul suo cammino governa le proprietà meccaniche (impatto, resistenza, resistenza a degrado)

# Grado di polimerizzazione

Similmente alle medie di M, si parla di medie del grado di polimerizzazione.

Medio numerico  $\bar{x}_n = \frac{\bar{M}_n}{M_0}$

Medio ponderale  $\bar{x}_w = \frac{\bar{M}_w}{M_0}$

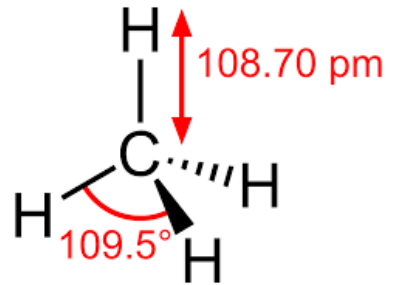
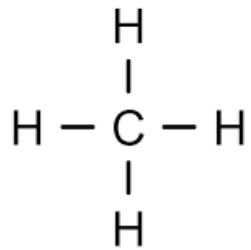
# Conformazione e configurazione

La struttura geometrica di un polimero si descrive attraverso:

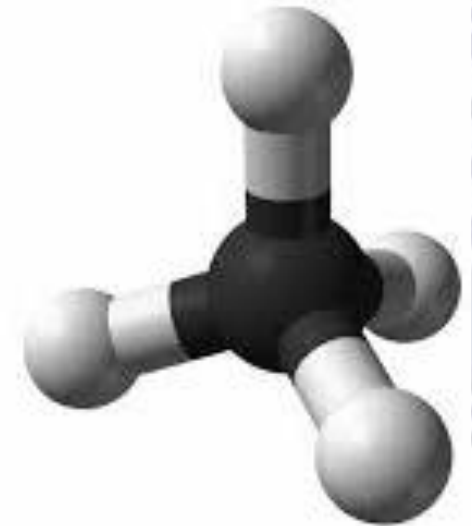
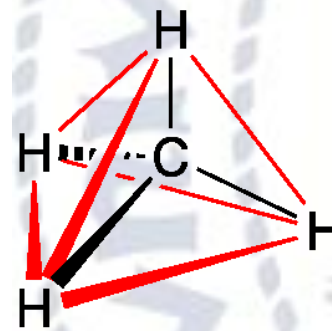
*Conformazione* – ordine che deriva dalla rotazione delle molecole attorno al singolo legame

*Configurazione* – ordine determinato dai legami chimici

# Conformazione

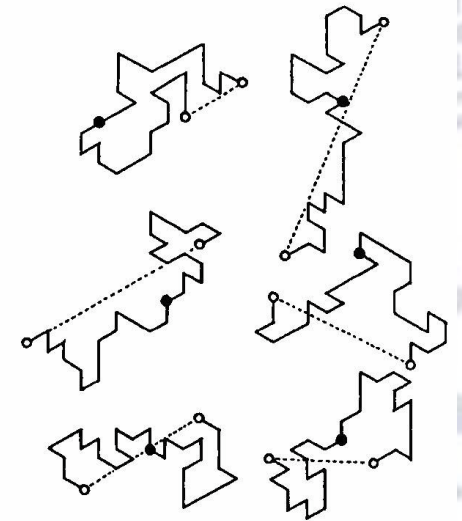
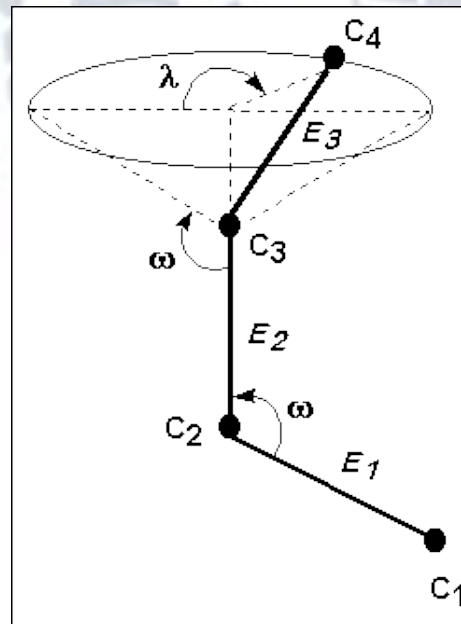
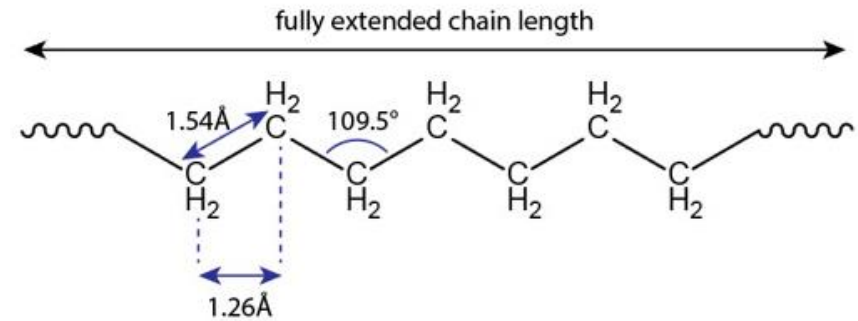
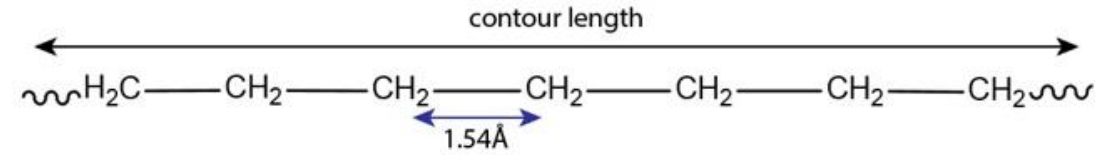


rappresentazione schematica



# Conformazione

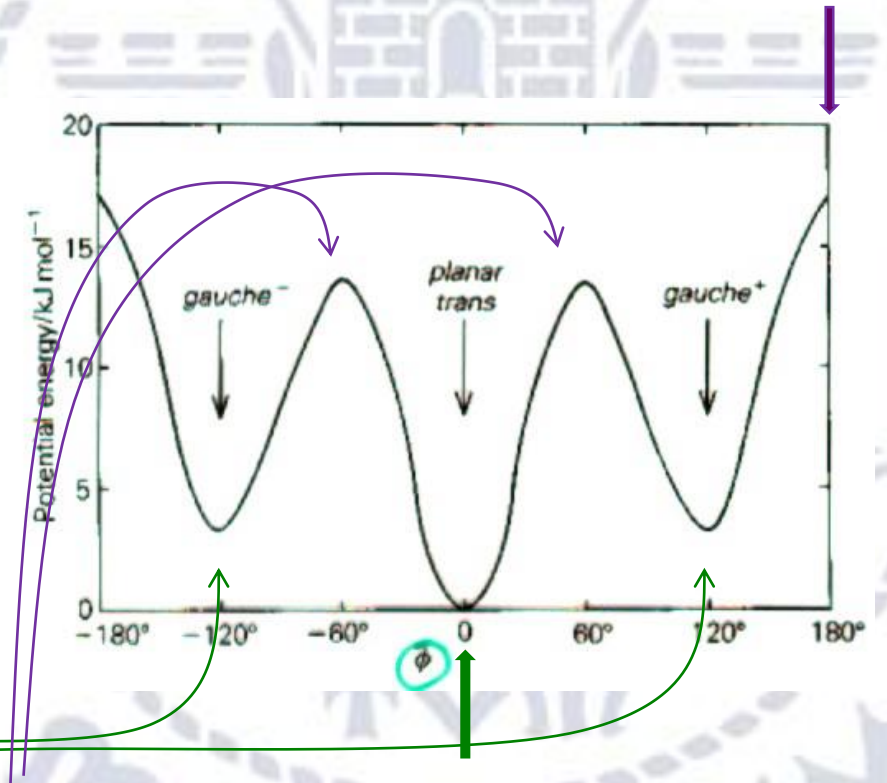
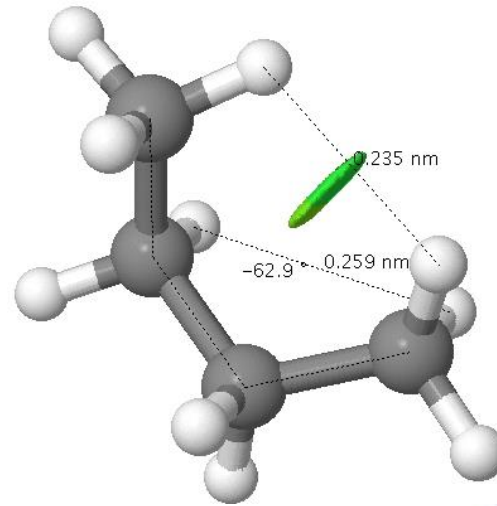
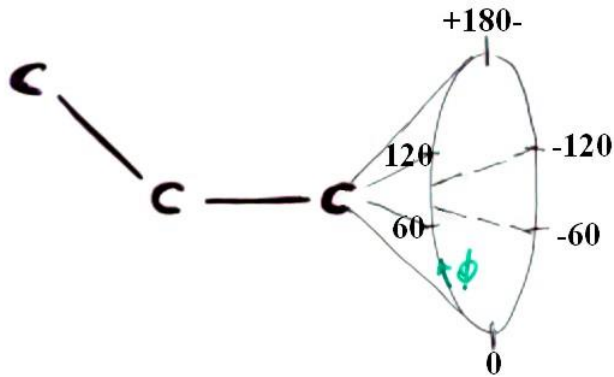
Gli angoli di legame sono fissi, ma i legami possono ruotare liberamente attorno gli assi



# Conformazione

Le posizioni non sono tutte equipotenziali

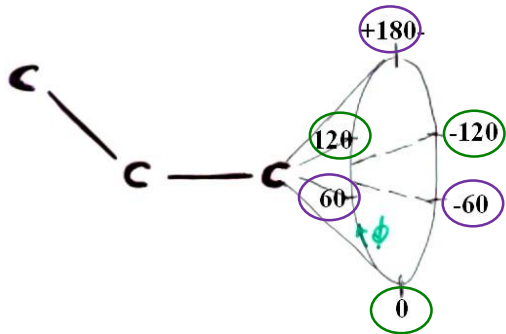
n-butano  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



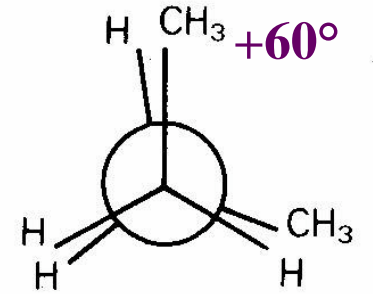
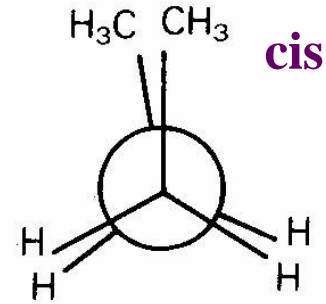
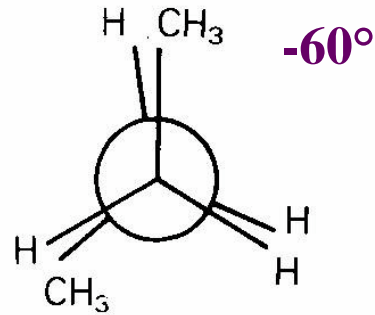
esistono 2 minimi e 2 massimi relativi e 1 minimo e 1 massimo assoluto

# Conformazione

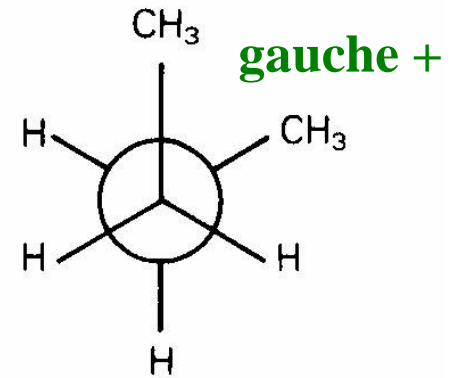
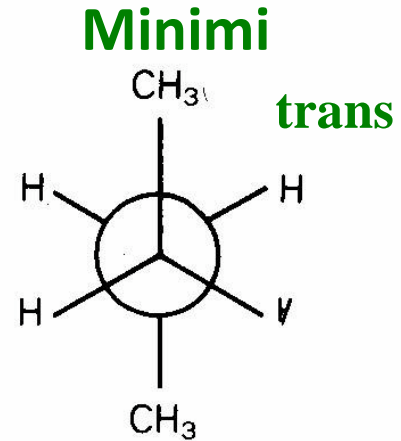
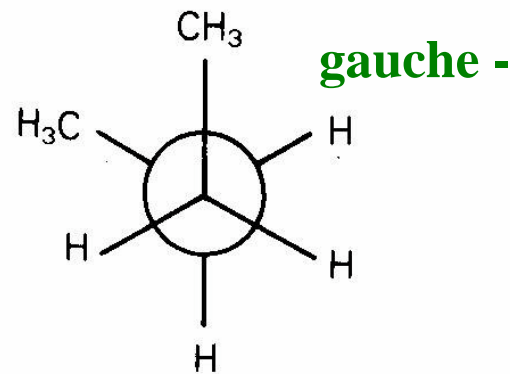
n-butano  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



2 minimi e 2 massimi relativi e  
1 minimo e 1 massimo assoluto



*eclipsed conformations*



*staggered conformations*

Fig. 3.7 Newman projections of the eclipsed and staggered conformations of a n-butane molecule.

# Conformazione

Un alcano con  $n$  atomi di carbonio quante conformazioni può avere?

$n$  C  $\rightarrow$   $n-1$  legami nella catena principale

I due legami finali non contribuiscono alla formazione di conformazioni diverse  $\Rightarrow n-1-2 = n-3$

$\forall$  C-C 3 stati di rotazione T, G e G'  $\Rightarrow$  numero di conformazioni differenti =  $3^{n-3}$

Una molecola polimerica può avere 10.000 C  $\Rightarrow$  numero di conformazioni =  $3^{9997} \approx 10^{4770}$  !!!!!!!!!!!!!

- Trattazione semplificata: non tiene conto della simmetria = presenza di molti stati indistinguibili e l'energia di alcuni stati è troppo alta (es. quelli contenenti GG')

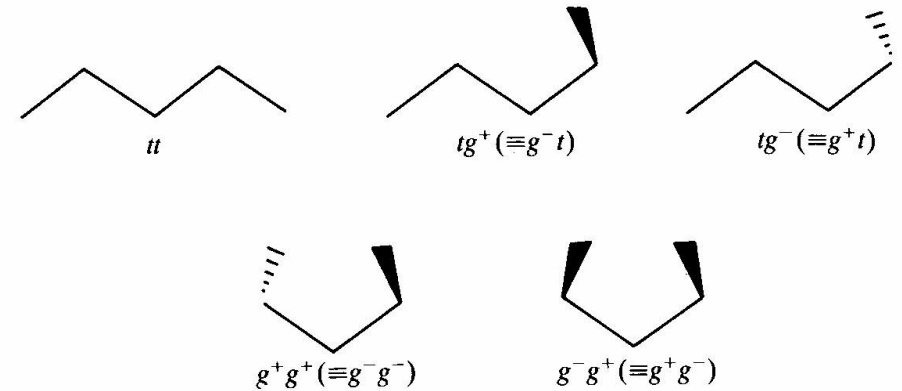


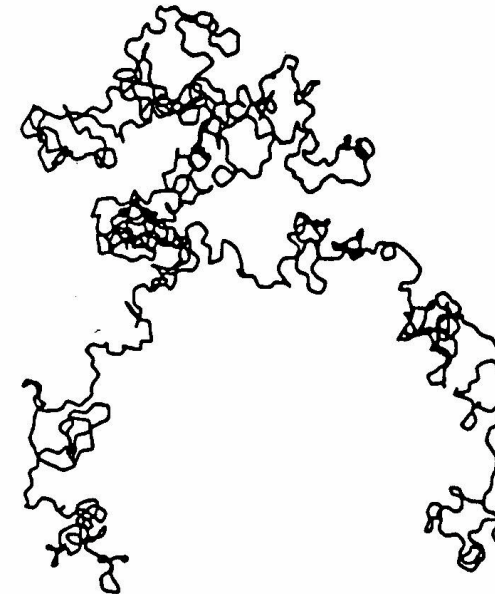
Fig. 3.8 The five distinct conformations of n-pentane.



# Conformazione

In molti casi le catene polimeriche mostrano una conformazione a catena casuale, cioè una distribuzione casuale di stati trans e gauche (avvolgimento a catena Gaussiana)

- Soluzione di polimeri in solventi (buoni)
- Fusi polimerici
- Polimeri amorfi vetrosi



*Figure 7.11 One conformation of a 1000 link polyethylene chain. Reproduced with permission from L. R. G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, Third Edition, Clarendon Press, Oxford, 1975.*

# Conformazione

È nei cristalli che le molecole polimeriche si adattano a conformazioni preferenziali.

