

Materiali Polimerici e Compositi

3 - Struttura

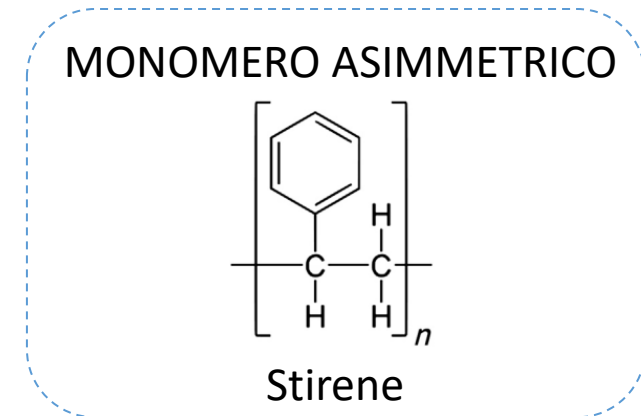
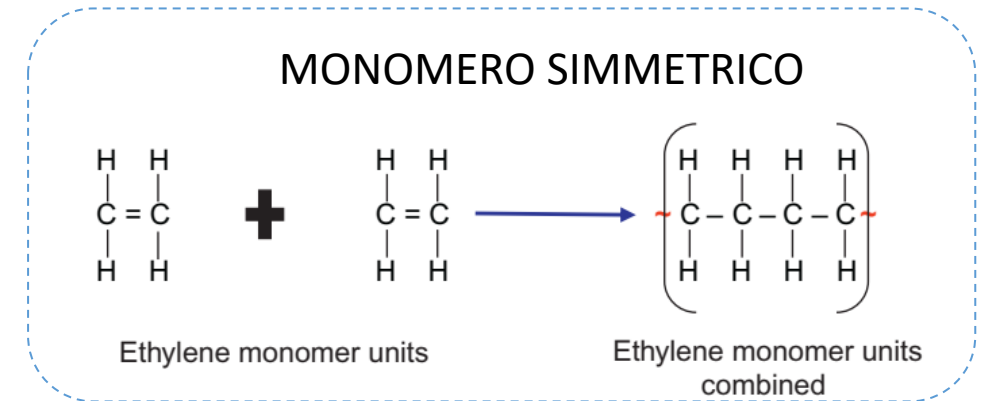
Definizioni

Oltre alla composizione chimica e alla «*skeletal structure*», anche la disposizione geometrica che assumono le unità ripetitive all'interno della catena influenzano le proprietà del materiale.

- **STRUTTURA**: disposizione dei componenti interni. La struttura può essere esaminata a vari livelli di dettaglio: macroscopico, microscopico, molecolare o atomico
- **Conformazione**: disposizione geometrica degli atomi **all'interno dell'unità ripetitiva**. Le variazioni di geometria dipendono dalla rotazione attorno ad un singolo legame.
- **Configurazione**: disposizione geometrica degli atomi della catena **nello spazio**.
- **Tatticità**: disposizione geometrica dei gruppi X e Y all'interno dell'unità ripetitiva di un polimero del tipo $\text{CH}_2=\text{CXY}$.
- **Chiralità**: termine usato per descrivere oggetti non sovrapponibili alla loro immagine speculare.
- **Isomeri**: molecole costituite da stessi atomi, ma disposti secondo una struttura diversa.

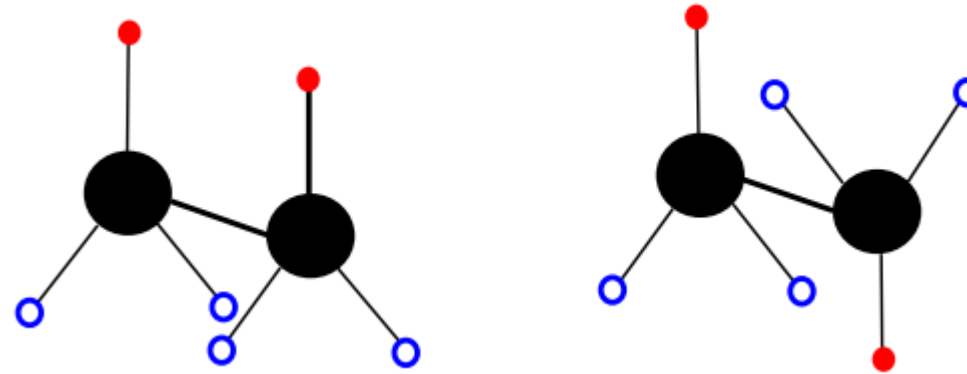
Struttura molecolare - Isomeria

- Le molecole simmetriche come l'etilene hanno solo un modo per combinarsi
- Monomeri non simmetrici si possono disporre in modi diversi per generare polimeri con proprietà diverse. Le molecole con formula molecolare simile e diversa disposizione degli atomi sono dette isomeri.



Struttura molecolare - Conformazione

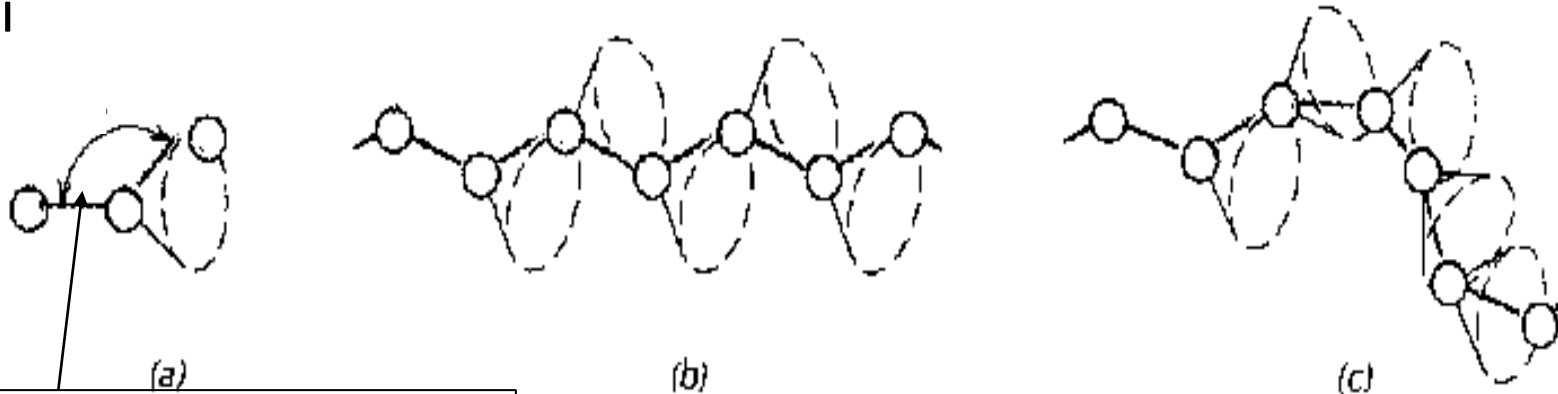
- Le diverse conformazioni si verificano con rotazioni intorno al singolo legame in diverse sezioni della catena polimerica principale. I legami doppi o tripli non sono in grado di subire tale rotazione senza rompere i legami.
- Le proprietà principalmente influenzate dalle diverse conformazioni sono: la viscosità, la diffusione della luce e le proprietà meccaniche.



Due conformazioni della stessa molecola: le due molecole sono identiche con una rotazione di 180° intorno al singolo legame centrale.

Struttura molecolare - Conformazione

- Considerando ad esempio la propagazione durante la polimerizzazione a catena (*chain*), la disposizione geometrica della molecola di polimero dipenderà dalla rotazione del gruppo di atomi che ospita il centro attivo:
 - A «zig-zag» lineare (Figura b). Modello che non prende in considerazione le interazioni steriche dei gruppi laterali.
 - Ritorta (Figura c). L'angolo di legame dipende dall'interazione con i gruppi laterali



Angolo di legame 109.5° (ibridizzazione sp^3)

Struttura molecolare - Conformazione

- Conformazione della molecola di *n*-butano.