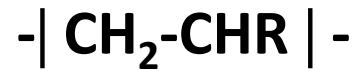


**Configurazione** – ordine determinato dai legami chimici

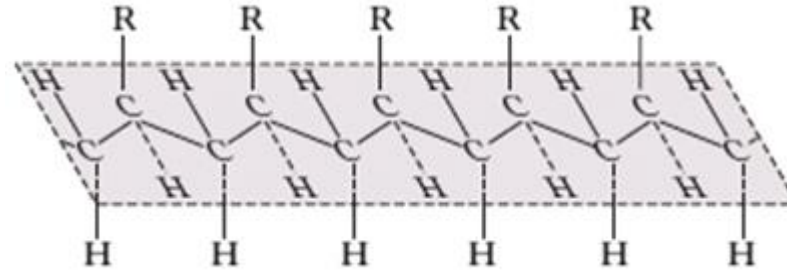
Per descrivere la configurazione delle catene polimeriche si usa il termine Stereoregolarità (o Stereoisomeria)

# Configurazione - Stereoisomeria

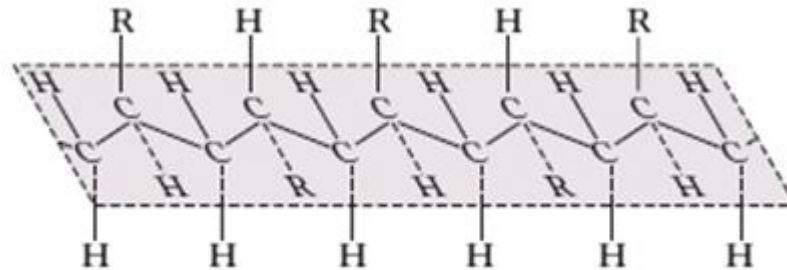
Unità ripetitiva:



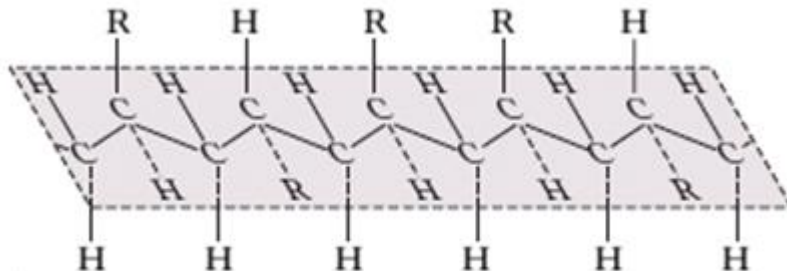
con *R* gruppo generico



**isotattico** – tutti i gruppi *R* stanno dalla stessa parte



**sindiotattico** – i gruppi *R* sono alternati

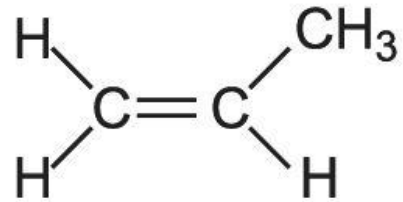


**atattico** – disposizione casuale dei gruppi *R*

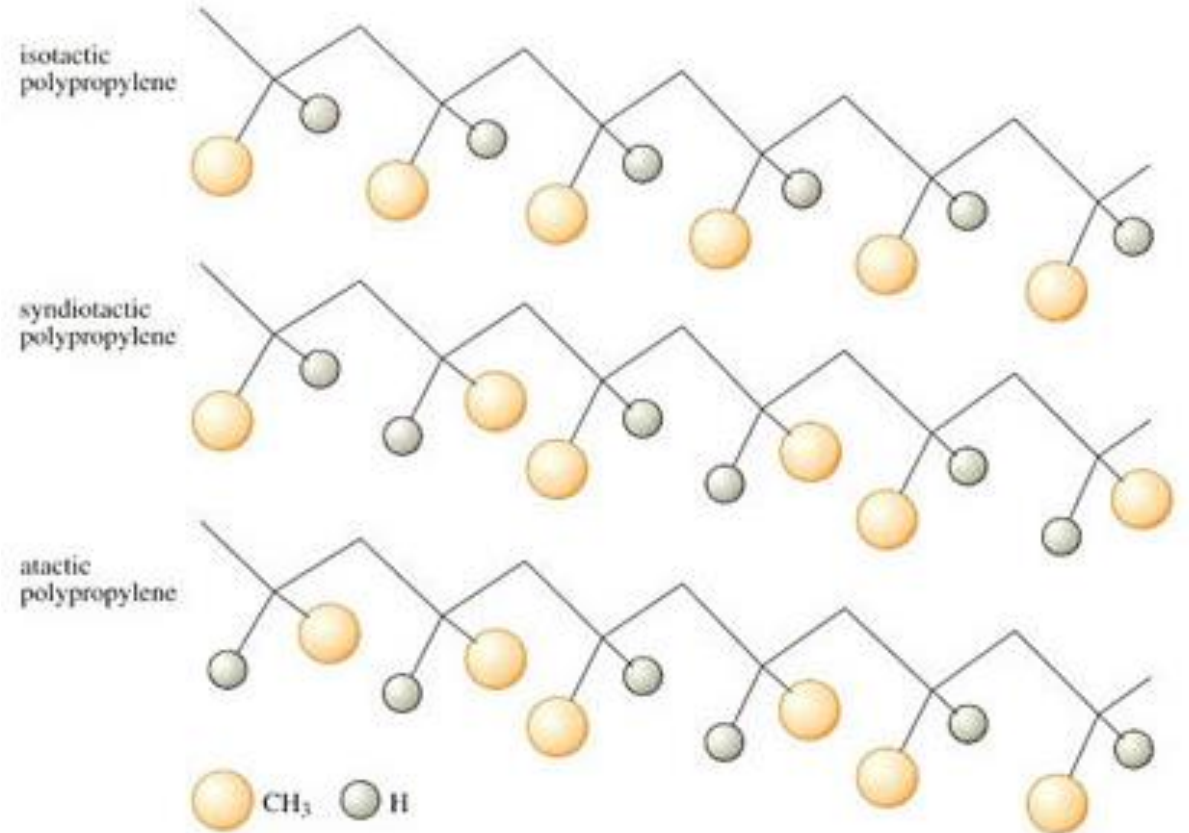
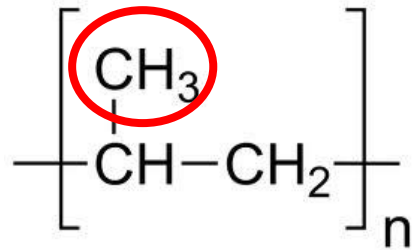
# Configurazione

Polipropilene (PP)

Monomero:

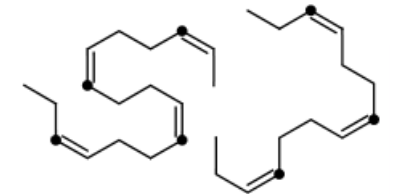
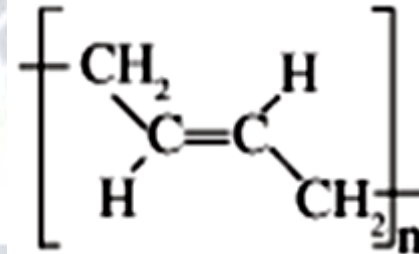
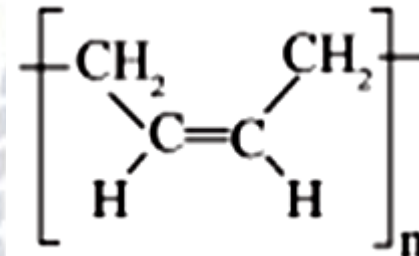
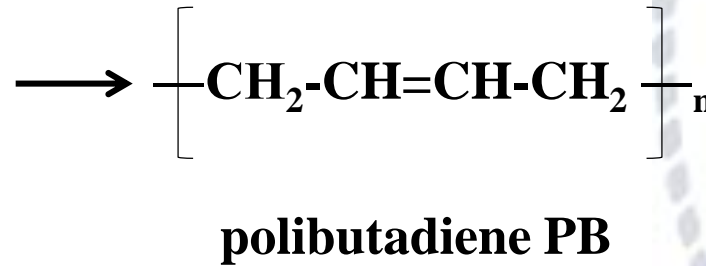
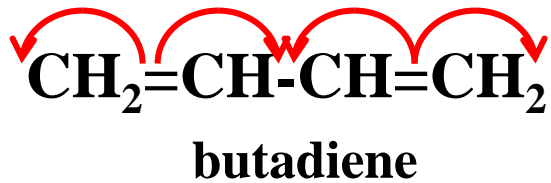


Unità ripetitiva:



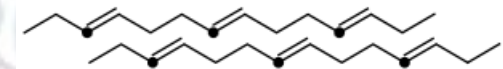
# Configurazione

L'isomeria di catena influenza le proprietà!



gomma naturale

**trans: coriaceo tenace**



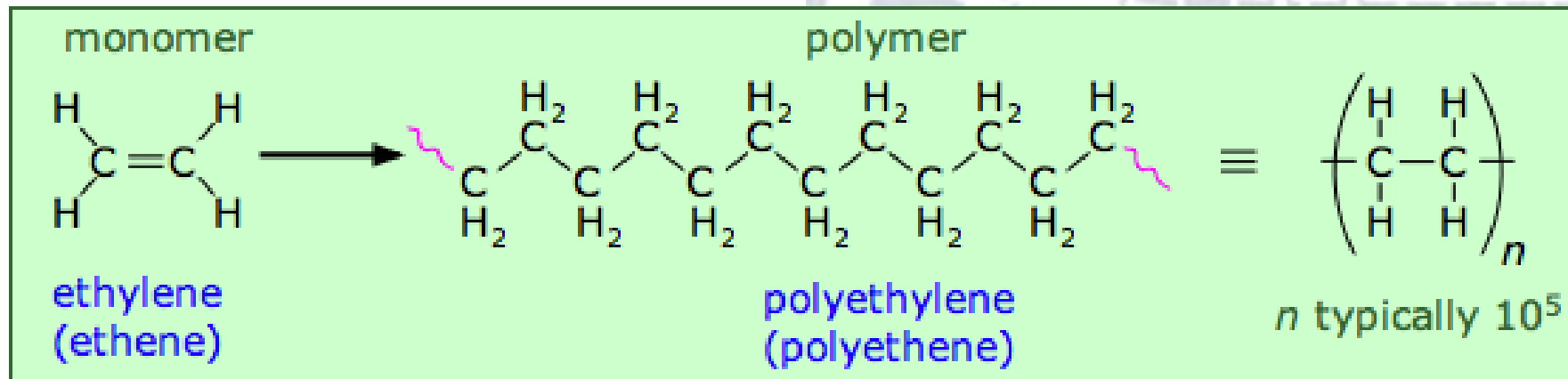
guttaperca

**Configurazioni *cis* e *trans* non si possono variare con mezzi fisici (*es. con rotazione*)**

# Cristallinità

La possibilità di cristallizzare dipende sia dalla configurazione che dalla conformazione

PE - polietilene

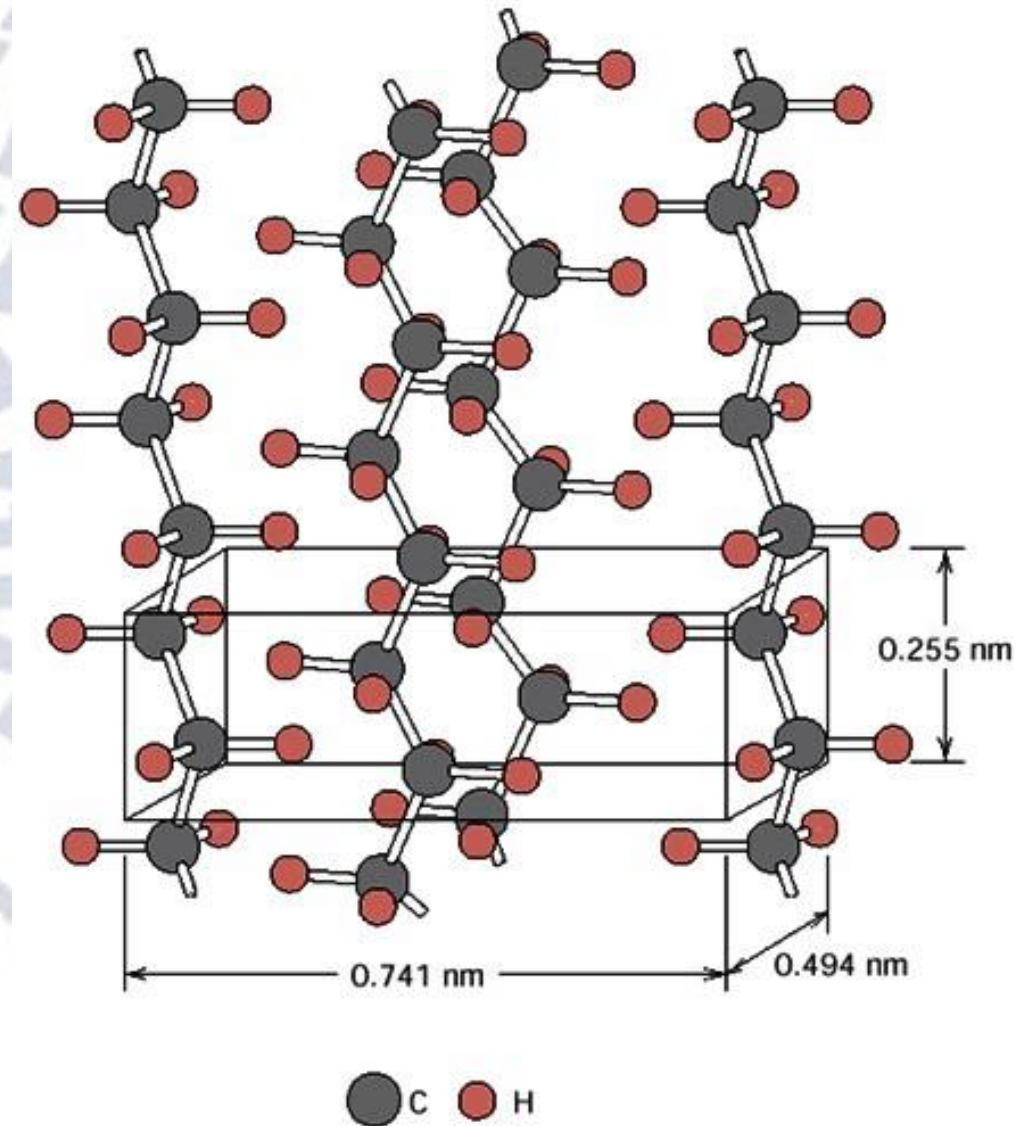


Idealmente PE cresce lineare e ordinato

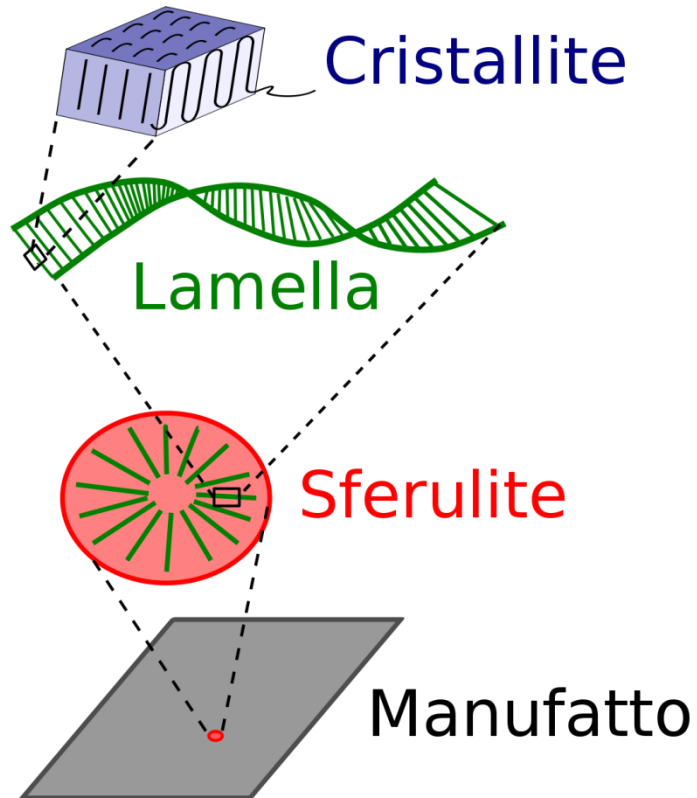
# Cristallinità

Se il PE è lineare le catene si sistemano in una conformazione tale da ridurre le distanze. Si crea un ordine che non è più solo a corto raggio, identificato dai parametri di cella.

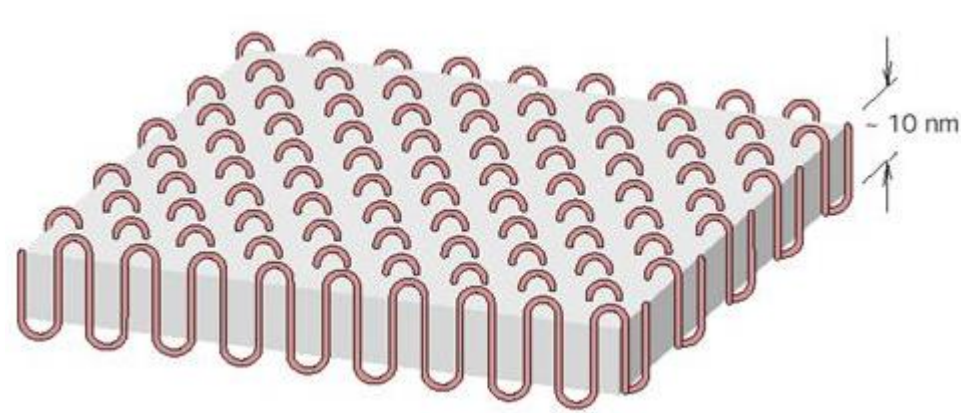
Come si sistemano le catene nel materiale?



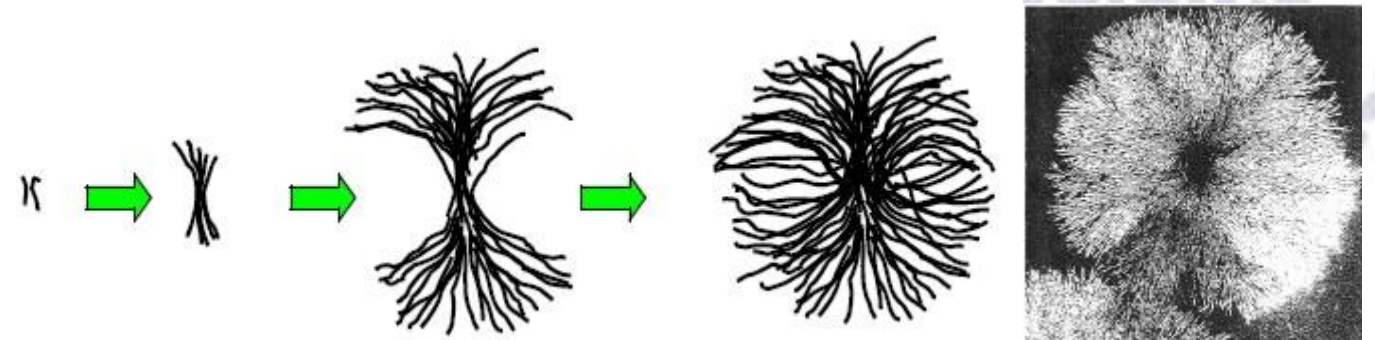
# Cristallinità



**ripiegamento delle catene in lamelle**



**ripiegamento delle lamelle in cristalli lamellari**

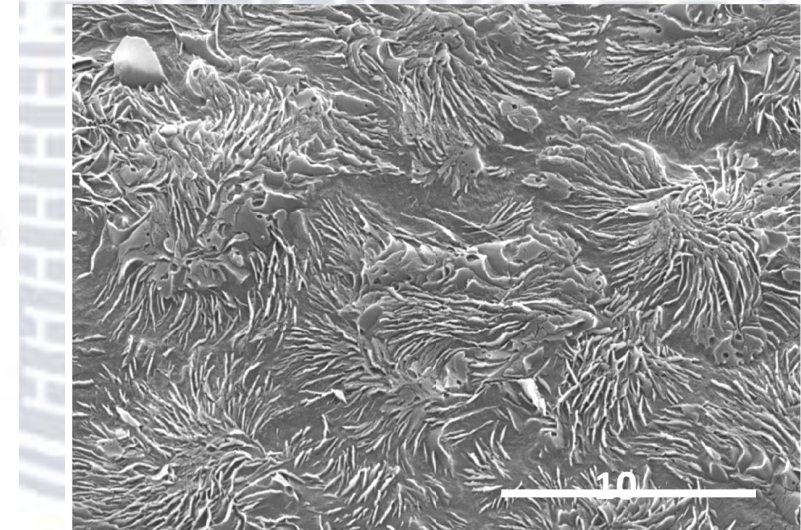
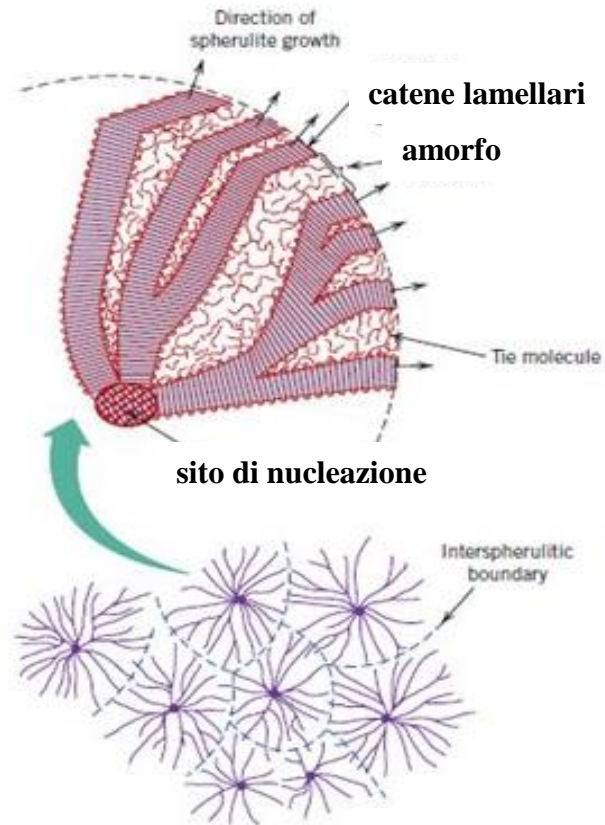
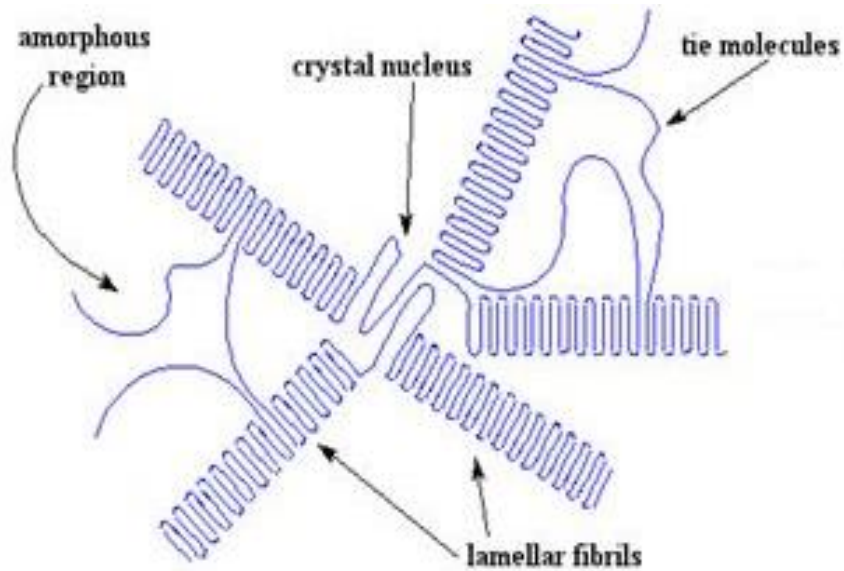