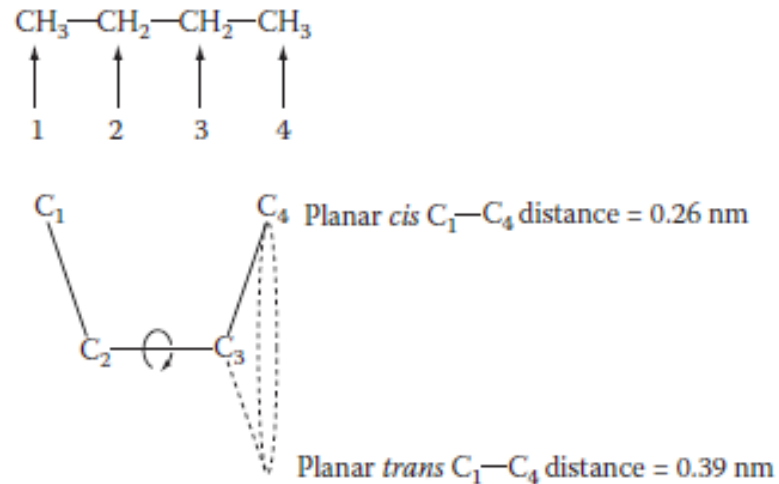


FIGURE 10.5 Effects of bond rotation upon the conformation of *n*-butane.

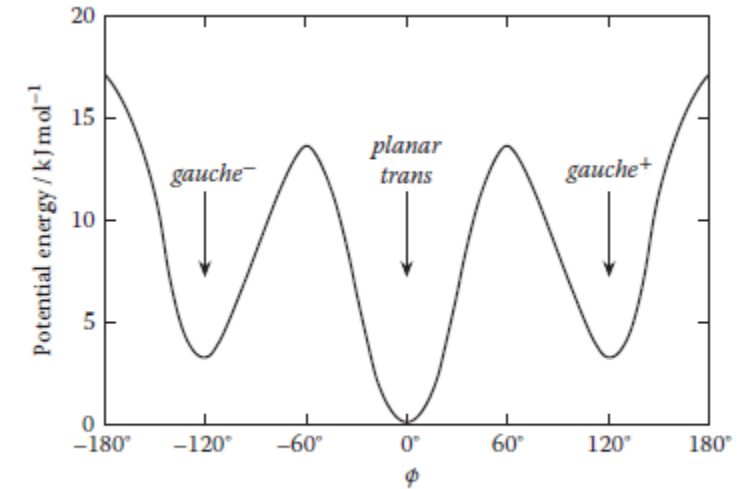
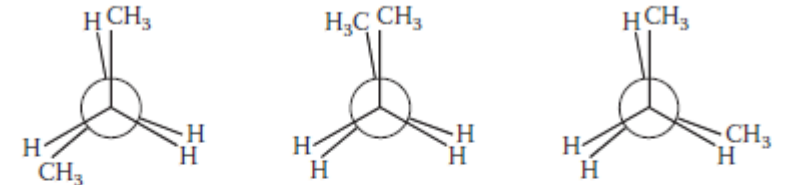


FIGURE 10.6 Potential energy of *n*-butane as a function of the angle ϕ of bond rotation.

Eclipsed conformations



Staggered conformations

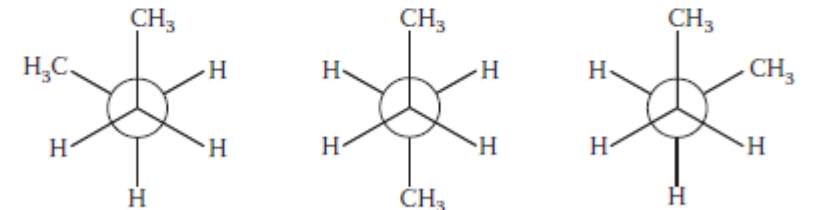
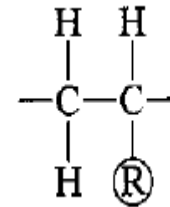


FIGURE 10.7 Newman projections of the eclipsed and staggered conformations of *n*-butane.

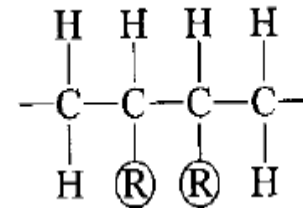
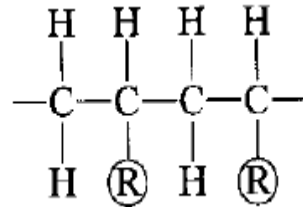
Struttura molecolare - Isomeria posizionale

- Sempre considerando la propagazione durante la polimerizzazione a catena (*chain*), nei polimeri del tipo $\text{CH}_2=\text{CXY}$, la regolarità e la simmetria del gruppo laterale possono influenzare significativamente le proprietà del polimero stesso.



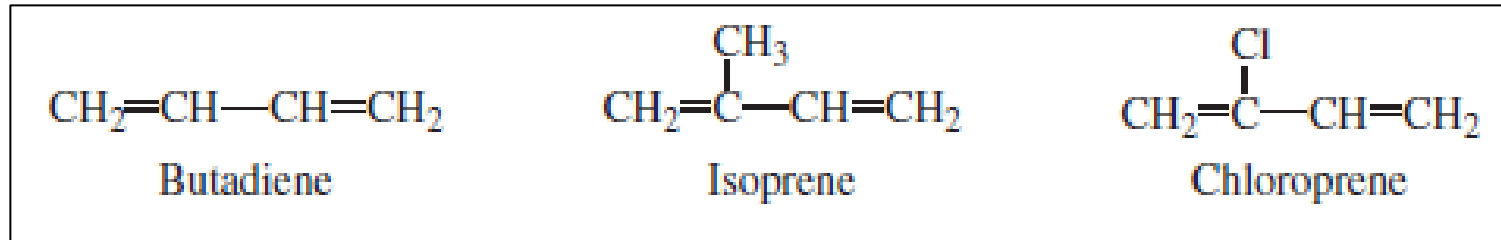
dove R rappresenta un atomo o un gruppo di atomi (diversi dall'idrogeno, H).

- **Sono possibili due configurazioni**: la prima prevede il succedersi di unità monomeriche con il gruppo laterale R nello stesso ordine. Questa configurazione è detta **TESTA-CODA**. La seconda possibilità è la configurazione **TESTA-TESTA** dove i gruppi R si legano ad atomi adiacenti.



Struttura molecolare - Isomeria geometrica

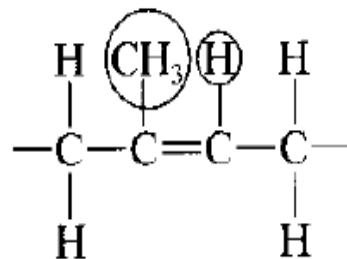
- Nel caso di unità monomeriche che presentano doppi legami tra gli atomi di carbonio della catena, sono possibili altre importanti configurazioni definite **ISOMERI GEOMETRICI**.



- Nel caso del poliisoprene, ad esempio, si possono ottenere due isomeri geometrici:

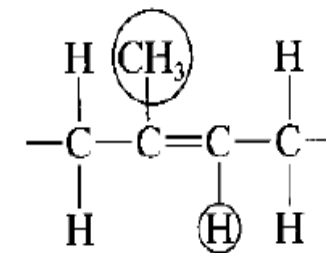
Il cis-poliisoprene o gomma naturale

In cui il gruppo $-\text{CH}_3$ e l'atomo di H sono posizionati dallo stesso lato della catena.



Il trans-poliisoprene o guttaperca

In cui il gruppo $-\text{CH}_3$ e l'atomo di H sono posizionati dalle parti opposte della catena.



Struttura molecolare - Isomeria geometrica

TABLE 6.1

Basic Modes for Addition of 1,3-Dienes ($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}=\text{CH}_2$) to a Growing Polymer Chain (M_n^*)^a

Mode of Addition	Product of Addition	Repeat Unit Structure	
1,2-addition	$\text{M}_n-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}}}^*$	$\text{---}[\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{C}}}]$	
3,4-addition	$\text{M}_n-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{CR}=\text{CH}_2}{\text{CH}}}$	$\text{---}[\text{CH}_2-\overset{\text{CR}=\text{CH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}]$	
<i>cis</i> -1,4-addition	$\text{M}_n-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	$\text{---}[\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2]\text{---}$	→ Il <i>cis</i> -poliisoprene o gomma naturale: simmetria inferiore, amorfo, <i>soft</i> .
<i>trans</i> -1,4-addition	$\text{M}_n-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}_2}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$	$\text{---}[\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}=\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_2]\text{---}$	→ Il <i>trans</i> -poliisoprene o guttaperca: simmetrico, cristallizza, <i>hard</i> .

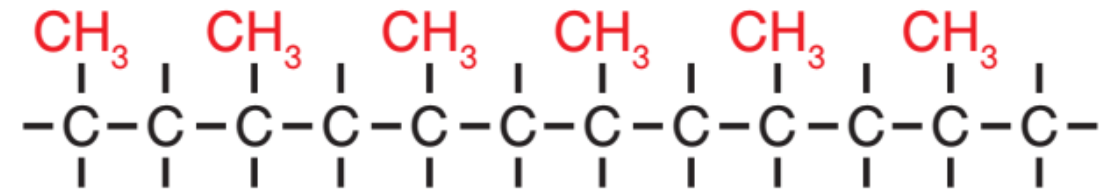
^a For each mode, there is the possibility of head-to-head or head-to-tail placement, and for 1,2- and 3,4-addition, the additional complication of isotactic or syndiotactic placement.

Struttura molecolare - Tatticità

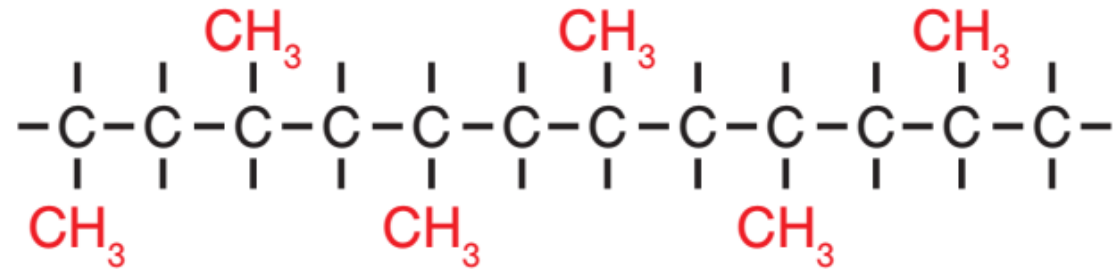
Stereoisomeri: molecole costituite dagli stessi atomi ma che non si possono sovrapporre l'una con l'altra con una semplice rotazione attorno ad un legame.

ISOTATTICO: i gruppi -R sono posizionati dalla stessa parte della catena in modo regolare

Tipicamente cristallino

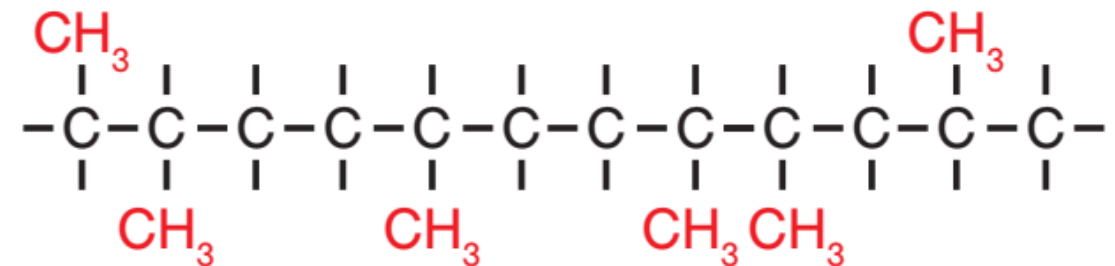


SINDIOTATTICO: i gruppi -R si alternano sui lati della catena in modo regolare



ATATTICO : posizionamento casuale

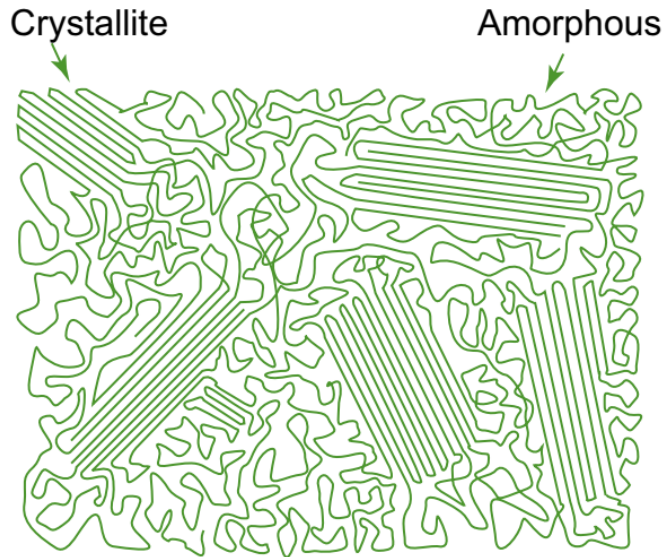
Tipicamente amorfo



Polimeri termoplastici: amorfi vs. cristallini

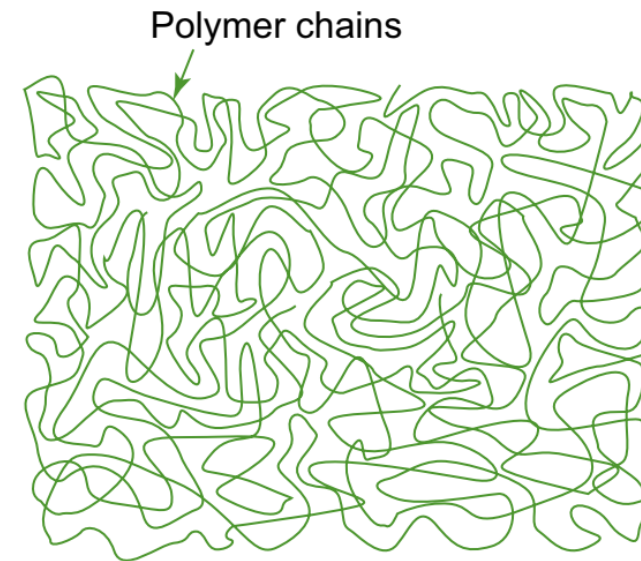
Semicristallino

zone ordinate regolarmente



Amorfo

senza organizzazione spaziale

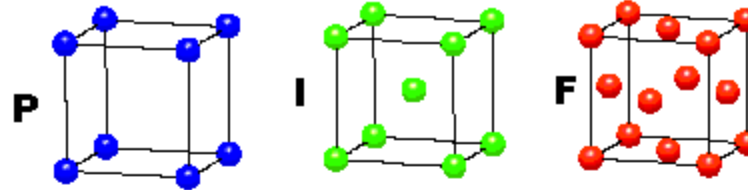


Polimeri termoplastici - Struttura cristallina

CUBIC

$$a = b = c$$

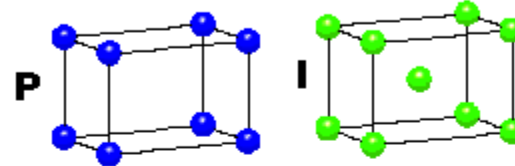
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



TETRAGONAL

$$a = b \neq c$$

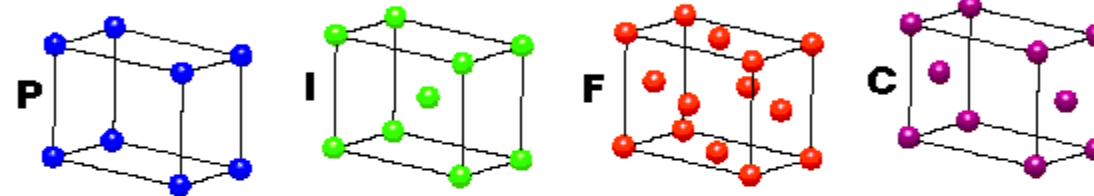
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



ORTHORHOMBIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

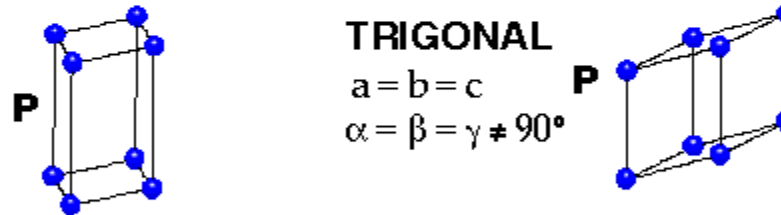


HEXAGONAL

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$



TRIGONAL

$$a = b = c$$

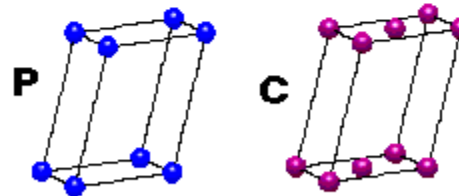
$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$

MONOCLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

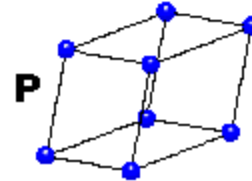
$$\beta \neq 120^\circ$$



TRICLINIC

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



4 Types of Unit Cell

P = Primitive

I = Body-Centred

F = Face-Centred

C = Side-Centred

+

7 Crystal Classes

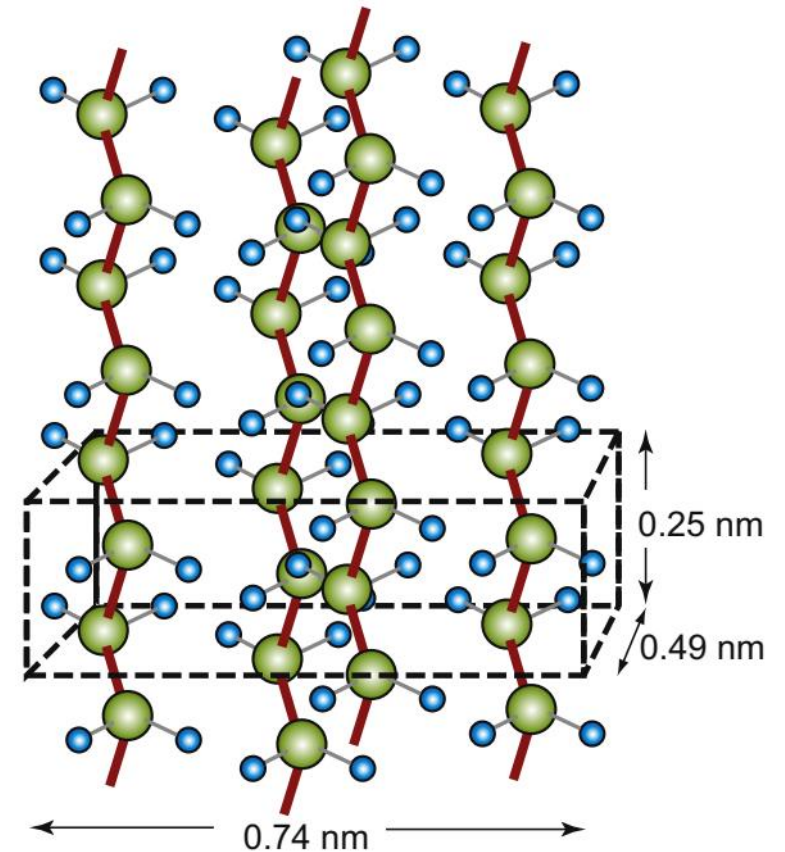
→ 14 Bravais Lattices

Polimeri termoplastici - Struttura cristallina

- Le strutture cristalline coinvolgono anche legami VdW e idrogeno.
- La struttura molecolare influenza l'ordine cristallografico:
 - conformazione
 - isomeria
 - tipo di gruppo laterale, ingombro sterico e tatticità.
 - copolimeri
 - ramificazioni (*skeletal structure*)

→ **Materiali parzialmente cristallini, mai al 100%!**

- I singoli cristalli sono quindi anisotropi.



Disposizione delle catene molecolari in una cella unitaria per il polietilene.

Polimeri termoplastici - Struttura cristallina

TABLE 17.1

Details of the Crystal Structures of Various Common Polymers

Polymer Repeat Unit	Crystal System, Space Group, Mol. Helix	Unit Cell Axes/nm	Unit Cell Angles	No. Units	$\rho_c/\text{Mg m}^{-3}$
Polyethylene I -CH ₂ -	Orthorhombic	0.7418	90°	4	0.9972
	Pnam	0.4946	90°		
	1*2/1	0.2546	90°		
Polyethylene II -CH ₂ -	Monoclinic	0.809	90°	4	0.998
	C2/m	0.253	107.9°		
	1*2/1	0.479	90°		
Polytetrafluoroethylene I -CF ₂ -	Triclinic	0.559	90°	13	2.347
	P1	0.559	90°		
	1*13/6	1.688	119.3°		
Polytetrafluoroethylene II -CF ₂ -	Trigonal	0.566	90°	15	2.302
	P3 ₁ or P3 ₂	0.566	90°		
	1*15/7	1.950	120°		
Polypropylene (iso) -CH ₂ -CHCH ₃ -	Monoclinic	0.666	90°	12	0.946
	P2 ₁ /c	2.078	99.62°		
	2*3/1	0.6495	90°		
Polystyrene (iso) -CH ₂ -CHC ₆ H ₅ -	Trigonal	2.19	90°	18	1.127
	R3 _c	2.19	90°		
	2*3/1	0.665	120°		
Polypropylene (Syndio) -CH ₂ -CHCH ₃ -	Orthorhombic	1.450	90°	8	0.930
	C222 ₁	0.560	90°		
	4*2/1	0.740	90°		
Poly(vinyl chloride) (Syndio) -CH ₂ -CHCl-	Orthorhombic	1.040	90°	4	1.477
	Pbcm	0.530	90°		
	4*1/1	0.510	90°		
Poly(vinyl alcohol) (atac) -CH ₂ -CHOH-	Monoclinic	0.781	90°	2	1.350
	P2/m	0.251	91.7°		
	2*1/1	0.551	90°		

Nomenclatura elica: A^*u/t

A = n° atomi della parte asimmetrica della catena

u = n° atomi della parte asimmetrica per 1 cella cristallina

t = n° giri elica (passi) per 1 cella cristallina

OH⁻ è piccolo!

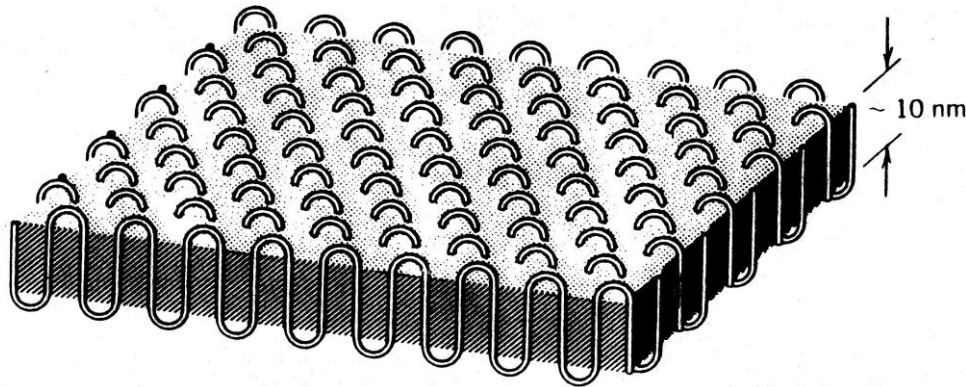
Polimeri termoplastici - Cristallizzazione

Premesse:

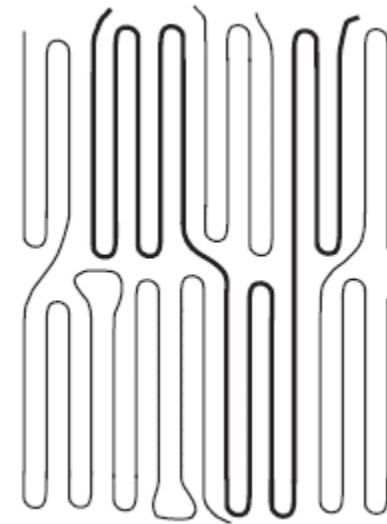
- Cristallizzazione da fuso e per precipitazione da soluzione: da qui in avanti consideriamo solo la prima!
- La cristallizzazione di un polimero fuso avviene attraverso processi di nucleazione e crescita.
- Dopo la fase di formazione dei nuclei e durante la fase di cristallizzazione, i nuclei crescono allineandosi gli uni agli altri.
- Durante la transizione di fase $L \rightarrow S$, le catene vengono incorporate in più cristalli (chain entanglement).
- Esistono diversi modelli (ancora in fase di studio!) per descrivere la disposizione spaziale delle catene molecolari nei polimeri semicristallini.