**organizzazione dei cristalli lamellari in sferuliti**



# Cristallinità

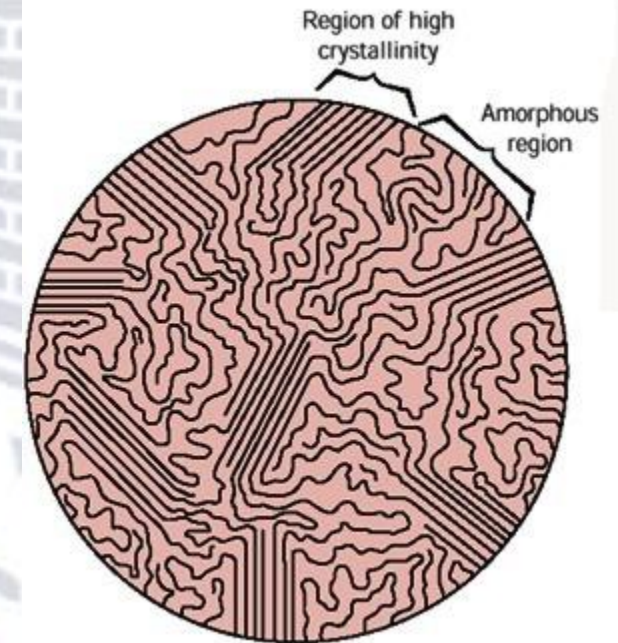
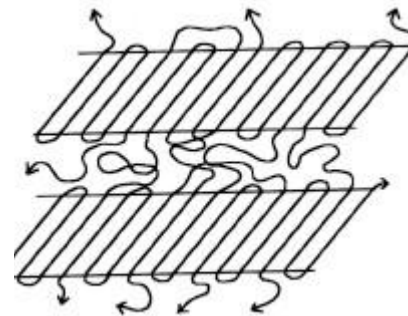
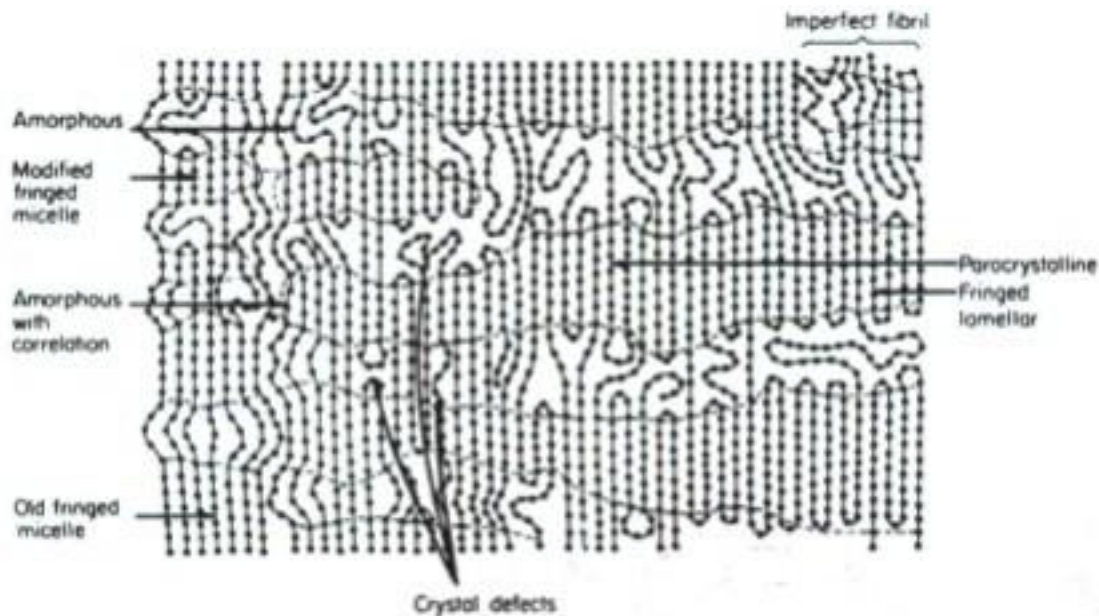
## Gerarchia di una sferulite



Fra lamella e lamella e tra sferulite e sferulite, vi è sempre presenza di materiale amorfo

# Cristallinità

Non esistono polimeri completamente cristallini, ma semicristallini: sono presenti zone non orientate (amorfe)



# Cristallinità

	<b>Polimero</b>	<b>% cristallinità</b>
<b>HDPE</b>	Polietilene (alta densità)	95%
<b>PP</b>	Polipropilene (isotattico)	70-80%
<b>PET</b>	Polietilen tereftalato	30-40%
<b>PA 6</b>	Poliammide-6	35-45%
<b>PTFE</b>	Politetrafluoroetilene	60-80%
<b>PS</b>	Polistirene	0% (amorfo)
<b>PVC</b>	Polivinilcloruro	0% (amorfo)
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato	0% (amorfo)

# Cristallinità

Il grado di cristallinità dipende da:

- Regolarità della struttura  
(ramificazione, copolimerizzazioni, isomeria)
- Presenza di gruppi polari
- Presenza di gruppi ingombranti
- Peso molecolare delle catene e polidispersità
- Grado di reticolazione
- Velocità di raffreddamento del fuso

chimica +  
polimerizzazione

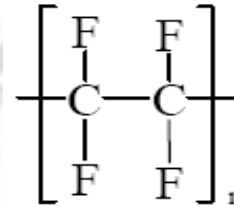
formatura

# Cristallinità

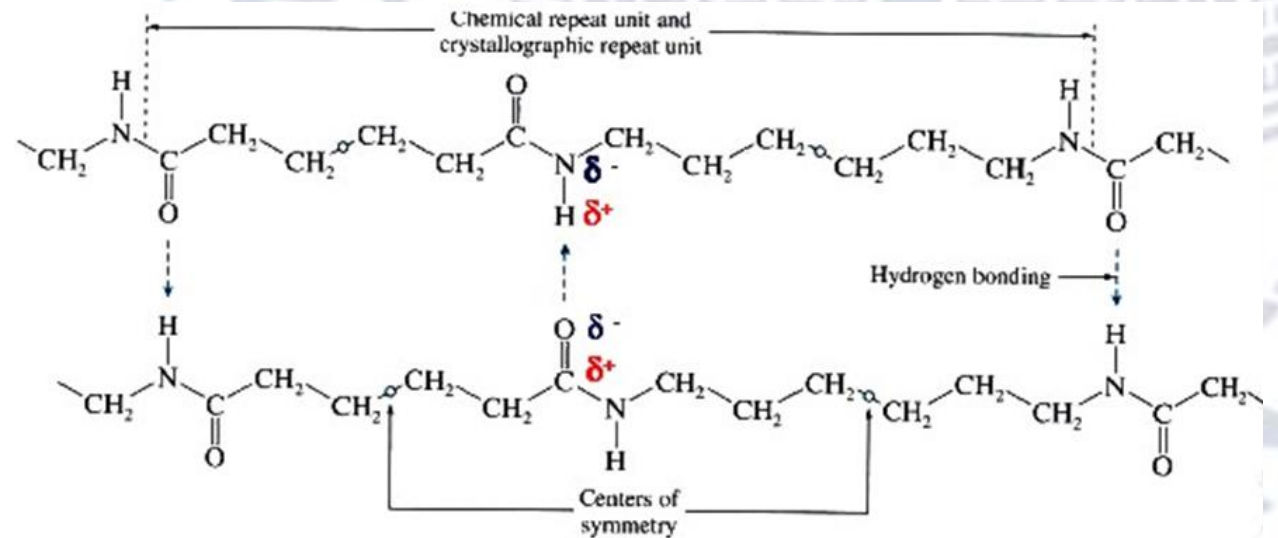
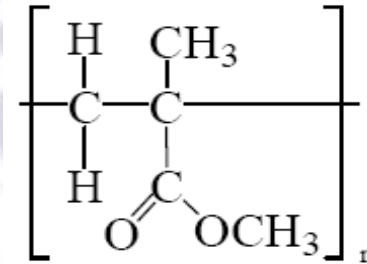
Regolarità della struttura

Gruppi polari (PA 6,6)

Politetrafluoroetilene  
(PTFE, teflon<sup>®</sup>)  
%crist = 70-80%



Polimetilmetacrilato  
(PMMA, plexiglas<sup>®</sup>)  
amorfo



# Cristallinità e proprietà

Il grado di cristallinità influenza le proprietà finali.

LDPE



(poche e lunghe ramificazioni)

HDPE



(poche e corte ramificazioni)

<i>Proprietà macro</i>	<i>Unità di misura</i>	<b>LDPE</b>	<b>HDPE</b>
<b>Dilatazione termica <math>\alpha</math></b>	$10^{-5}$ m/mK	<b>16</b>	<b>12</b>
<b>Resistenza a trazione <math>\sigma</math></b>	MPa	<b>10</b>	<b>25</b>
<b>Modulo elastico E</b>	MPa	<b>200-500</b>	<b>700-1400</b>
<b>Deformazione a rottura <math>\epsilon</math></b>	%	<b>300-1000</b>	<b>100-1000</b>
<b>Resistenza a impatto IZOD</b>	J/m	<b>NON SI ROMPE</b>	<b>500</b>
<b>Densità d</b>	g/cc	<b>0,91</b>	<b>0,95</b>
<b>cristallinità</b>	-	<b>bassa</b>	<b>alta</b>

# Classificazione

Esistono diverse classificazioni:

1. in base ai monomeri che costituiscono il polimero
2. in base alla struttura generale
3. in base al comportamento con la temperatura
4. in base al comportamento meccanico
5. in base all'utilizzo
6. in base all'origine
7. ...

# 1 Classificazione in base ai monomeri

- *omopolimeri*, costituiti da una sola specie di unità ripetitiva (non necessariamente da un solo monomero!)



- *copolimeri*, costituiti da più di una unità ripetitiva (*ur*)

- statistici: distribuzione sequenziale delle *ur* obbedisce a leggi statistiche
- random: copolimero statistico in cui la distribuzione delle *ur* è veramente casuale
- alternati: due differenti tipi di *ur* arrangiate alternativamente lungo la catena polimerica (A-B-A-B-A-B-...)
- a blocchi: copolimeri lineari in cui le *ur* esistono solo in lunghe sequenze, o blocchi, di uno stesso tipo (AAA-BBBB-AAA-BBBB-...)
- innestati (graft): polimeri ramificati in cui i rami hanno una struttura chimica diversa dalle catena principale





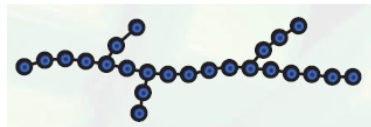
# 2 Classificazione in base alla struttura

- Lineari

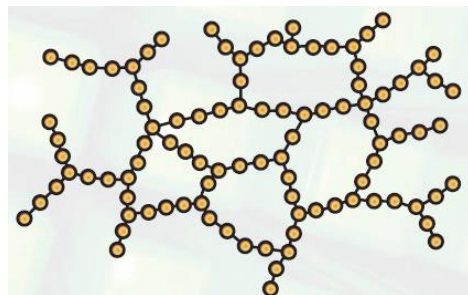
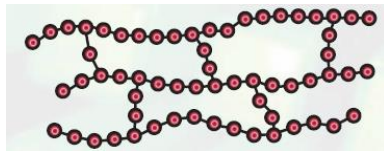


- Non lineari

- Ramificati



- Reticolati



Densità di crosslink

punti di crosslink  
*reversibili (fisici)*  
*irreversibili (chimici)*



# 3 in base al comportamento con la temperatura

- Termoplastici
- Termoindurenti

# 4 in base al comportamento meccanico

- Termoplastici
- Termoindurenti
- Elastomeri

## 5 In base all'utilizzo

- Imballaggi
- Edilizia e costruzioni
- Automobilistico
- Dispositivi elettrici ed elettronici
- Dispositivi medici

## 6 In base all'origine

- Naturali
- Naturali modificati
- Sintetici

# Legami

Anche la natura dei legami definisce il comportamento dei polimeri

- Primari: lungo la catena e tra catene -> covalenti
  - Secondari: tra catene -> Van der Waals, idrogeno, ionico
- 
- Termoplastici
    - Covalenti lungo la catena
    - Secondari tra le catene
    - Struttura 2D
  - Termoindurenti
    - Covalenti lungo la catena e tra le catene (cross link)
    - Struttura reticolata 3D
  - Elastomeri
    - Parzialmente reticolati
    - Struttura reticolata 2.5D

# Termoplastici

Polimeri lineari o ramificati che possono essere fusi a seguito di riscaldamento. Possono essere formati e riformati in qualsiasi forma con diversi processi. Costituiscono la maggioranza dei polimeri utilizzati industrialmente.

## PARTE PRINCIPALE DEL CORSO

Sono formati da catene singole, unite tra loro da forze di Van der Waals

Con l'aumento della temperatura queste forze perdono importanza (aumenta  $E$ ); il materiale diventa più morbido, flessibile, sino ad assumere l'aspetto di un fuso viscoso.

Abbassando la temperatura, si ricreano i legame VdW ed il materiale solidifica.

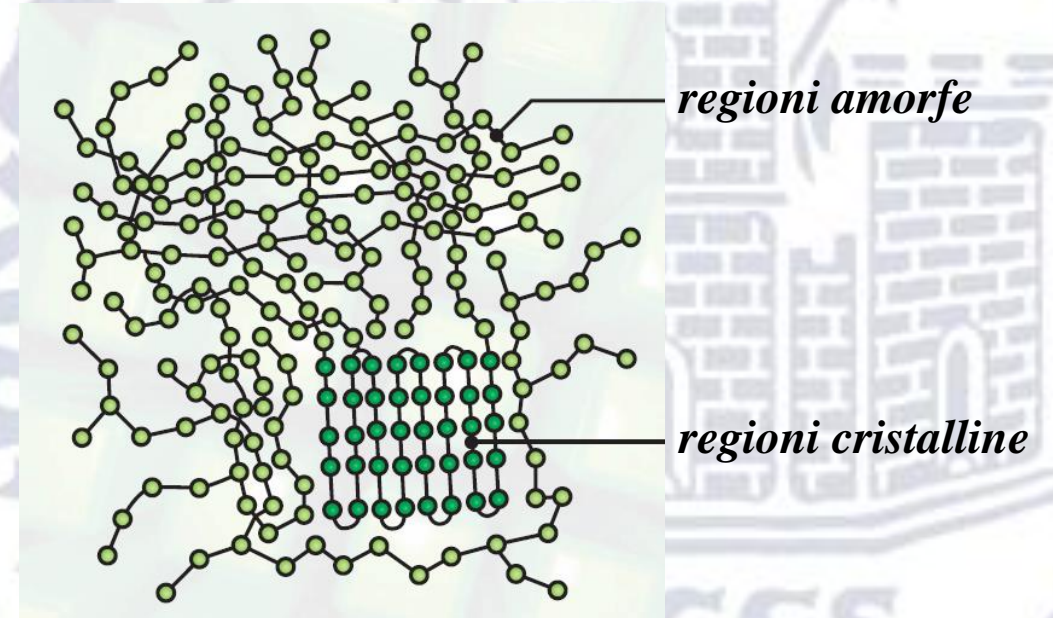
# Termoplastici

Si distinguono in

- Amorfi
- Semicristallini

Grado di cristallinità dipende da:

- Chimica (monomeri, catalizzatori)
- Tipo di polimerizzazione
- Processo di formatura (velocità di raffreddamento)



# Termoindurenti

Polimeri reticolati rigidi in cui il moto delle catene è fortemente impedito da un alto grado di reticolazione

Se sottoposti all'azione del calore, non fondono ma con progressivo aumento di T si decompongono

Vengono formati in due stadi: pre-polimero e cura

Il materiale finale è rigido e non si ammorbidisce all'aumento della temperatura

Hanno elevata viscosità -> caratteristiche di alta resistenza meccanica con bassi allungamenti, insolubilità e infusibilità

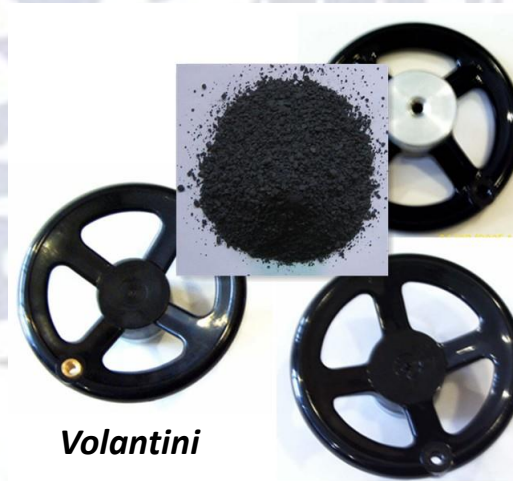
# Resine fenoliche

Le più resistenti, frattura fragile, buone proprietà dielettriche,  $T_{\max}$  utilizzo = 150 °C

Prese elettriche, interruttori elettrici;  
laminati con carta; isolamento in alto  
voltaggio; laminati con tessuti; ruote  
dentate

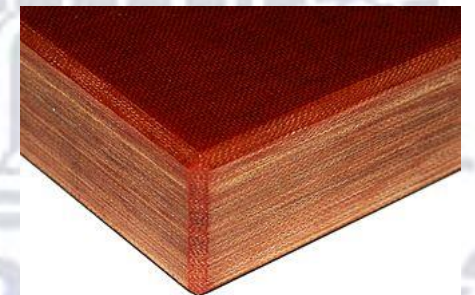


wiseGEEK

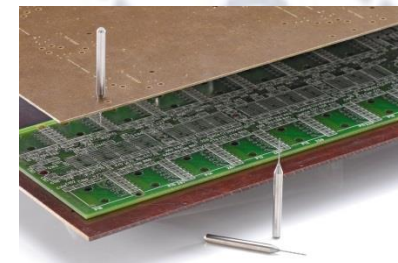
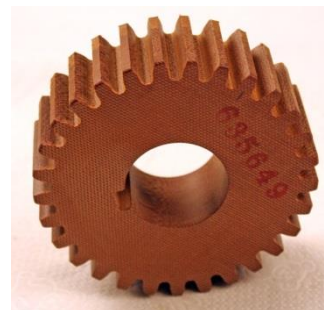


*Volantini*

*Composito con fibre di cotone*



*Ruote dentate*



*Supporti per circuiti*



*Freni*



*Lame da taglio*



# Urea formaldeide

Basso costo, dure, resistenti all'abrasione, buona res chimica, alta resistenza alla correnti superficiali (perdite),  $T_{\max}$  utilizzo = 70 °C

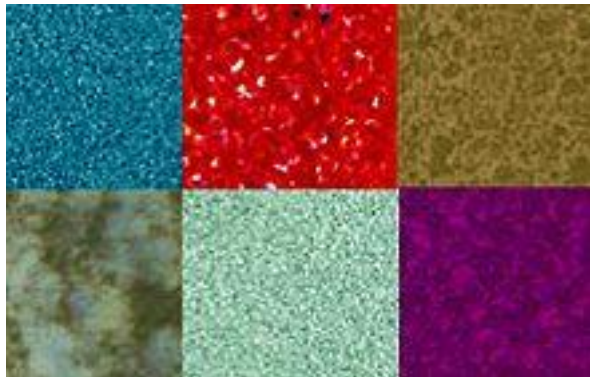
*Bottoni, elettrodomestici, coperchi colorati di sanitari*



# Melanina-formaldeide

Più dura di UF, migliore resistenza al calore e al colore, laminati rinforzati vetro  
resiste a  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$

*Stoviglieria e articoli da picnic*



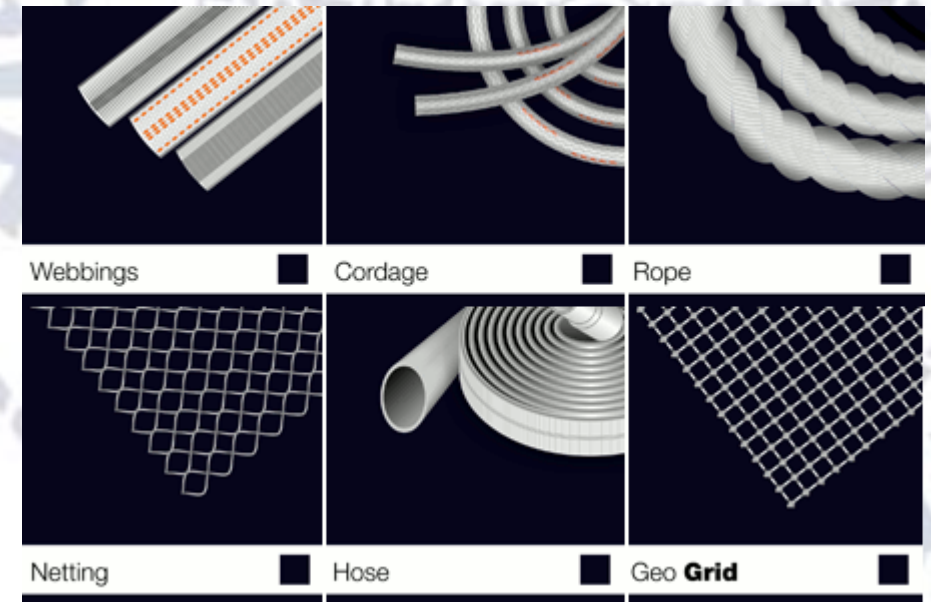
*Laminati di formica (for mica )*



# Poliesteri

Buone proprietà dielettriche, buona resistenza chimica e agli UV; di solito rinforzati in fibra di vetro: resistenza e rigidità 2-10 volte maggiore di termoplastici

*Isolamenti solai e nelle costruzioni, corpi di automobili, scafi, impianti chimici*



# Epossidiche

Tenaci, resistenti agli alcali,  $T_{\max}$  utilizzo = 210 – 370 °C

- *rivestimenti di componenti elettronici, adesivi;*
- *rinforzata vetro: impianti chimici;*
- *con alta carica: stampi per metalli e plastiche;*
- *compositi*

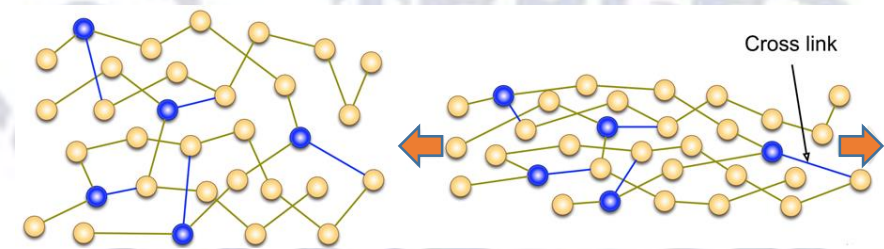
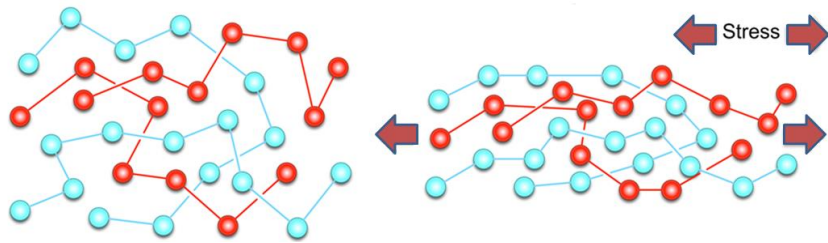


# Elastomeri

Polimeri gommosi: sottoposti a sforzo subiscono un allungamento da 1 a 10 volte ritornano in tempo brevissimo allo stato iniziale appena cessato lo sforzo con minima deformazione e con restituzione completa dell'energia assorbita.

Sotto trazione massima hanno elevato carico a rottura, carico che diminuisce al crescere della T.

- Termoplastici amorfi con una  $T_g$  ben al di sotto della temperatura ambiente (TPE)
- Termoindurenti con una bassa densità di reticolazione



# Gomma naturale (cis-poliisoprene)

Buona resistenza a fatica, elevata resistenza anche se non rinforzato, durezza variabile con la quantità e il tipo di rinforzi-cariche, buona flessibilità a bassa temperatura.

*Pneumatici, montanti antivibrazione, parabordi nautici*



# SBR (gomma stirene-butadiene, copolimero)

Se mescolata con cariche di rinforzo ha comportamento analogo alla gomma naturale, ma migliore resistenza all'abrasione e grande resistenza a fatica

*Pneumatici per camion e corriere*



*Guarnizioni e sigillanti*



*Ruote per aeromobili*

# NBR (gomma acrilonitrile-butadiene, copolimero)

Aumento del contenuto di acrilonitrile aumenta la resistenza agli oli a spesa della resilienza e flessibilità a bassa temperatura

*o-ring, guarnizioni per olii*

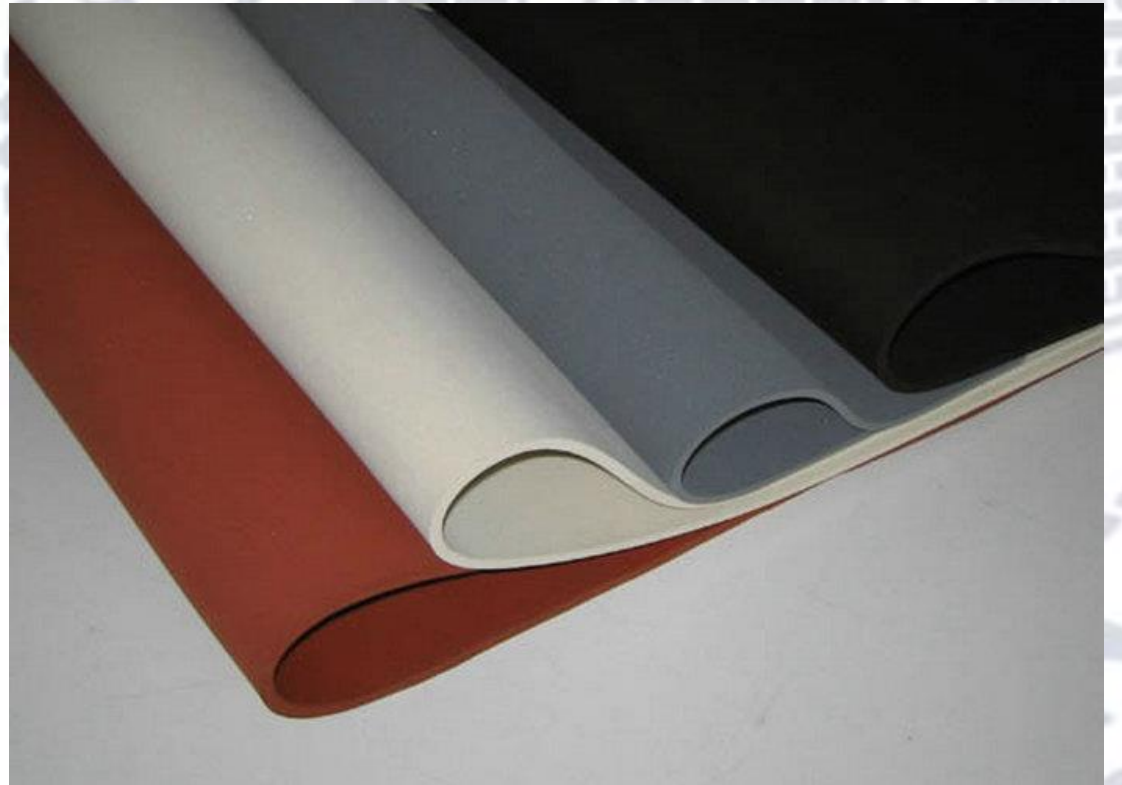




# Gomma butilica (isobutilene-isoprene, copolimero)

Buona resistenza chimica, a ozono, a degrado ambientale e al calore, molto bassa permeabilità ai gas, alto potere antivibratorio a  $T_{amb}$ .

*Rivestimenti interni di tubi e camicie per pneumatici tubeless*



# Gomma butadiene (polibutadiene)

Piccola isteresi, buona flessibilità a bassa T, buona resistenza all'abrasione, scarsa resistenza al taglio

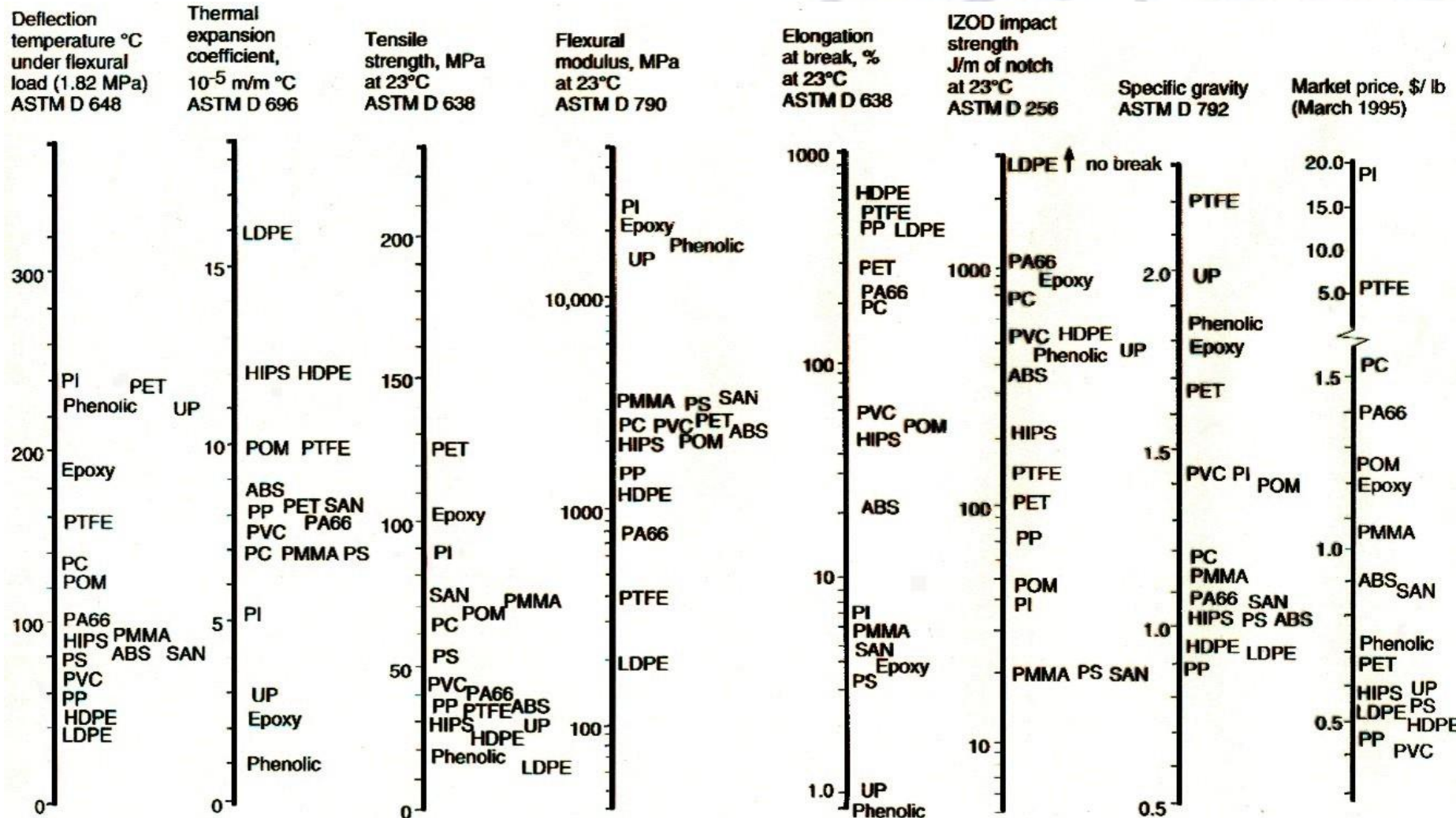
*Pneumatici (in miscela [blend] con SBR e gomma naturale)*



# Proprietà

- tutti sono dei buoni isolanti elettrici → **proprietà elettriche**
- carico di rottura meccanico  $\sim 1/10$  dei metalli
- bassa resistenza al calore  $\Rightarrow$  utilizzo a  $T < 100^\circ\text{C}$ , per conservare le caratteristiche geometriche e meccaniche
- → **proprietà termiche** → **proprietà meccaniche**
- I **termoplastici** presentano un coefficiente di dilatazione termica molto elevato per cui hanno instabilità dimensionale al variare della T
- I **termoindurenti** sottoposti all'azione del calore, non fondono ma con progressivo aumento di T si decompongono
- Alta resistenza meccanica con bassi allungamenti, insolubilità e infusibilità
- Additivi: sostanze atte a impartire resistenza contro gli agenti esterni, per modificazioni strutturali, colorazione, ecc. → **miscelazione /additivi**

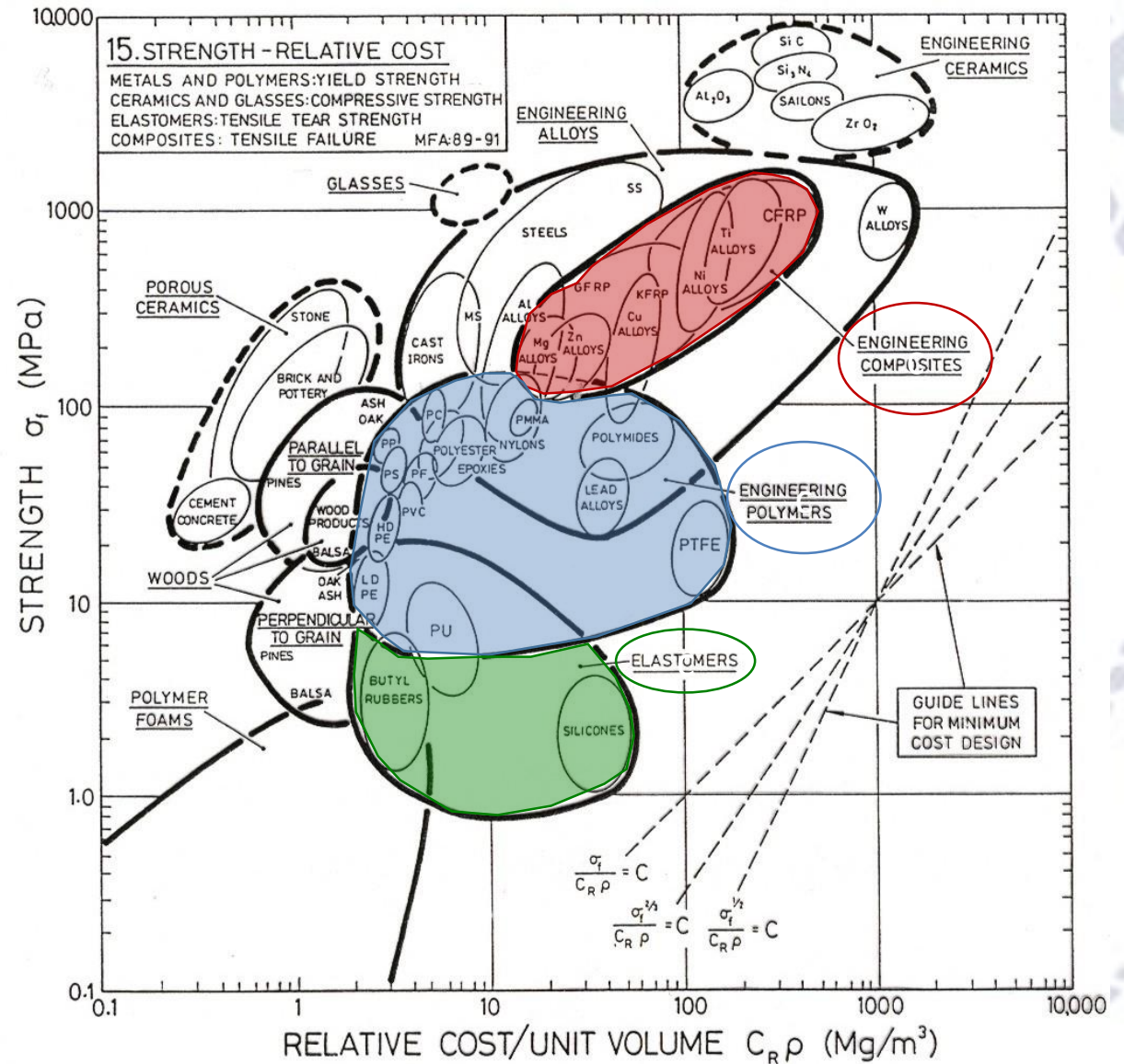
# Proprietà a breve termine



# Progettazione

Ai fini della progettazione, solitamente, serve considerare più di una proprietà (ovvero si devono definire quali sono i criteri di scelta).

Utilizziamo quelle che sono conosciute come carte di Ashby.



# Proprietà

Attenzione però ai dati: per i polimeri la risposta all'applicazione di un carico varia con il tempo.

I polimeri infatti hanno un comportamento intermedio tra il solido elastico ed il fluido viscoso.

Quindi, a seconda della velocità con cui vengono deformate le sue molecole, avremo un comportamento visco-elastico.

# Polimeri e Temperatura

Quali sono le trasformazioni che possono avvenire a seguito di una variazione di temperatura?