Polimeri termoplastici - Cristallizzazione

MODELLO LAMELLARE: i cristalli presenti nel polimero presentano forma regolare simile a placchette o lamelle di spessore attorno ai 10-20 nm e lunghe circa 10 μm . Queste lamelle formano strutture multistrato in cui le catene molecolari, all'interno di ciascuna lamella, si ripiegano su se stesse. Ciascuna lamella è formata da un certo numero di molecole, tuttavia la lunghezza media di ciascuna catena è molto più grande dello spessore della lamella stessa.

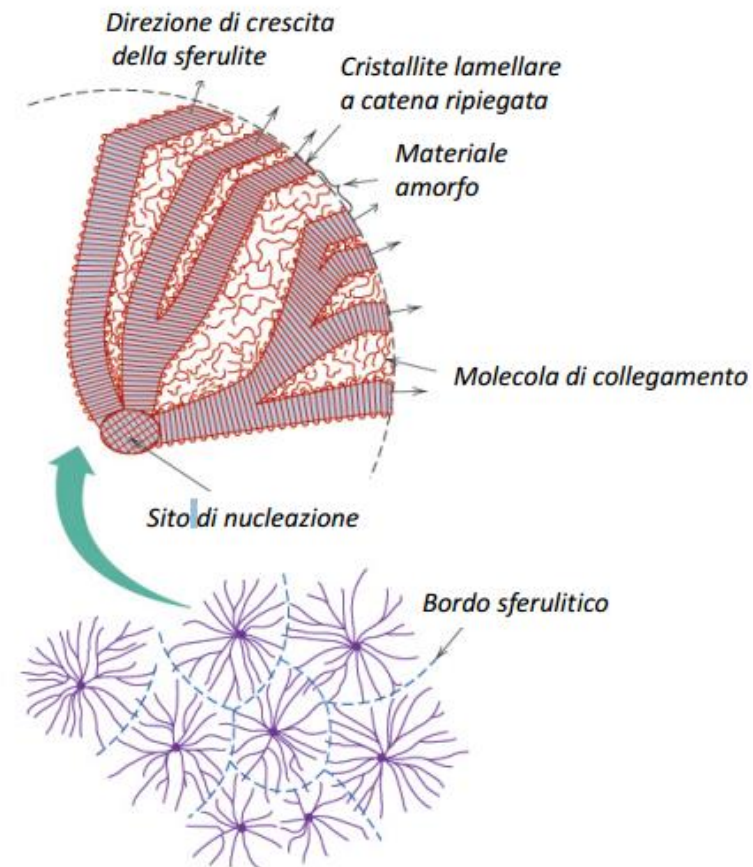
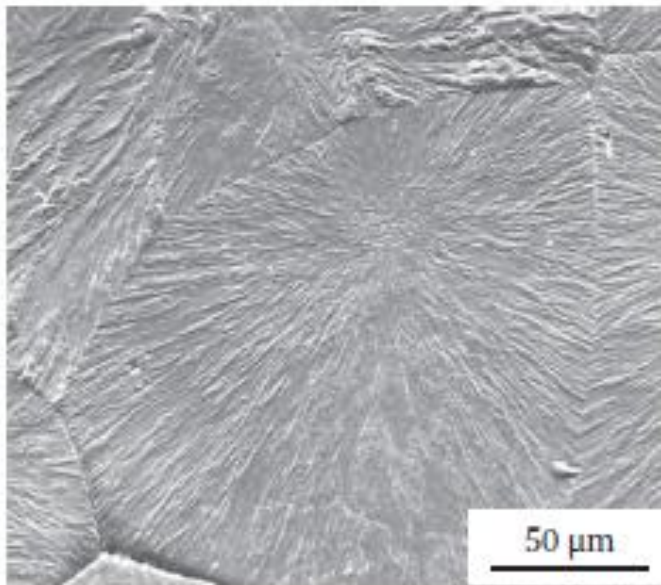


The chain-folded structure for a plate-shaped polymer crystallite.

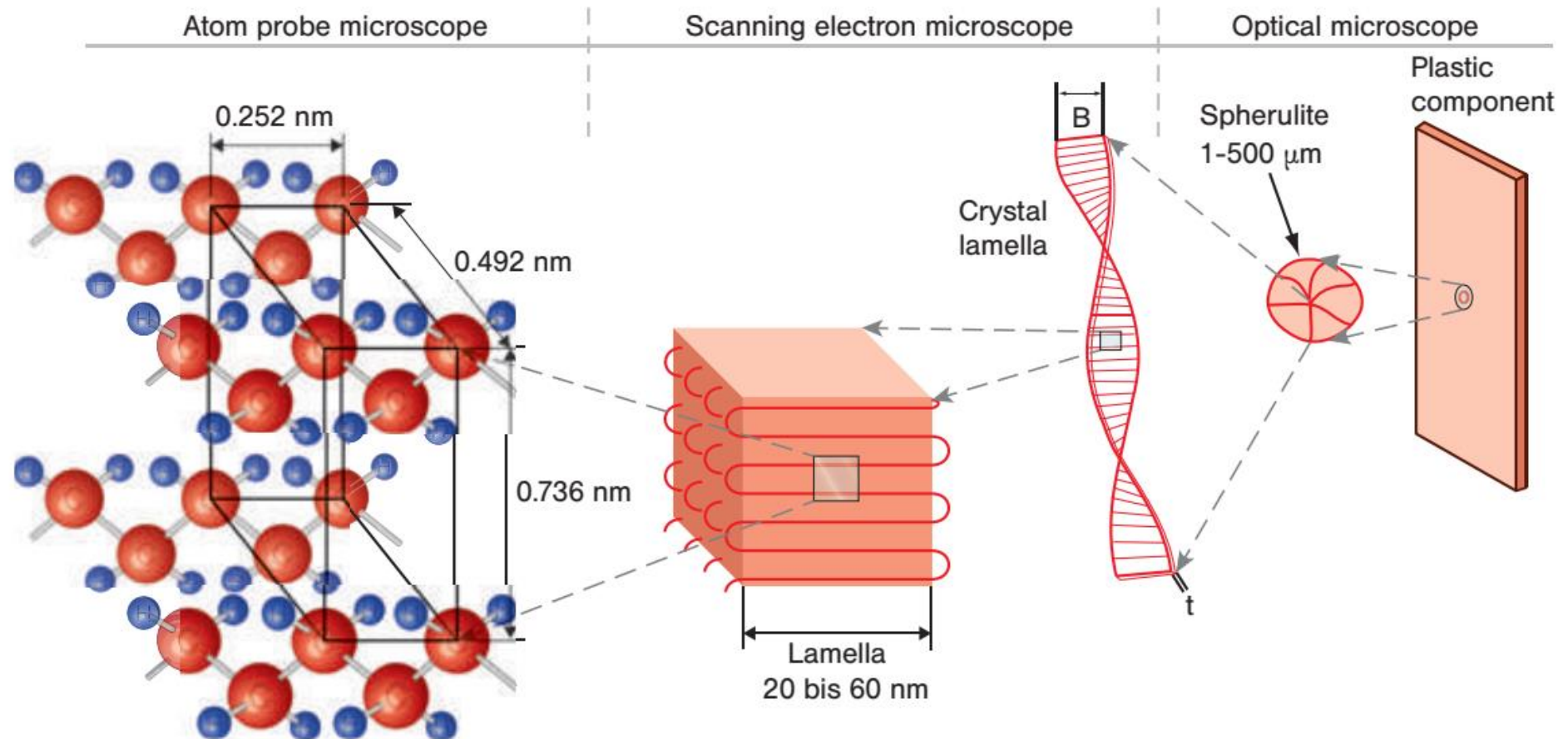


Polimeri termoplastici - Cristallizzazione

SFERULITI: molti polimeri cristallizzano da un fuso formando **sferuliti**. Ogni sferulite cresce con forma approssimativamente sferica ed è costituito da aggregati di **lamelle** a forma di nastro a catene ripiegate che si irradiano dal centro verso l'esterno.