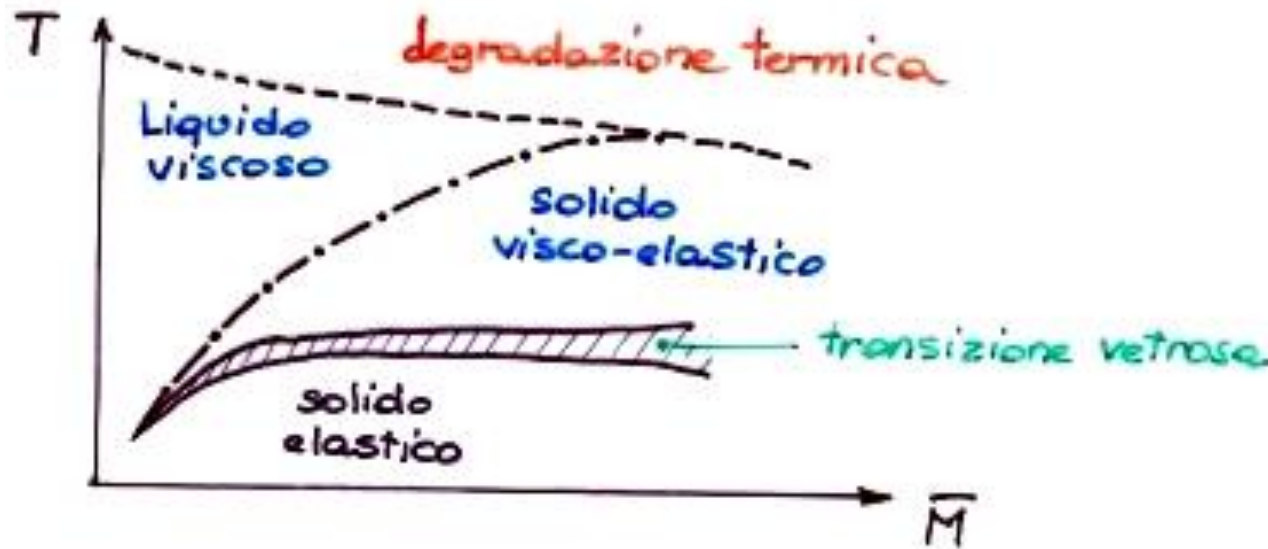
Dipende dal polimero:

- Termoplastico -> Amorfo-Cristallino
- Elastomero
- Termoindurente

E dipende da M, additivi, ...

# Temperatura e termoplastici

Le catene singole, unite dai legami di VdW, si possono muovere (dipende da  $E_k$  e quindi da  $T$ )



Se  $M$  è basso, liquido viscoso sino a  $T_{\text{degrad.}}$

Se  $M$  è alto, solido viscoelastico sino a  $T_{\text{degrad.}}$

Per  $M$  intermedio Esistono delle transizioni di fase:

- Per amorfì e semicristallini: transizione vetrosa (del 2° ordine)  $T_g$
- Per semicristallini: fusione/cristallizzazione (transizione del 1° ordine)  $T_m$
- ... e poi degradazione a  $T_{\text{degrad.}}$



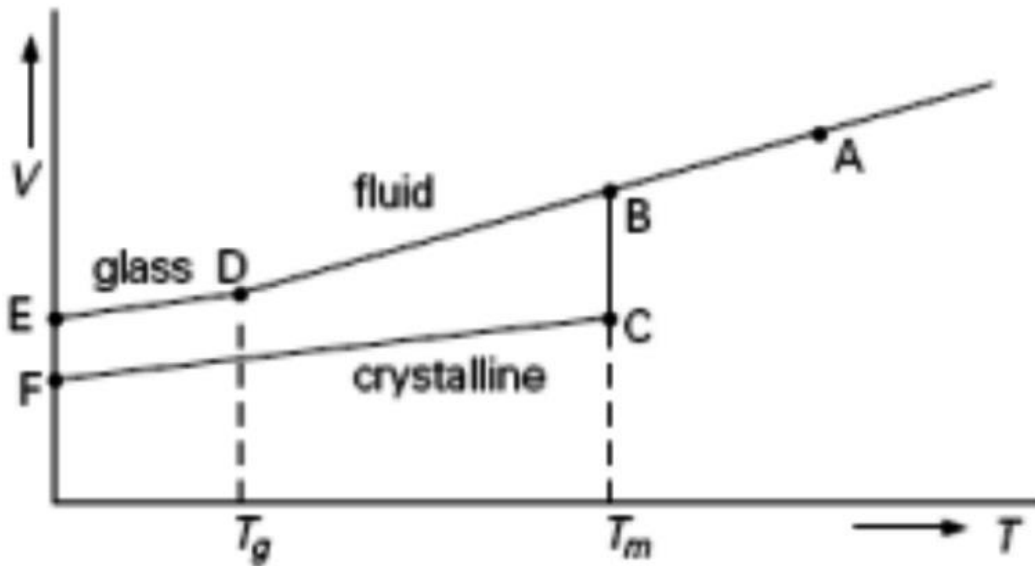
# Temperatura di transizione vetrosa

Si definisce la temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  la temperatura sotto la quale non sono permessi moti relativi tra le catene

**La  $T_g$  è forse il parametro più importante che bisogna conoscere prima di poter decidere un'applicazione per un polimero non cristallino**

**Eisenberg, «Physical properties of polymers», Am.Chem.Soc. 1984**

# Transizione vetro-gomma



Il Vetro è un liquido sotto raffreddato

Polimeri amorfi e non cristallizzabili si comportano come il vetro

Da fuso, in raffreddamento  $A \rightarrow D-E$

Da solido, in riscaldamento  $E \rightarrow D-A$

Polimeri amorfi: sopra  $T_g$  non si osserva subito uno stato liquido, ma si passa per uno stato gommoso, che gradualmente passa a liquido viscoso

**$T_g$  = temperatura di transizione vetro-gomma**

# $T_g$ e $T_m$

$T < T_g$  tutti i segmenti delle catene sono immobilizzati

$T > T_g$  le catene muovono brevi settori della propria catena (40-50 atomi) con moti di breve raggio

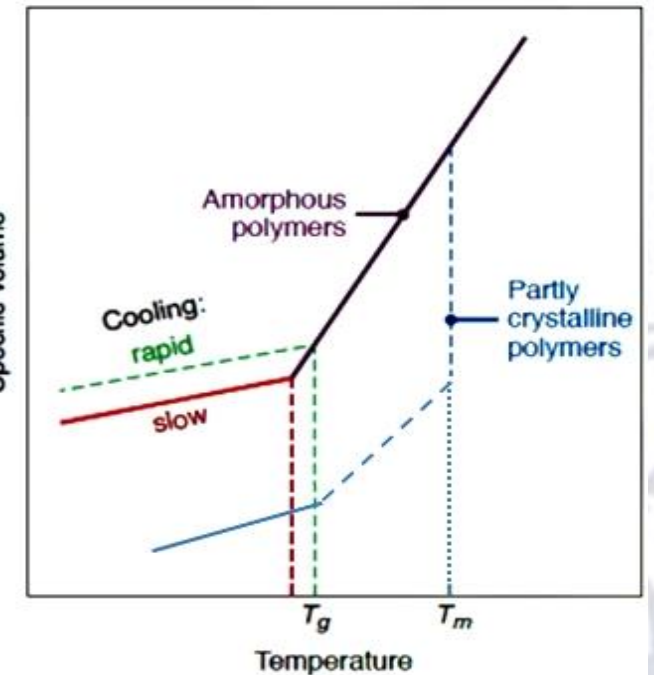
Termoplastici amorfi hanno una  $T_g$

Termoplastici semicristallini:

esiste un certo ordine tra le catene, legate da legami VdW o H

Si definisce **Temperatura di fusione ( $T_m$ )** quella alla quale si rompe l'ordine cristallino

**I termoplastici semicristallini hanno sia  $T_g$  che  $T_m$**



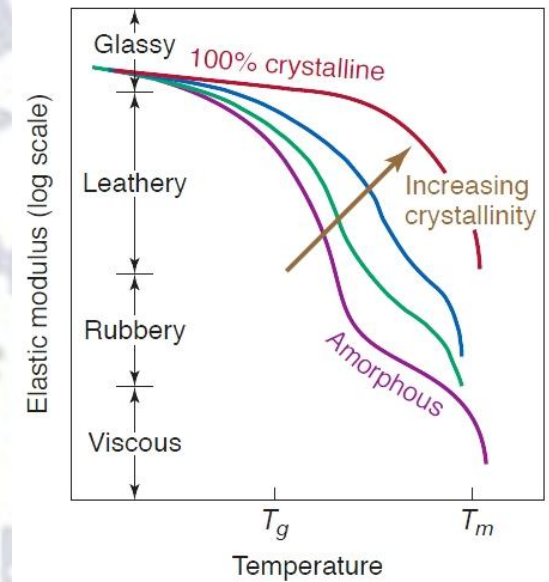
# $T_g$ e $T_m$

A  $T_m$  si formano (raffreddando) o fondono (scaldando) i domini cristallini

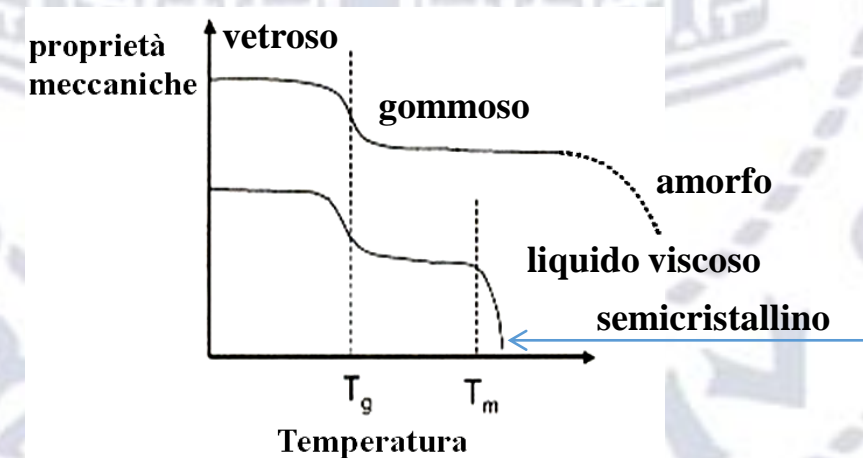
Attorno a  $T_g$  i domini amorfi passano da uno stato gommoso (elastomerico, sopra  $T_g$ ) a uno vetroso (fragile, sotto  $T_g$ )

Sollecitando meccanicamente un polimero sopra  $T_g$  l'energia viene assorbita per alimentare i *moti traslazionali di segmenti limitati* di catena (40-50 atomi) e i *moti rotazionali* attorno ai legami covalenti ;

sotto  $T_g$  ciò non accade e si ha in genere **rottura fragile**



Andamento delle proprietà meccaniche con  $T$



# Andamento delle prop mecc con T

## 1 stato vetroso

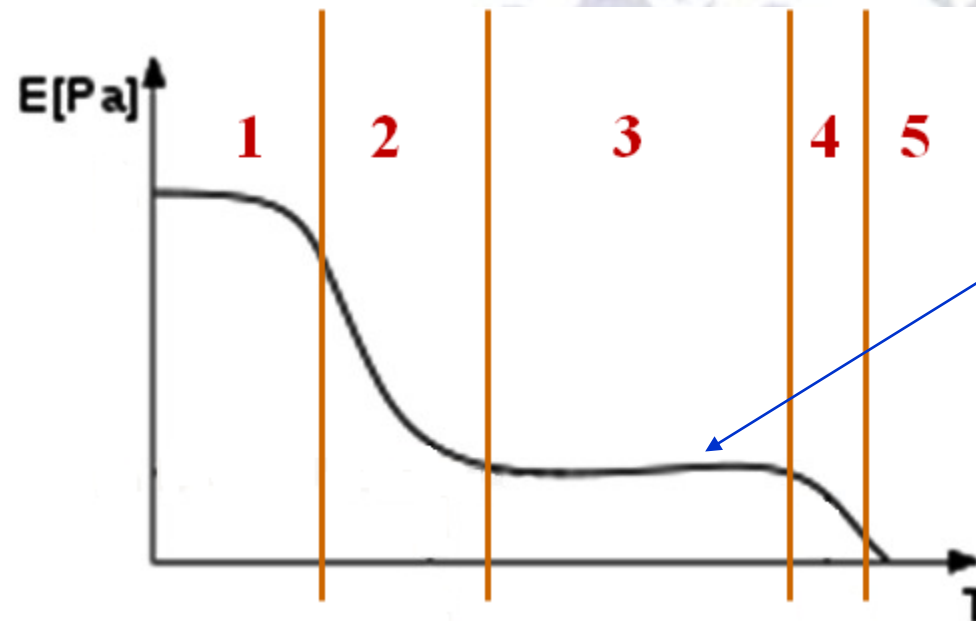
- molecole congelate
- moti vibrazionali e rotazionali
- duro e fragile

## 2 transizione vetrosa

- $DT = 25-30^\circ\text{C}$
- $\uparrow$  moti vibrazionali e rotazionali
- gommoso tenero resiliente ma cedevole

## 3 plateau gommoso

- variazione di conformazione
- $\uparrow\uparrow$  moti vibrazionali e rotazionali
- $\uparrow$  moti traslazionali – no spostamento relativo coordinato
- $DT_3$  dipende da  $M_n$



*la lunghezza del plateau gommoso dipende dalla lunghezza delle catene*

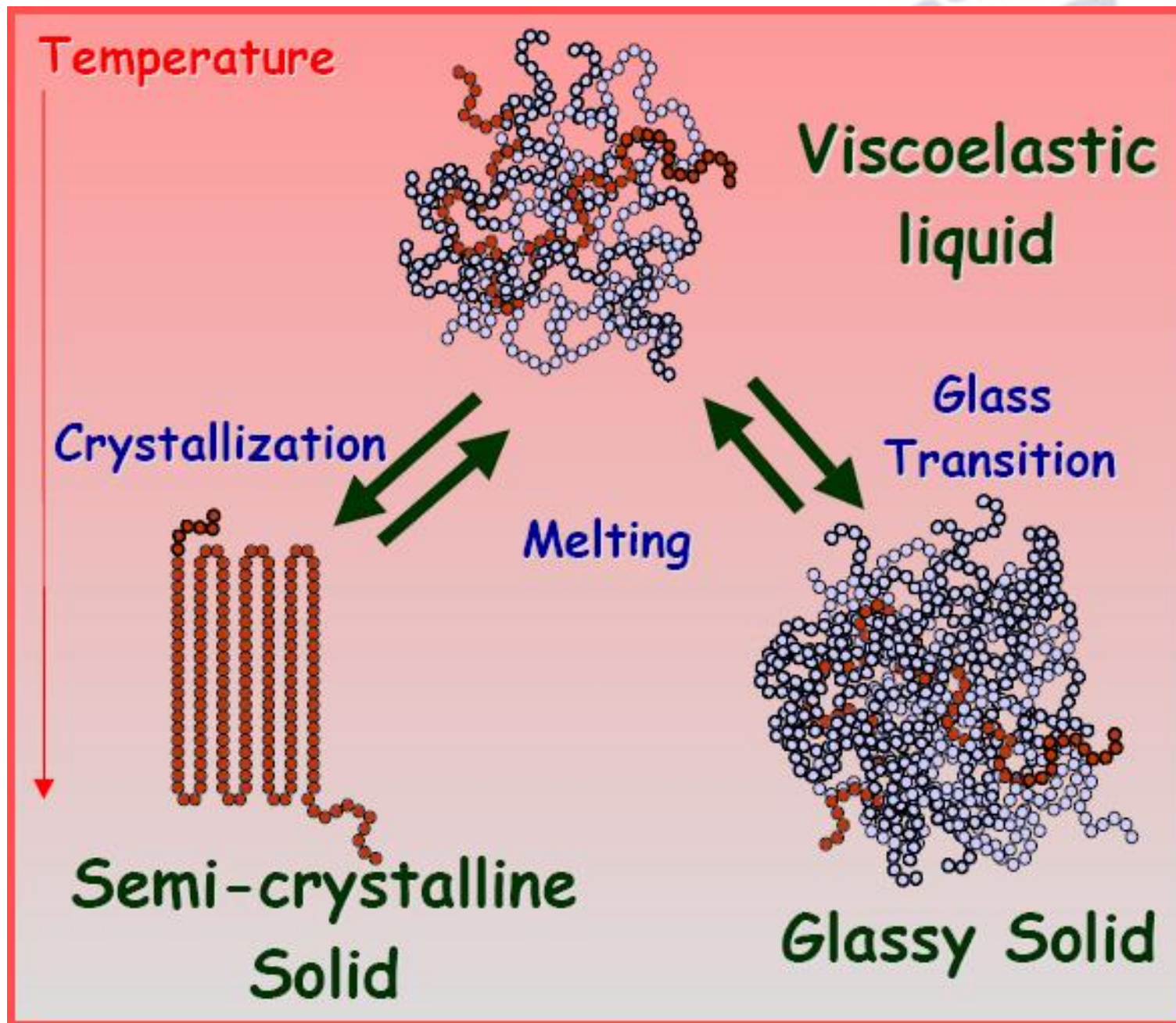
## 4 scorrimento gommoso

- moti traslazionali coordinati – scorrimento tra molecole

## 5 flusso viscoso

- catene libere di muoversi
- liquido con componente elastica

**estrusione // iniezione**



# Fattori che influenzano la $T_g$

**Competizione tra:**

- **agitazione termica**

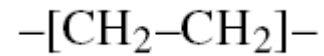
- **forze attrattive tra catene**

dipende dalla libertà che ha la catena di variare la conformazione, ovvero dalla rigidità/flessibilità della catena

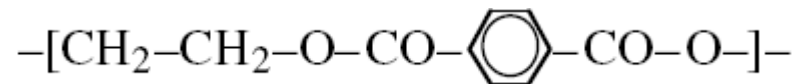
La flessibilità diminuisce al diminuire del numero di conformazioni possibili, e ciò può essere causato da:

- rigidezza della catena principale
- presenza di grossi gruppi laterali
- presenza di reticolazioni

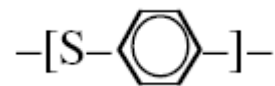
# Rigidezza delle catene



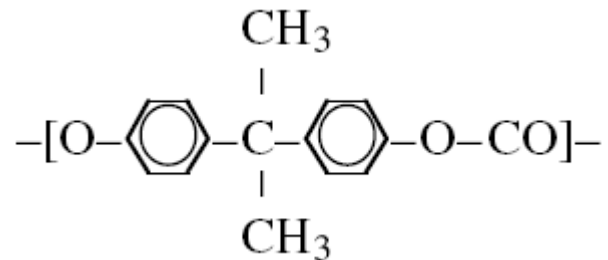
**PE, polietilene,  $T_g = -120^\circ\text{C}$**



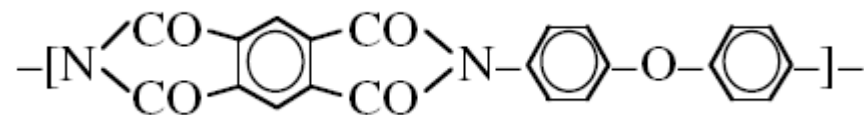
**PET, polietilenetereftalato,  $T_g = 70^\circ\text{C}$**



**PPS, polifenilsolfuro,  $T_g = 85^\circ\text{C}$**



**PC, policarbonato,  $T_g = 150^\circ\text{C}$**

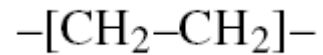


**PI, poliimide,  $T_g > 400^\circ\text{C}$**

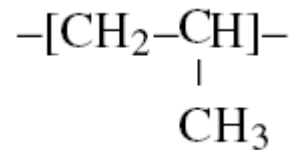
**Non fusibile, decompone a  $520^\circ\text{C}$**



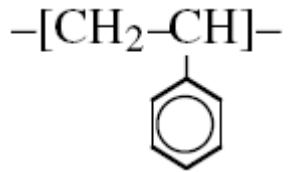
# Effetto dei gruppi laterali



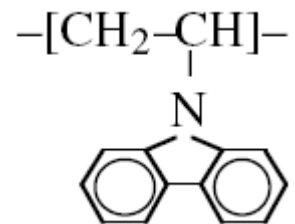
**PE, polietilene,  $T_g = -120^\circ\text{C}$**



**PP, polipropilene,  $T_g = -15^\circ\text{C}$**



**PS, polystyrene,  $T_g = 100^\circ\text{C}$**



**PVK, polivinilcarbazolo,  $T_g = 210^\circ\text{C}$**

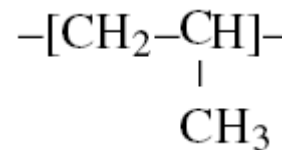
L'aumento delle dimensioni dei gruppi laterali causa una diminuzione della flessibilità della catena ed un aumento di  $T_g$

# Effetto delle interazioni tra catene

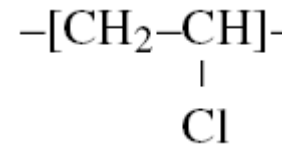


X	Momento di dipolo
-CH <sub>3</sub>	0
-O-CH <sub>3</sub>	1,2
-NH <sub>2</sub>	1,2
-OH	1,69
-COOH	1,73
-COOCH <sub>3</sub>	1,76
-Cl	2,05
-COCH <sub>3</sub>	2,78
-NO <sub>2</sub>	3,68
-CN	4,0

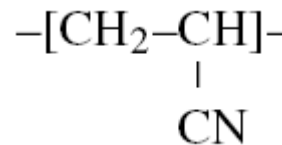
Tra le catene esistono interazioni più deboli (dipolo, dipolo indotto, di dispersione, legami a idrogeno...) dei legami primari nelle catene.