Polimeri termoplastici - Cristallizzazione



Morphology of a semi-crystalline thermoplastic material

Polimeri termoplastici – Difetti nei cristalli

- Difetti puntuali:

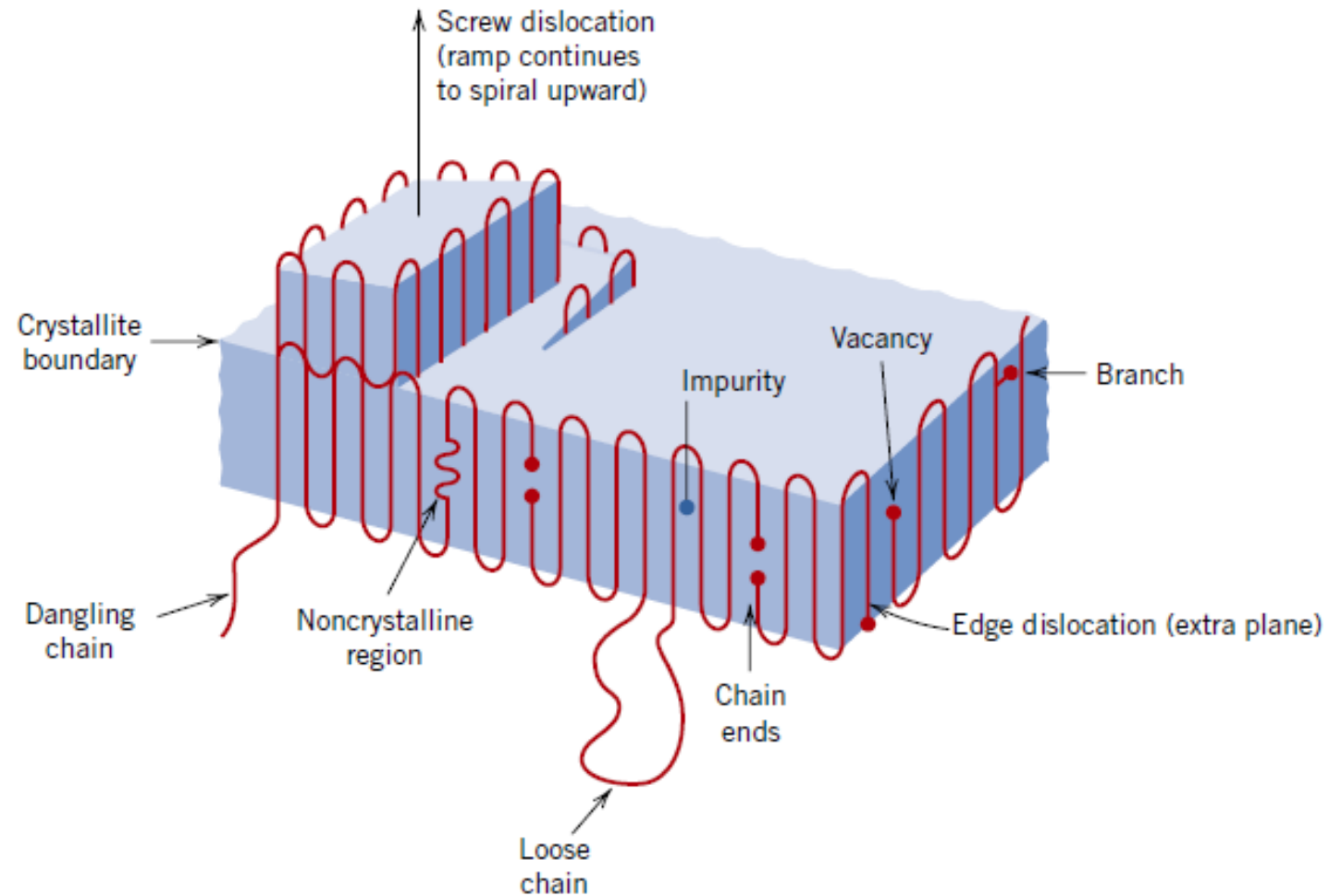
- Chain ends
- Short branches
- Folds
- Copolymers
- Noncrystalline regions

- Difetti di linea:

- Dislocazioni

- Difetti di superficie:

- Bordo sferuliti



Polimeri termoplastici - Grado di Cristallinità

Grado di cristallinità (x_c): frazione di un polimero caratterizzata da una struttura cristallina. Può variare da 0 (polimero completamente amorfo) a circa 95% (polimero quasi completamente cristallino).

A parità di massa molare, la densità di un semicristallino è > dello stesso polimero amorfo.

Fattori che influenzano la cristallinità:

- Temperatura di cristallizzazione (sottoraffreddamento): influisce soprattutto sullo spessore delle lamelle.
- Pressione: l'aumento di pressione favorisce la cristallinità
- Massa molare: solo quando la lunghezza catena è paragonabile allo spessore della lamella.
- Tecniche con cui misurare la cristallinità: colonna a gradiente di densità, WAXS, DSC, spettroscopia IR, NMR.

Meccanismi molecolari di cristallizzazione

La cristallizzazione avviene in due fasi: nucleazione e crescita.

1. NUCLEAZIONE.

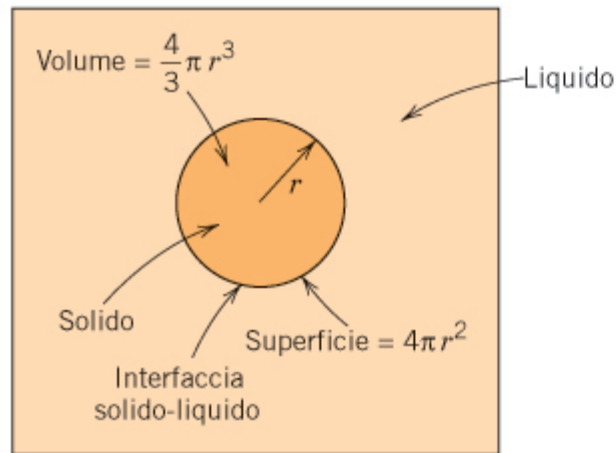
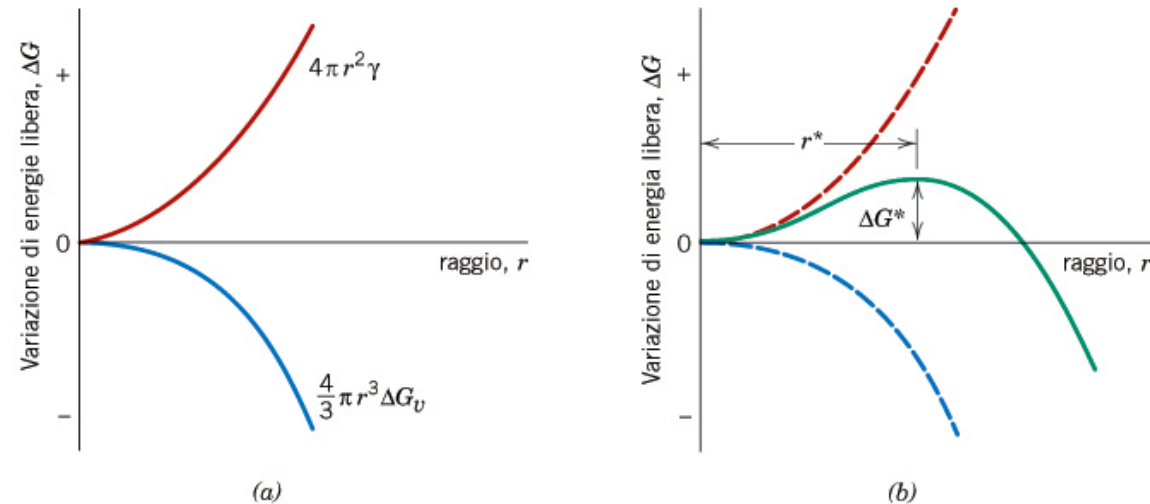


Figura 10.1 Schema della nucleazione di una particella solida sferica in un liquido.



Elevati sottoraffreddamenti producono tanti nuclei e piccoli sferuliti.

Bassi sottoraffreddamenti producono pochi nuclei e grandi sferuliti.