**PP, polipropilene,  $T_g = -15^\circ\text{C}$**



**PVC, polivinilcloruro,  $T_g = 90^\circ\text{C}$**



**PAN, poliacrilonitrile,  $T_g = 120^\circ\text{C}$**

dipolo

0

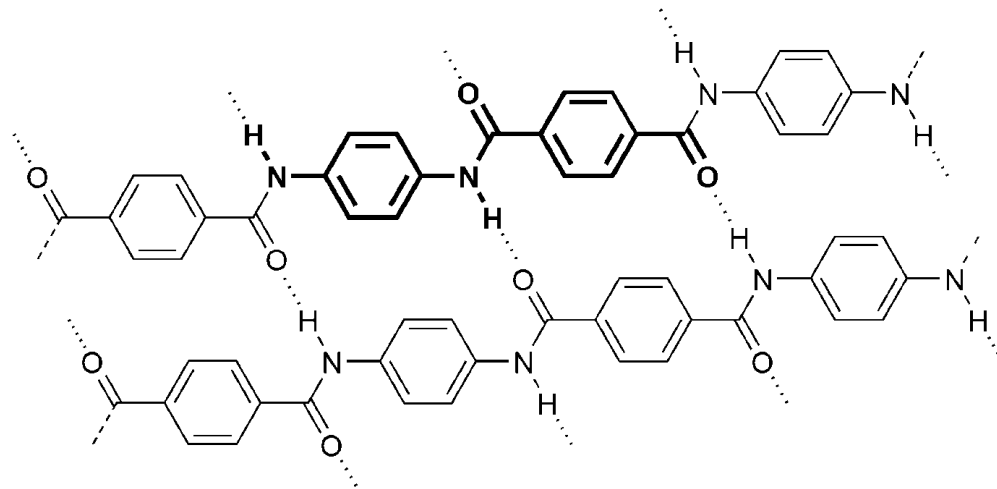
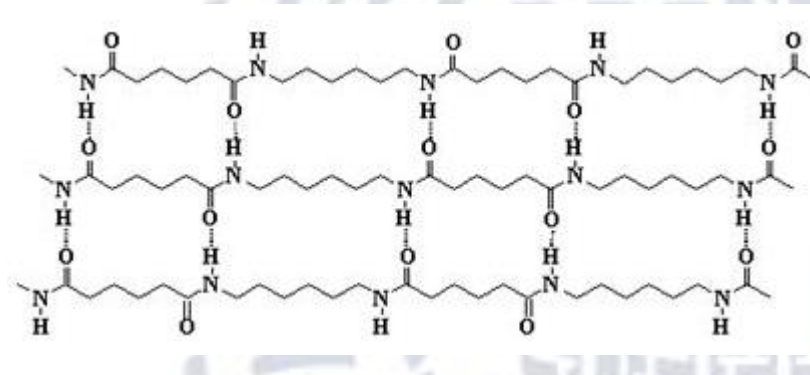
2,05

4

# Interazioni tra le catene: legami H

Si creano tra specifici gruppi, sono fortemente direzionali

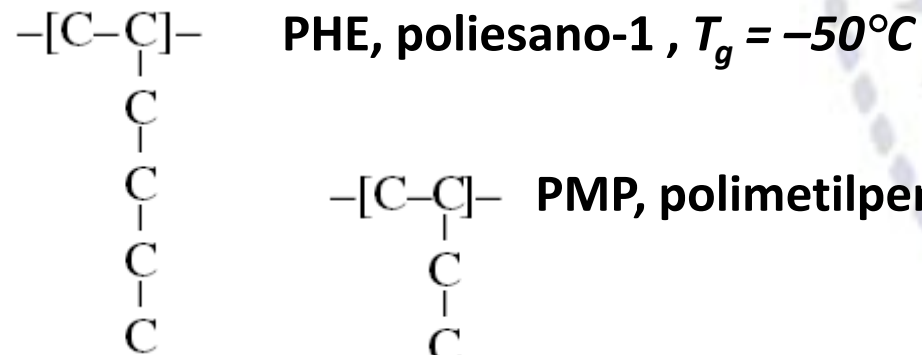
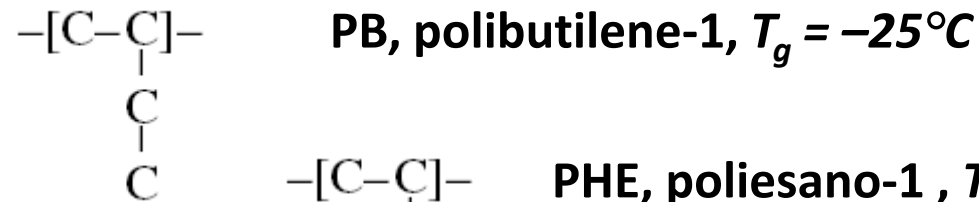
nylon 6,6  
PA6,6  $T_g = 50^\circ\text{C}$



Kevlar  
aramide  $T_g = >230^\circ\text{C}$

# Effetto della lunghezza delle ramificazioni

Le interazioni diminuiscono all'aumentare della lunghezza delle ramificazioni



*PMP, il gruppo laterale ha maggior compattezza che non in PHE,  $\Rightarrow$   $<$  conformazione e quindi  $> T_g$*

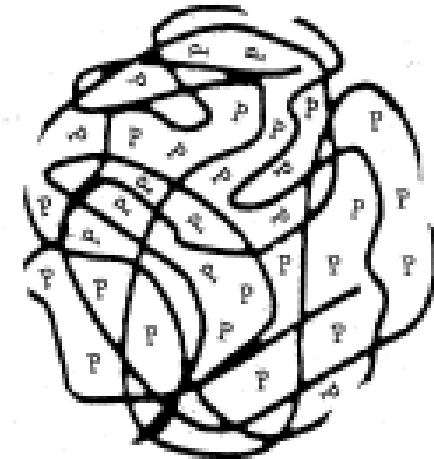
# Interazioni tra catene

L'aumento della distanza tra catene e la schermatura delle interazioni giocano un ruolo molto importante nella plasticizzazione, ad es. PVC.

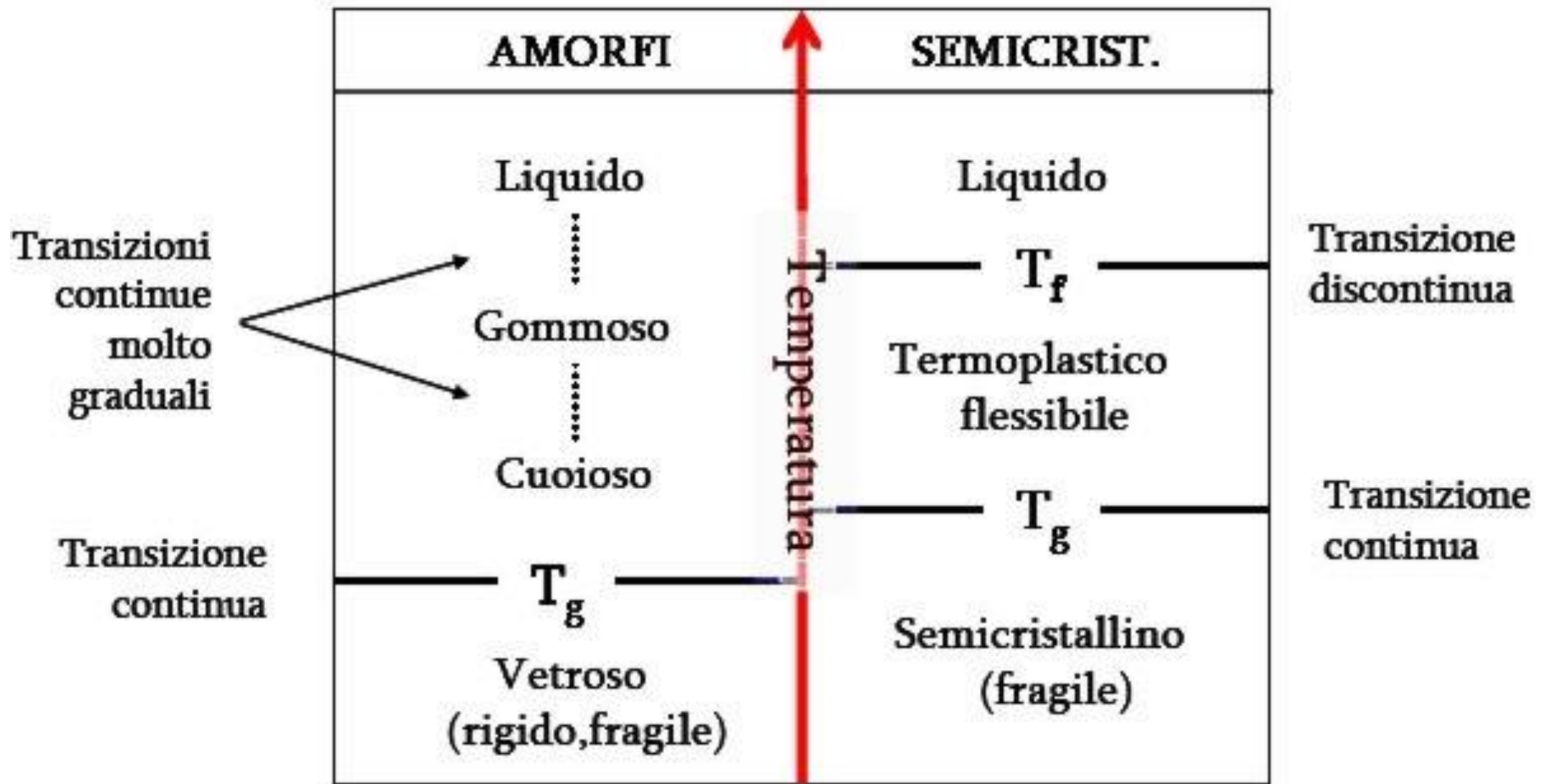
PVC non plasticizzato (u-PVC)

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

PVC + 30% dioctylphthalate (DOP)  $T_g = 0\text{ }^\circ\text{C}$



I plastificanti (o plasticizzanti) sono sostanze a basso M che si insinuano tra le catene diminuendo le interazioni tra di esse, vengono aggiunti per abbassare la  $T_g$  e rendere il polimero più flessibile e lavorabile



# Effetto delle reticolazioni

Si definisce: densità di reticolazione =  $n^\circ$  unità connesse /  $n^\circ$  unità totali

Le reticolazioni limitano la mobilità delle catene e quindi aumentano  $T_g$

Se la densità di reticolazione è **bassa** non si riesce a notare l'effetto su  $T_g$ ;

p.es gomma vulcanizzata con S

il limite di rilevazione di un aumento di  $T_g$  è con 1-2% S

Maggiori densità di reticolazione hanno effetti significativi:

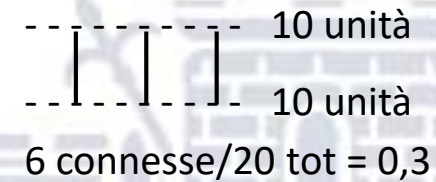
resina poliestere insatura reticolata: aumento di  $T_g$

di  $21^\circ$  se il numero di atomi tra due connessioni = 50 (bassa densità)

( $4/100 = 0,04$ )

di  $93^\circ$  se il numero di atomi tra due connessioni = 24 (alta densità) ( $4/48$

= 0,08)



densità **bassa** per la gomma vulcanizzata (0,01 – 0,02)

densità **molto alta** per i termoindurenti

Nei termoplastici reticolati la densità di interconnessioni ha grande effetto e viene utilizzata per ampliare il campo di utilizzo (maggiori  $T_g$ !!!)

**Per altissima densità di reticolazione la  $T_g$  non esiste!!!**

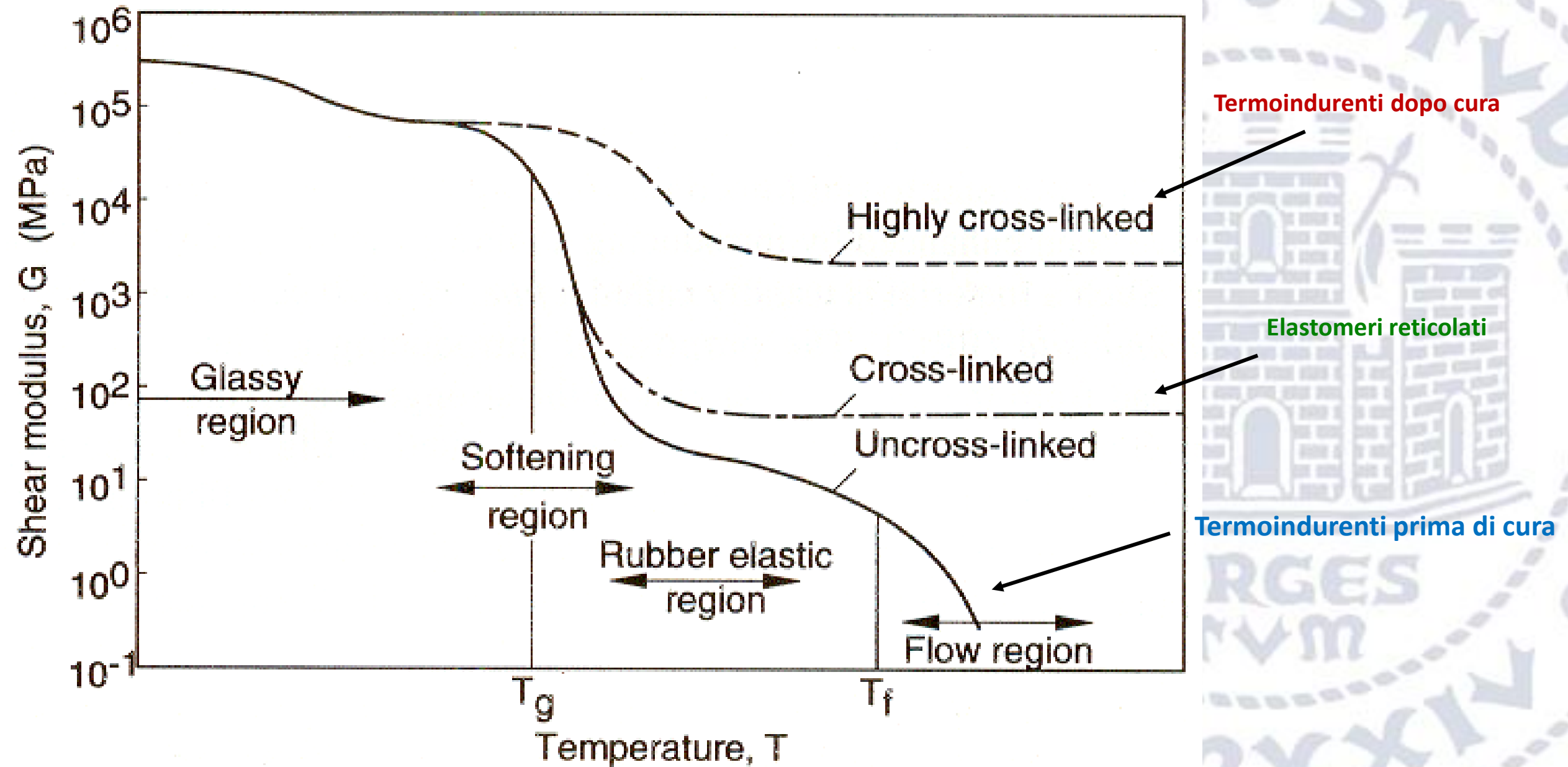
# Termoindurenti ed elastomeri

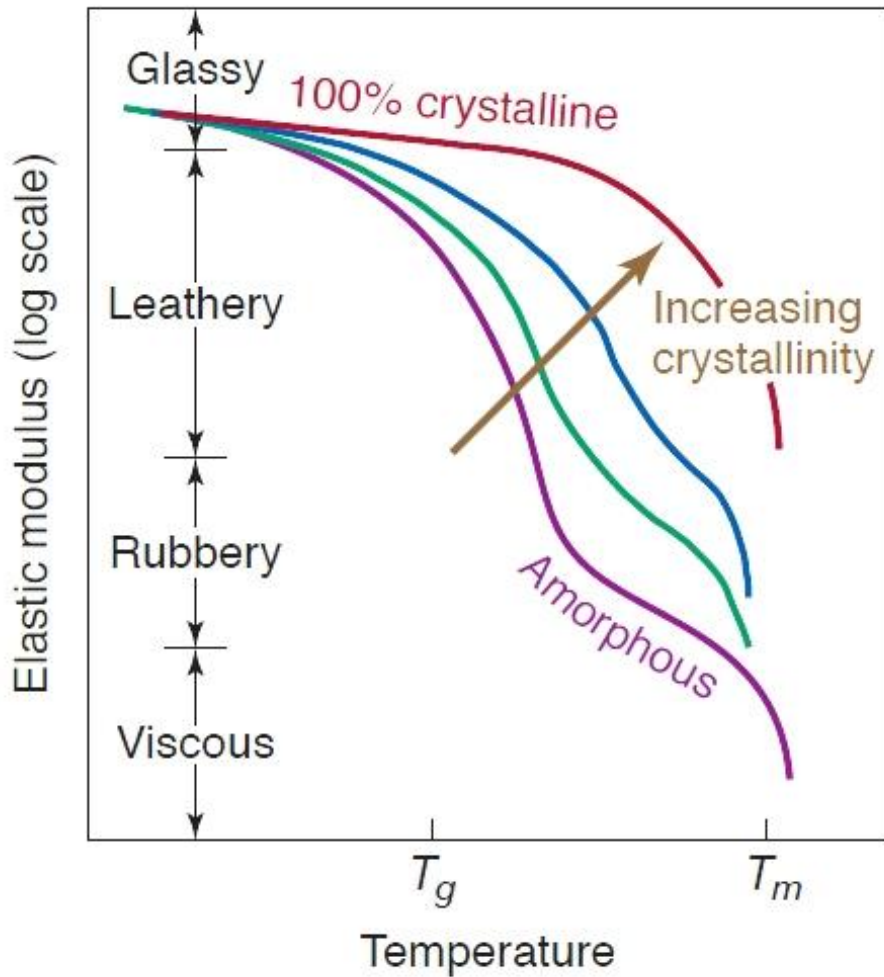
Il processo di solidificazione (reticolazione) avviene con la reazione esotermica di CURA (*curing*). Si tratta di un processo irreversibile che porta ad una struttura di molecole più o meno interconnesse (*cross-linked*)

Un polimero completamente reticolato

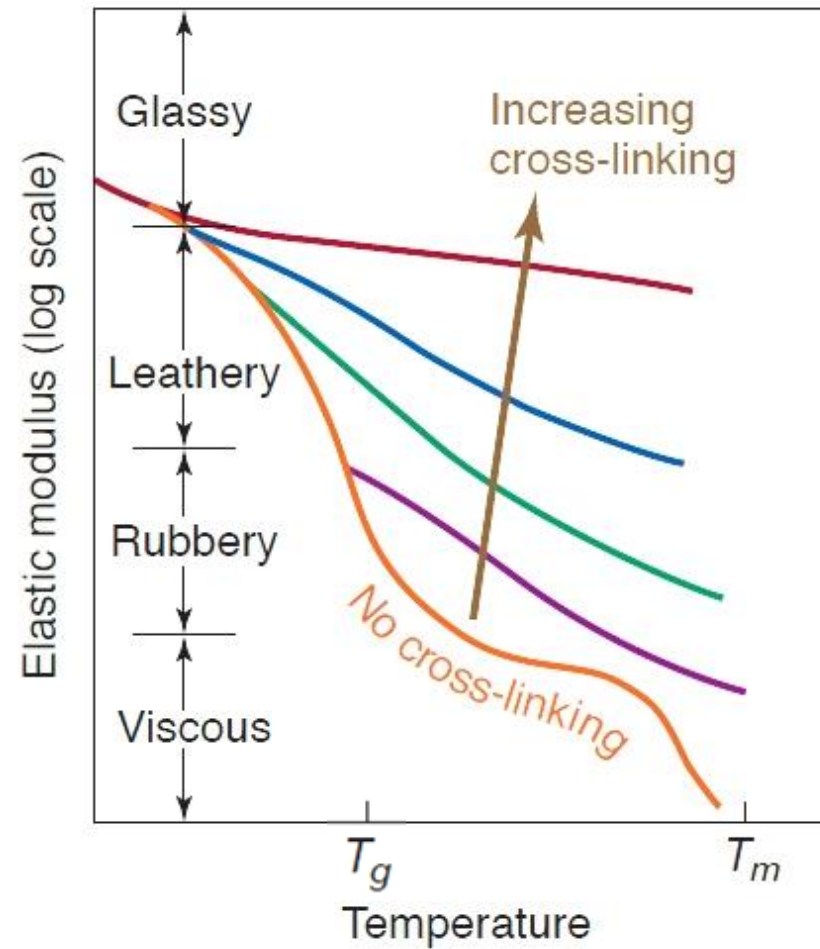
- Non reagisce al calore come i termoplastici
- In qualche caso può rammollire debolmente
- Ad alta T degrada
- Si comporta come un materiale elastico
- Rottura fragile con allungamento alla rottura di 1-3%







**Termoplastici** - comportamento in funzione del grado di cristallinità



**Termoindurenti** – comportamento in funzione del grado di reticolazione

# Processo di cura

Si può dividere in tre categorie:

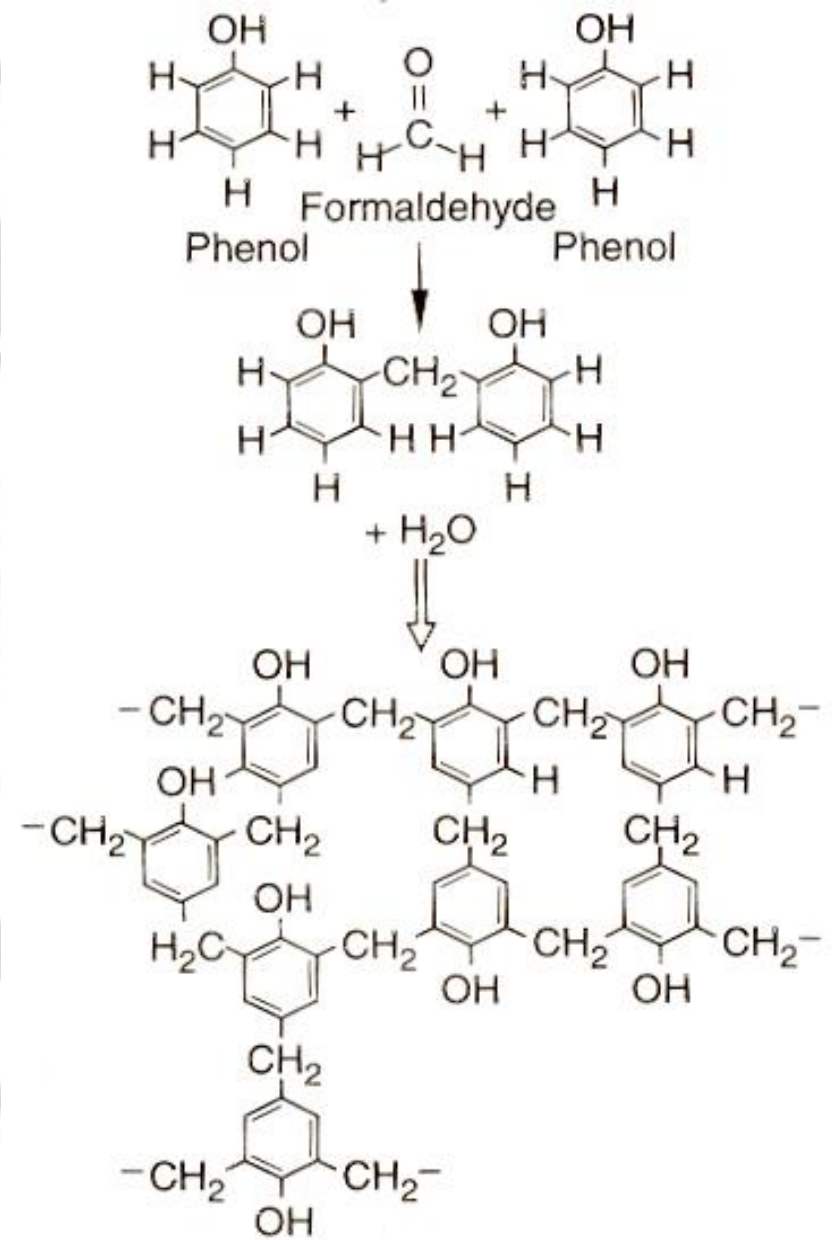
1. Attivato dal calore
2. Attivato da mix
3. Attivato da adsorbimento di umidità o radiazioni

In ogni caso la reazione di reticolazione è accelerata dal calore prodotto!

# Processo di cura

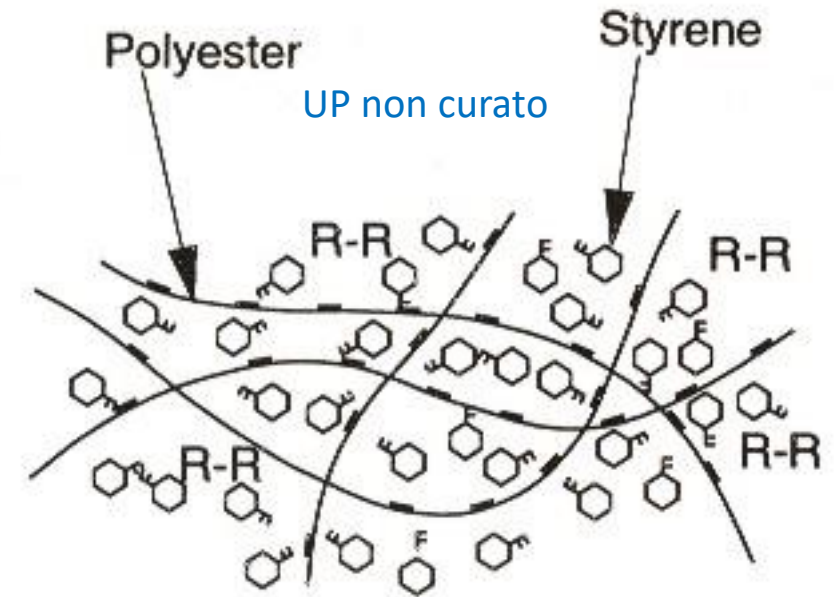
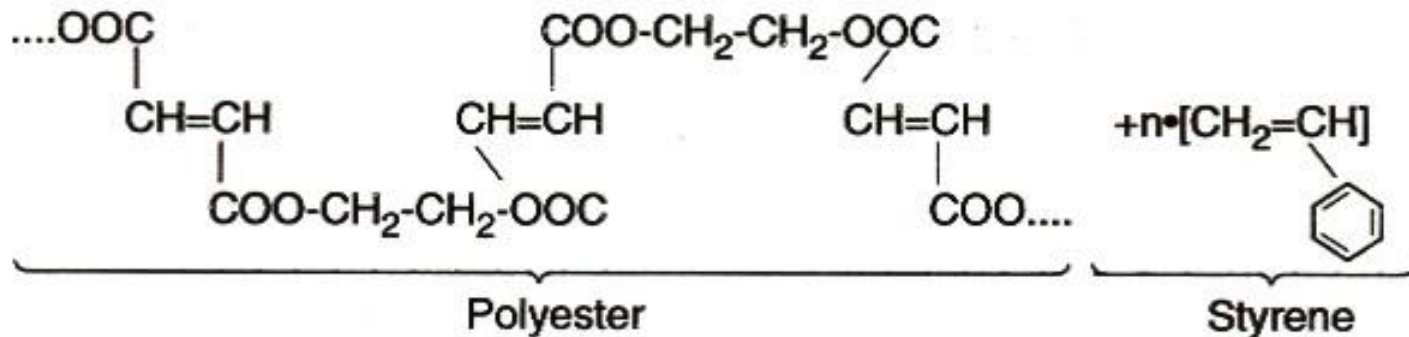
Le reazioni possono essere:

- Polimerizzazione per condensazione
  - (resina fenolo-formaldeide)

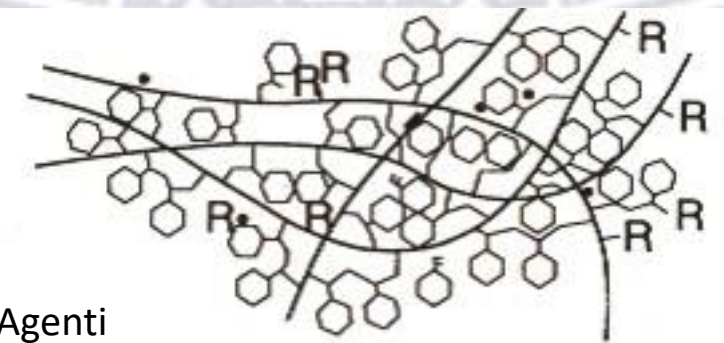


# Processo di cura

- Polimerizzazione per condensazione
  - Copolimerizzazione di poliesteri insaturi (UP) con stirene (reazione a radicali liberi)



UP dopo cura



Agenti reticolanti:  
C=C e/o R-R

# Processo di cura

- Polimerizzazione per addizione
  - Poliuretani e resine epossidiche
- Cinetica di cura: si può utilizzare il calore generato durante la cura per seguire il grado di conversione nel tempo

$$C^* = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

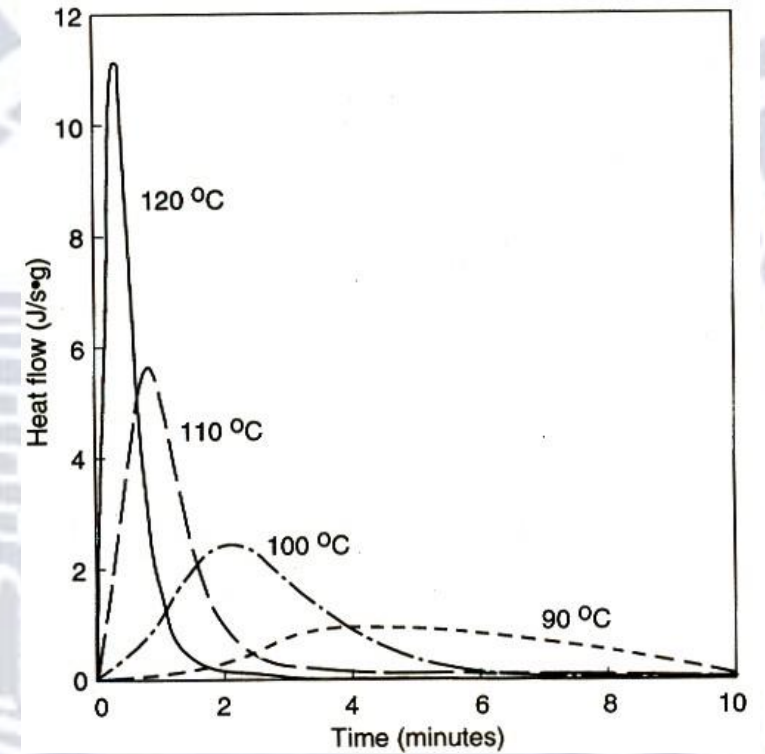
$C_0$ : concentrazione iniziale di uno dei 2 gruppi

$C$ : concentrazione del polimero reticolato al tempo  $t$

$$C^* = \frac{Q}{Q_T}$$

$Q$ : calore rilasciato nel tempo  $t$

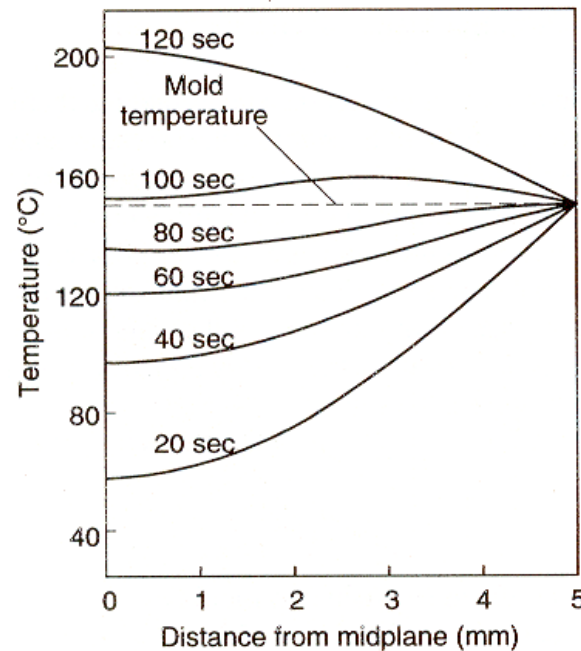
$Q_T$ : calore rilasciato totale



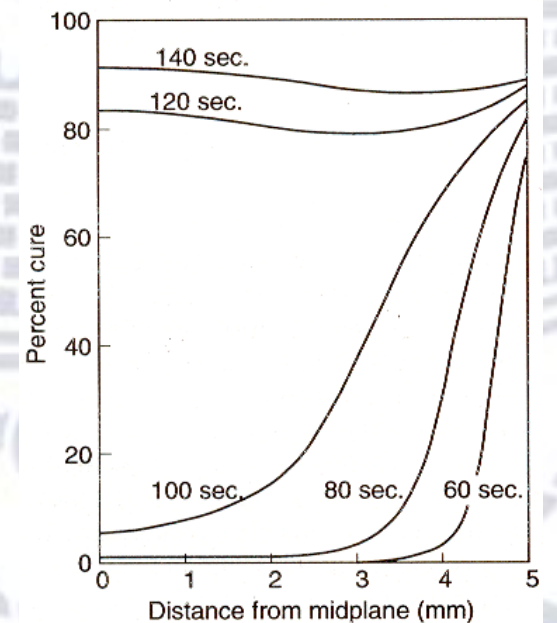
# Processo di cura

Il trasferimento di calore è il problema, soprattutto se le sezioni sono grosse!

Caso semplice di lastra prodotta per stampaggio (sheet molding compound – SMC) di resina poliestere con 40,7%wt  $\text{CaCO}_3$  e 30%wt di fibre di vetro



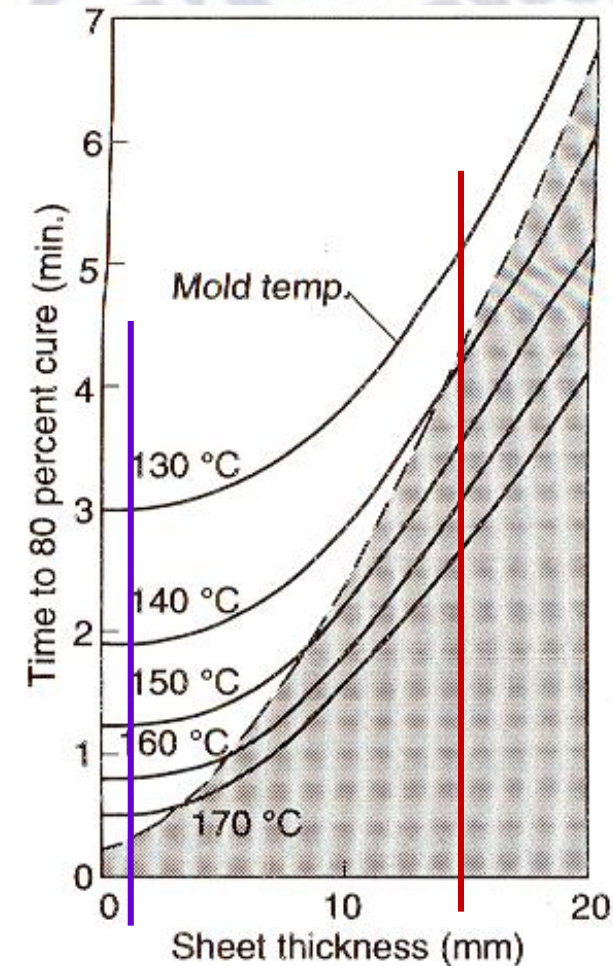
SMC di 10mm -profilo termico



SMC di 10mm –andamento cura

# Processo di cura

Per il trasferimento di calore è molto importante la T dello stampo!



Foglio di spessore 1 mm

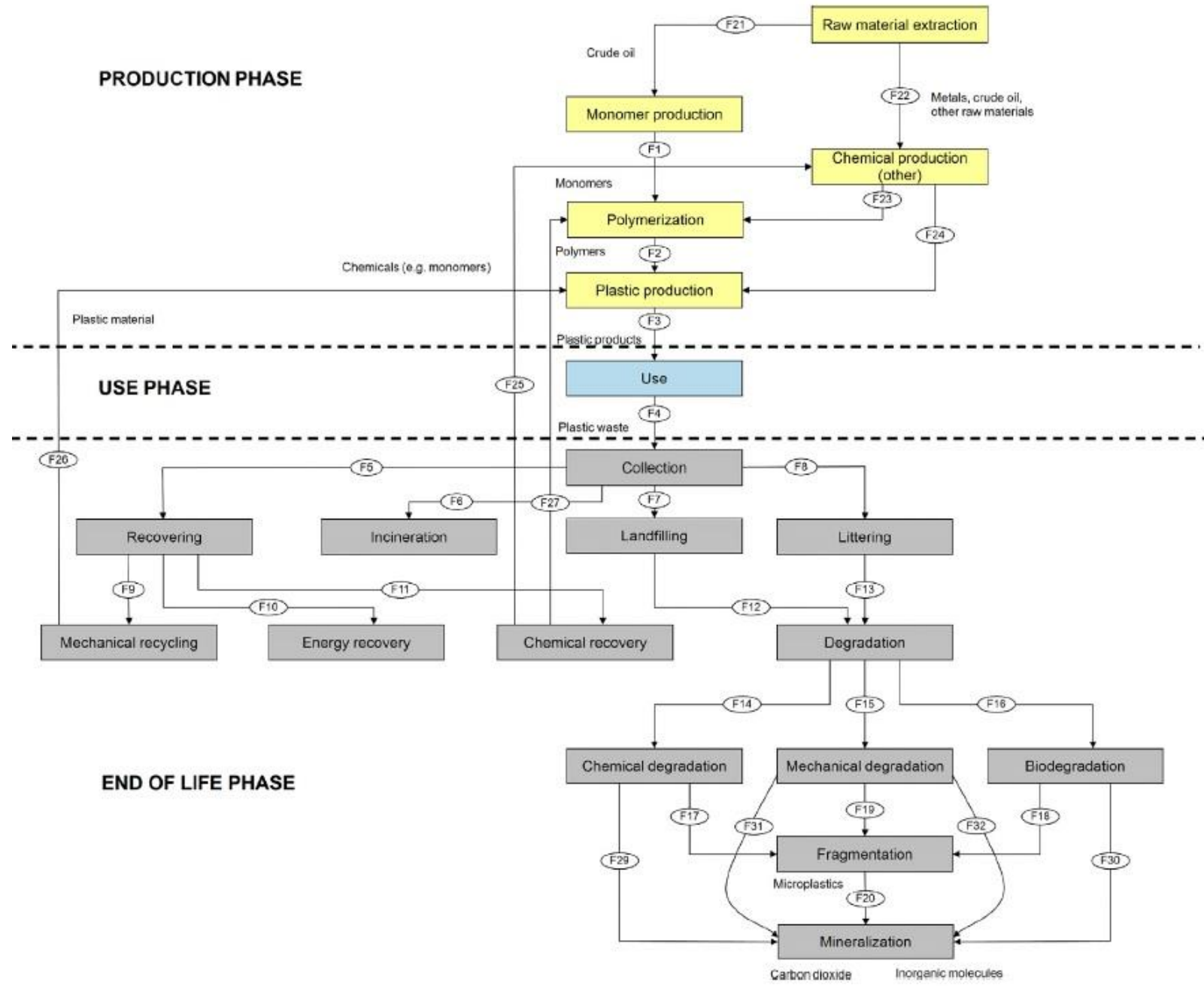
Foglio di spessore 15 mm

Cure times versus plate thickness for various mold temperatures. Shaded region represents the conditions at which thermal degradation may occur.