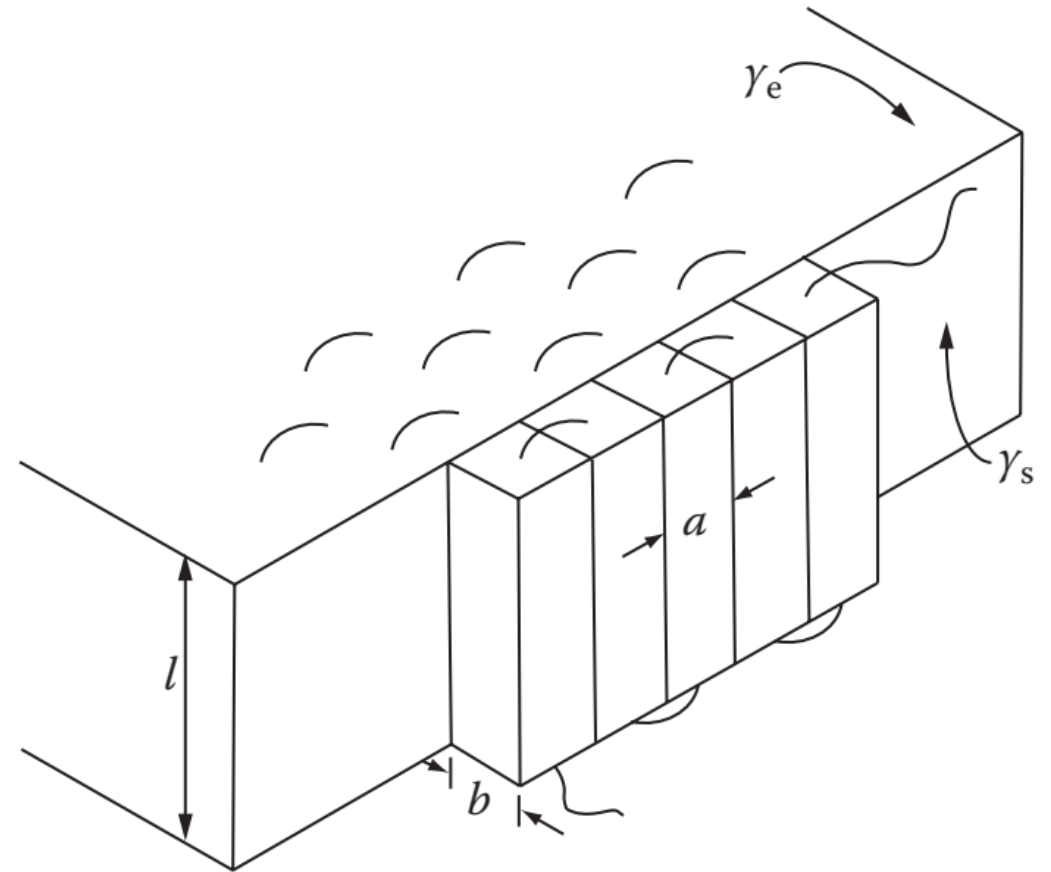
Meccanismi molecolari di cristallizzazione

2. CRESCITA.

Rispetto alla nucleazione, la crescita richiede una minore energia di attivazione

→ Viene creata meno superficie per unità di volume di cristallo.

1. Primo passo: deposizione di un fascetto di catene su una superficie cristallina liscia.
2. Secondo passo: ulteriori segmenti vengono aggiunti attraverso un processo di ripiegamento della catena.



Meccanismi molecolari di cristallizzazione

L'aumento dell'energia libera superficiale ΔG_n dovuto alla posa di n fascetti di catene adiacenti di lunghezza l è

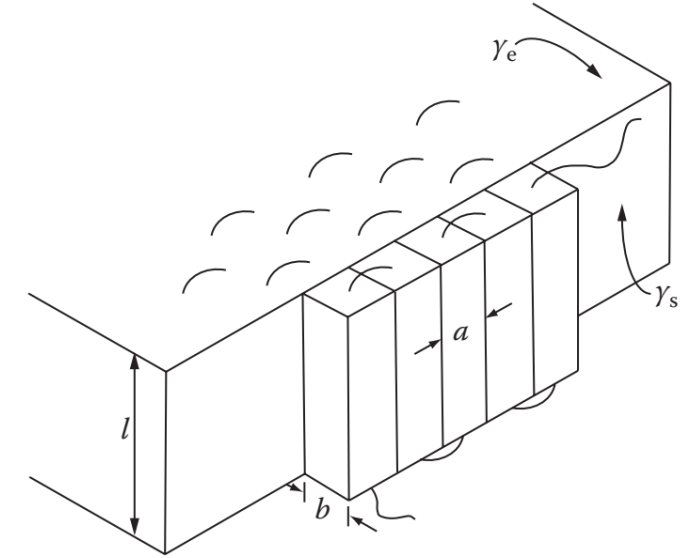
$$\Delta G_n(\text{surface}) = 2bl\gamma_s + 2nab\gamma_e$$

Dove le lamelle di polimero hanno

- γ_e energia superficiale della piega
- γ_s energia superficiale laterale

e ab è l'area della sezione trasversale dei fascetti

A causa dell'incorporazione dei fascetti di catene, si avrà una **riduzione dell'energia libera in un cristallo**



$$\Delta G_n(\text{crystal}) = -nabl\Delta G_v \quad \Delta G_v \text{ variazione di energia libera di cristallizzazione}$$

La **variazione complessiva dell'energia libera** quando vengono posati n fascetti

$$\Delta G_n = 2bl\gamma_s + 2nab\gamma_e - nabl\Delta G_v$$

Meccanismi molecolari di cristallizzazione

La variazione di energia libera di cristallizzazione ΔG_V è data da: $\Delta G_V = \Delta H_V - T_m^0 \Delta S_V$

- T_m^0 è la temperatura di equilibrio di fusione (la temperatura alla quale un cristallo senza superficie fonderebbe)
- ΔH_V entalpia per unità di volume, ΔS_V entropia per unità di volume

$$T = T_m^0 \rightarrow \Delta G_V = 0 \quad \Delta S_V = \frac{\Delta H_V}{T_m^0}$$

La fusione e la cristallizzazione per il cristallo idealizzato sono ugualmente probabili

$$T < T_m^0 \rightarrow \Delta S_V \text{ non dipende dalla temperatura} \quad \Delta G_V = \Delta H_V - \frac{T \Delta H_V}{T_m^0} \xrightarrow{\Delta T = T_m^0 - T} \Delta G_V = \frac{\Delta H_V \Delta T}{T_m^0}$$

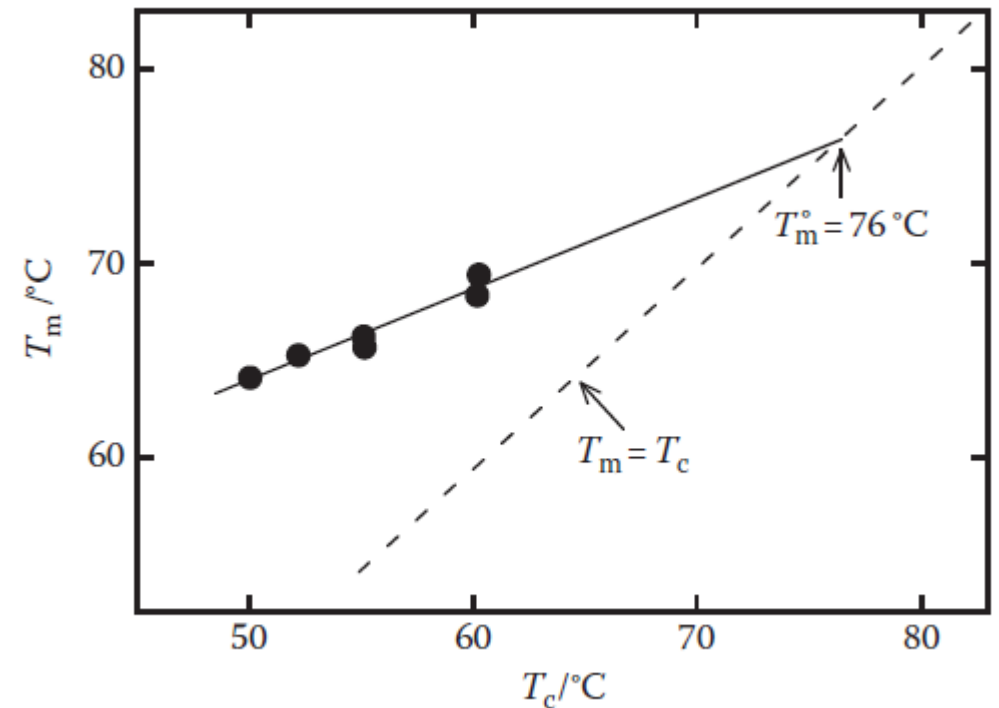
Polimeri termoplastici - Fusione

Ha delle caratteristiche diverse rispetto a cristalli a basso peso molecolare:

- a) Non è possibile definire un singolo punto di fusione ma si parla di range di temperature di fusione;
- b) Il comportamento a fusione dipende dalla storia termica del materiale ed in particolare dalla T di cristallizzazione;
- c) Il comportamento a fusione dipende dalla velocità di riscaldamento.