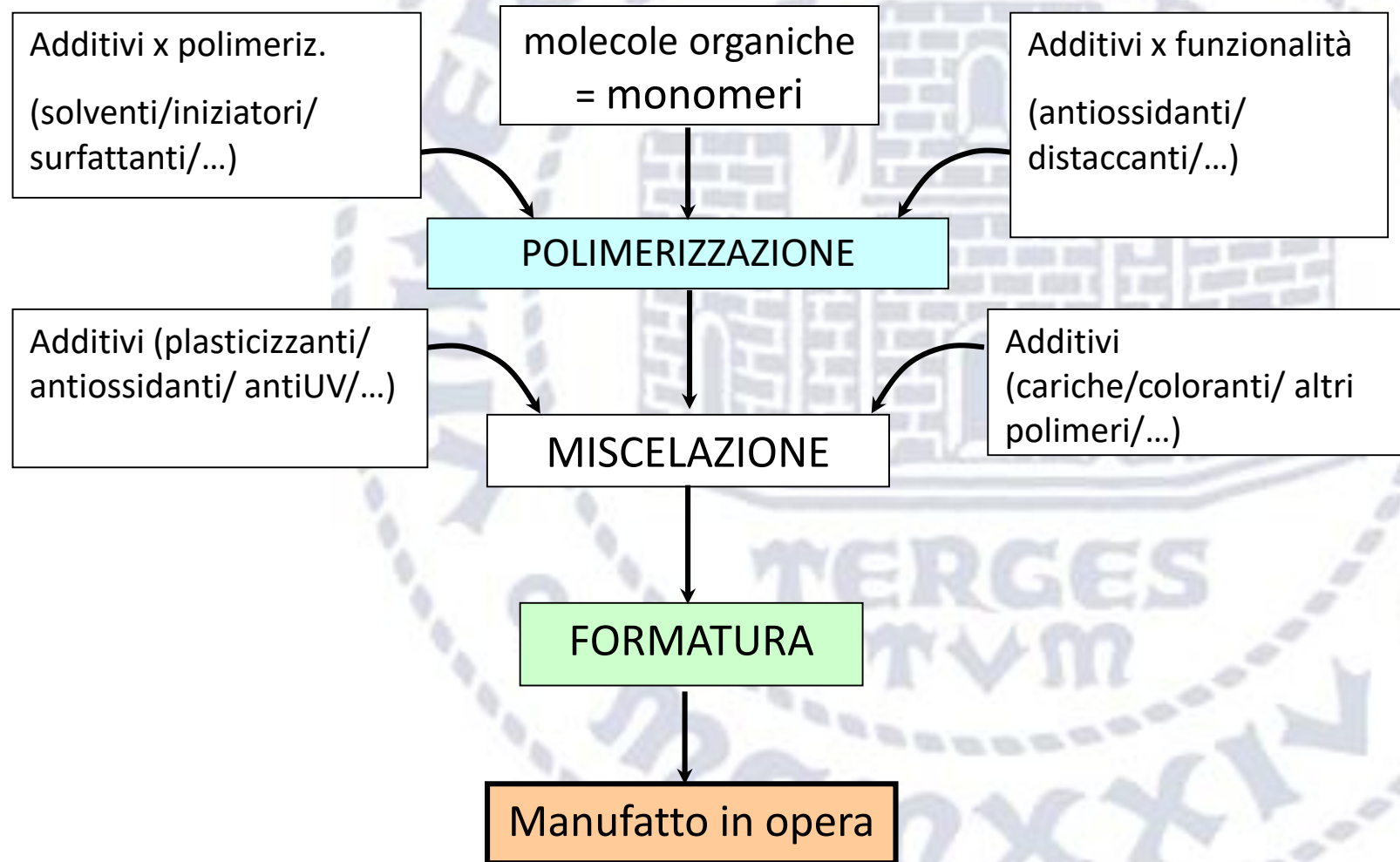
# Ricapitolando

- Termoplastici
  - Sistemi non reticolati
  - Aumento di T: le catene possono correre le une rispetto le altre
  - Abbassamento
- Elastomeri sintetici:
  - Come termoplastici se non reticolati
  - In condizioni «morbide»
  - Come termoindurenti se reticolati
- Termoindurenti:
  - Sistemi reticolati
  - Con aumento T ci possono essere movimenti locali di segmenti di catena
  - Non si ha scorrimento
  - T: ritorno allo ss



# Dal petrolio alle plastiche e ritorno

Petrolio → cracking →  
distillazione → processi chimici  
→ molecole organiche



### a) proprietà

1. modulo
2. resistenza a trazione
3. resistenza all'impatto
4. costante dielettrica

### b) composizione

1. peso molecolare medio  $\bar{M}$
2. distribuzione M
3. stereoregolarità
4. composizione copolimero

### c) morfologia

1. grado di cristallinità
2. struttura cristallina
3. orientazione cristalli
4. ordine mesomorfo

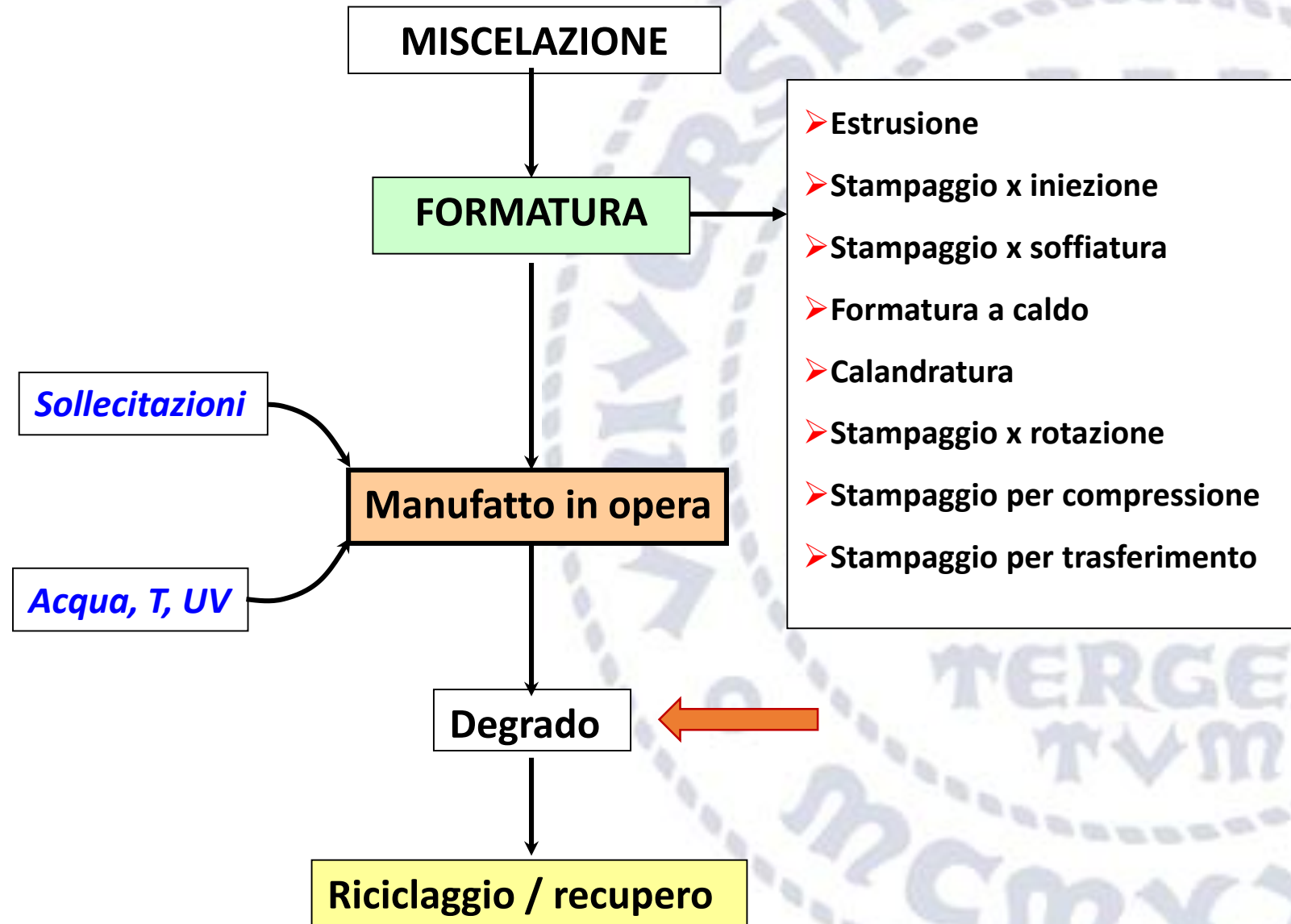
### d) processo

1. storia termica
2. storia carico/deformazione
3. esposizione ambientale

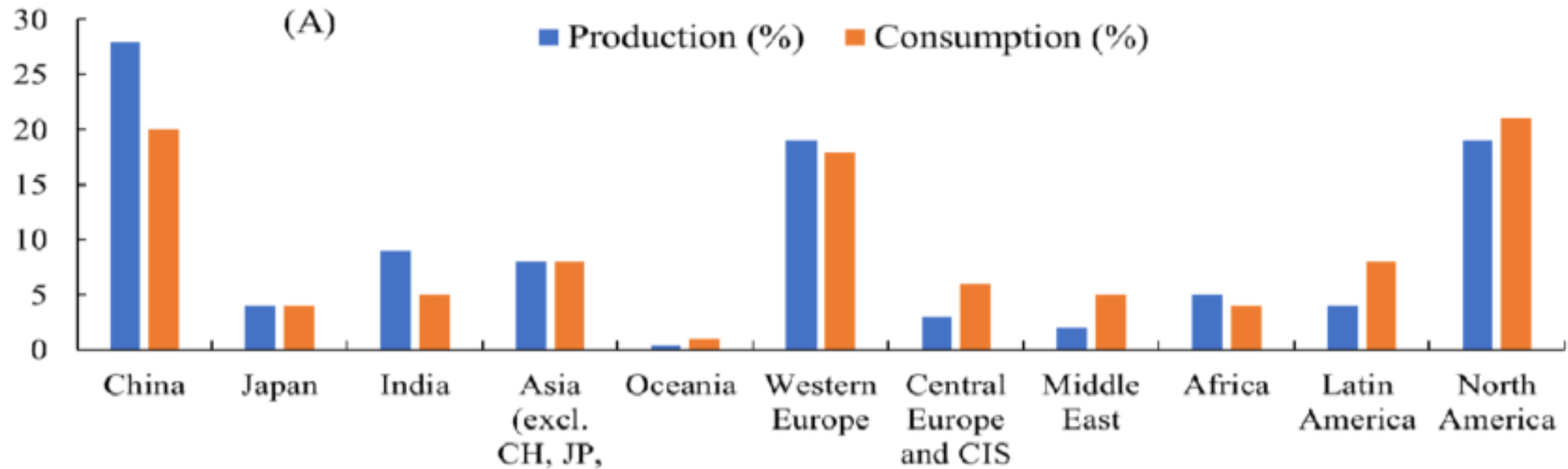
dipendono da:

Polimerizzazione

formatura

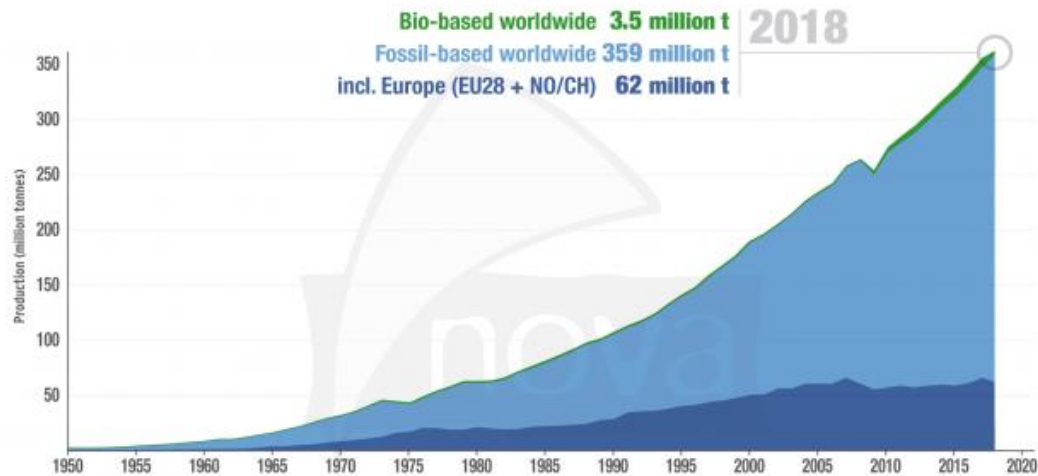


# Consumi



# Produzione

## Plastics production from 1950 to 2018



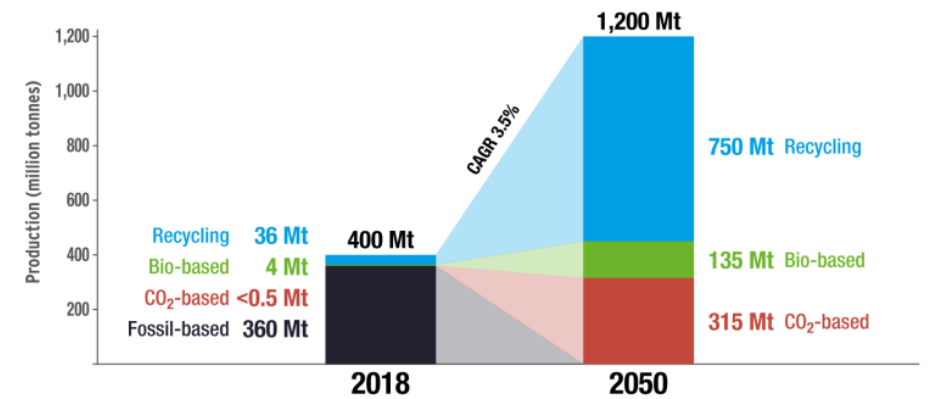
All figures available at [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

Includes thermoplastics, polyurethanes, thermosets, elastomers, adhesives, coatings and sealants and PP-fibres. Not included PET-, PA-, and polyacryl-fibres.

Data sources: PlasticsEurope, Consultic and nova-Institute

© nova-Institute.eu | 2020

## World Plastic Production and Carbon Feedstock in 2018 and Scenario for 2050 (in Million Tonnes)



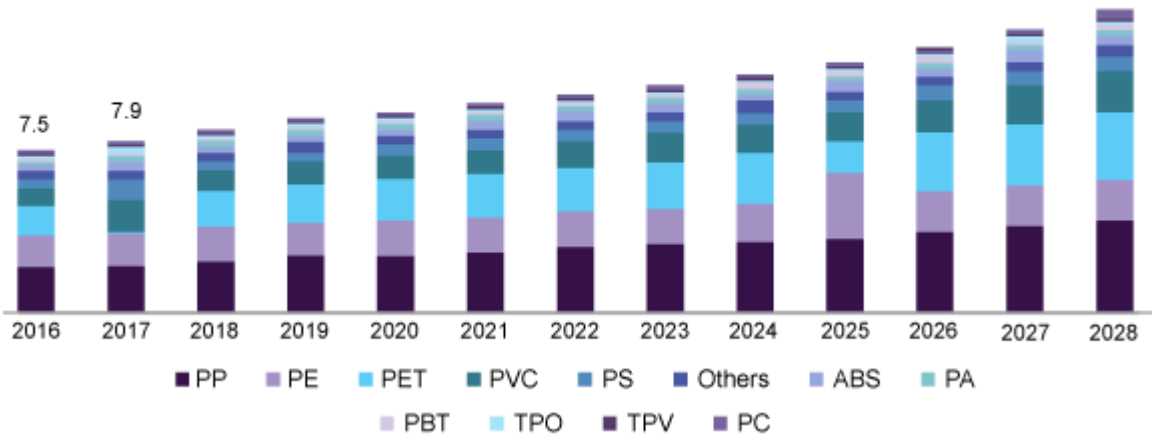
The virgin plastic production of 364 Million t in 2018 will increase to 450 Million t in 2050, completely based on renewable carbon. The total demand for plastics of 1,200 Million t in 2050 will be mainly covered by recycling.

All figures available at [www.bio-based.eu/graphics](http://www.bio-based.eu/graphics)

© nova-Institute.eu | 2020

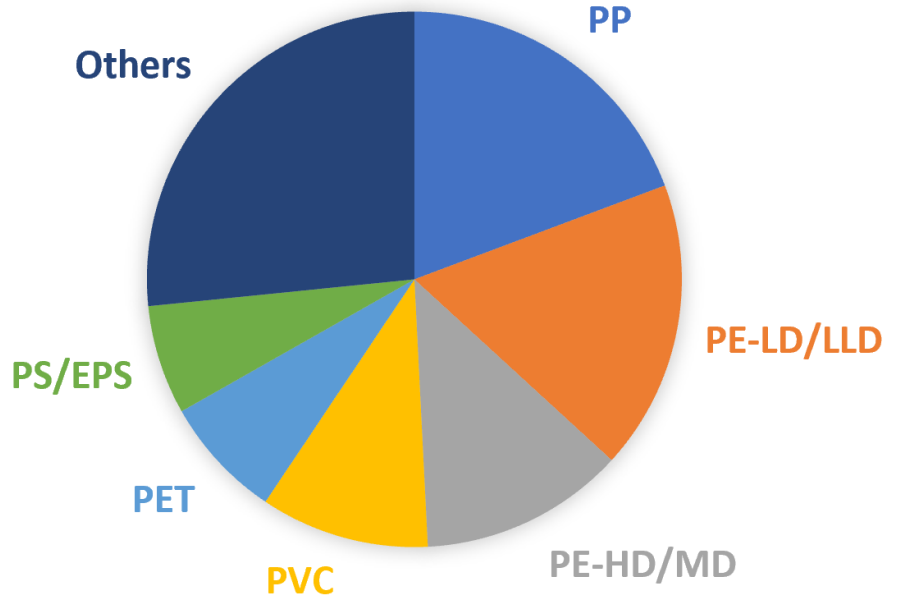
# Mercato

U.S. plastic compounding market size, by product, 2016 - 2028 (USD Billion)



Source: www.grandviewresearch.com

European Plastic Converter Demand by Polymer Types in 2017<sup>4</sup>





# Applicazioni