Estrapolazione di T_m^0 :

- Sperimentalmente si trova: $T_m > T_c$.
- Ovviamente il limite è dato da $T_m = T_c$. Retta che corrisponde ad un riscaldamento infinitamente lento.



Esempio di un poli-propilen ossido

Polimeri termoplastici - Fusione

Fattori che aumentano T_m :

- Un aumento dello spessore delle lamelle;
- Massa molare: effetto limitato
- Rigidezza della catena polimerica (struttura molecolare)
- Rigidezza data da gruppi laterali (struttura molecolare)
- Presenza di gruppi polari (legami H tra molecole nel cristallo)

Fattori che diminuiscono T_m :

- Ramificazioni laterali: introducono difetti nei cristalli.
- Copolimerizzazione.

TABLE 17.4

Approximate Values of Melting Temperature, T_m , for Various Polymers

Repeat Unit	$T_m/^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	137–146
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	67
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$	122
$-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	397
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	330
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	260
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$	258
Side group (X)	
$-\text{CH}_2-\text{CHX}-$	
$-\text{CH}_3$	187
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	125
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	78
$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	235
$-\text{C}_6\text{H}_5$	240

Polimeri termoplastici - Copolimeri

Alternati e random:

- Tipicamente sono amorfi.
- All'aumentare di unità B in A, diminuisce la regolarità strutturale e diminuisce T_m ;

A blocchi e graft:

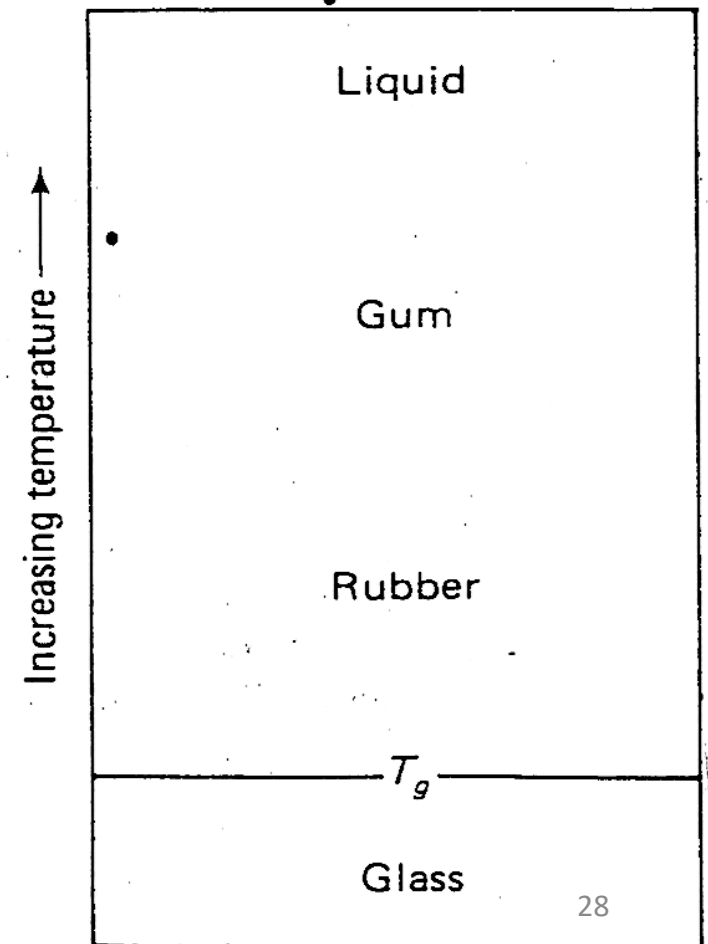
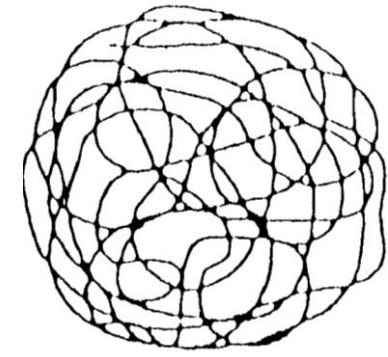
- Solitamente un'unità (A o B) è capace di cristallizzare e l'altra rimane amorfa.
- T_m della frazione cristallina non decresce molto rispetto a quella del rispettivo omopolimero.

→ In entrambi i casi si ha 1 sola T_m !

Polimeri termoplastici amorfi

- Un polimero amorfo è caratterizzato dalla mancanza di ordine a lungo e corto raggio delle catene polimeriche.
- I polimeri amorfi sono solitamente altamente isotropi.
- La configurazione adottata dalle macromolecole è quella definita a RANDOM COIL o GOMITOLO STATISTICO (teoria di Flory). In cui le molecole si aggrovigliano fra loro in modo casuale e disordinato.
- La temperatura di transizione vetrosa (T_g), che segna il passaggio repentino da un comportamento fragile e rigido ad uno elastomerico e gommoso.

→ PET e PP possono sembrare apparentemente amorfi se raffreddati molto velocemente (*quenching*): in questo caso si formano cristalli molto piccoli!



Polimeri termoplastici amorfi - T_g

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

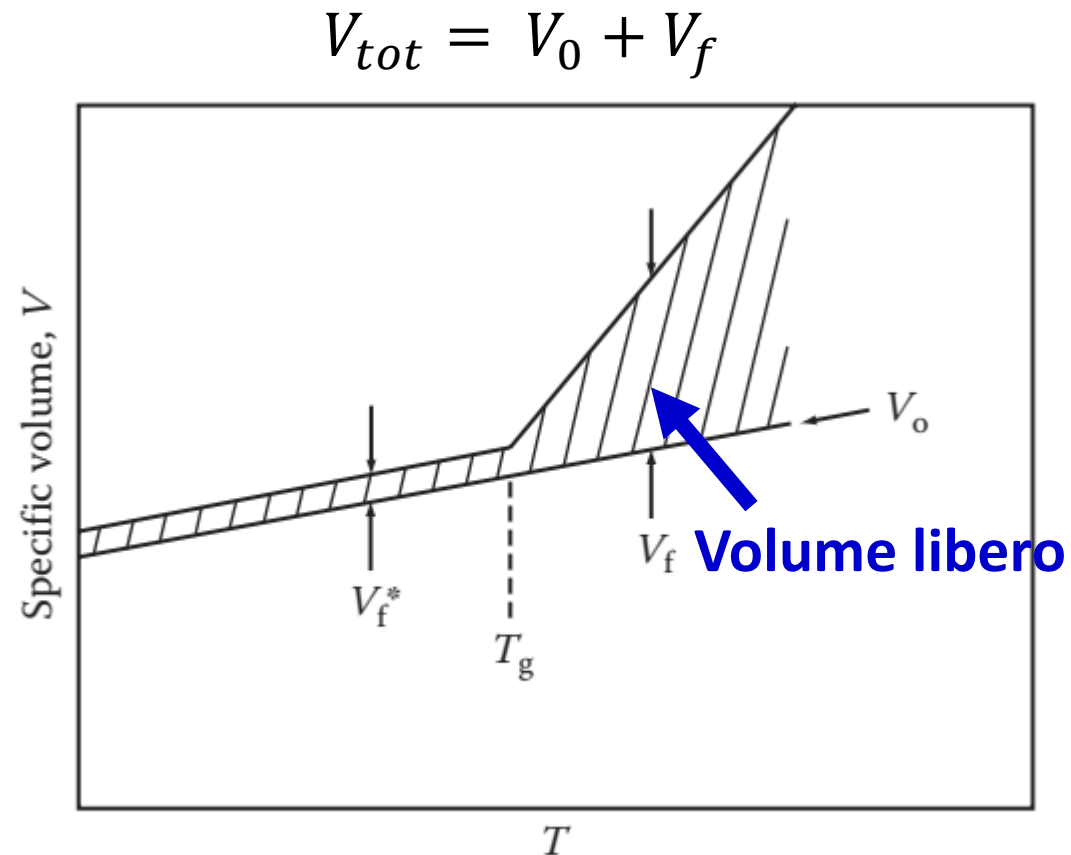
Eisenberg, «Physycal properties of polymers», Am.Chem.Soc. 1984

Polimeri termoplastici amorfi - T_g

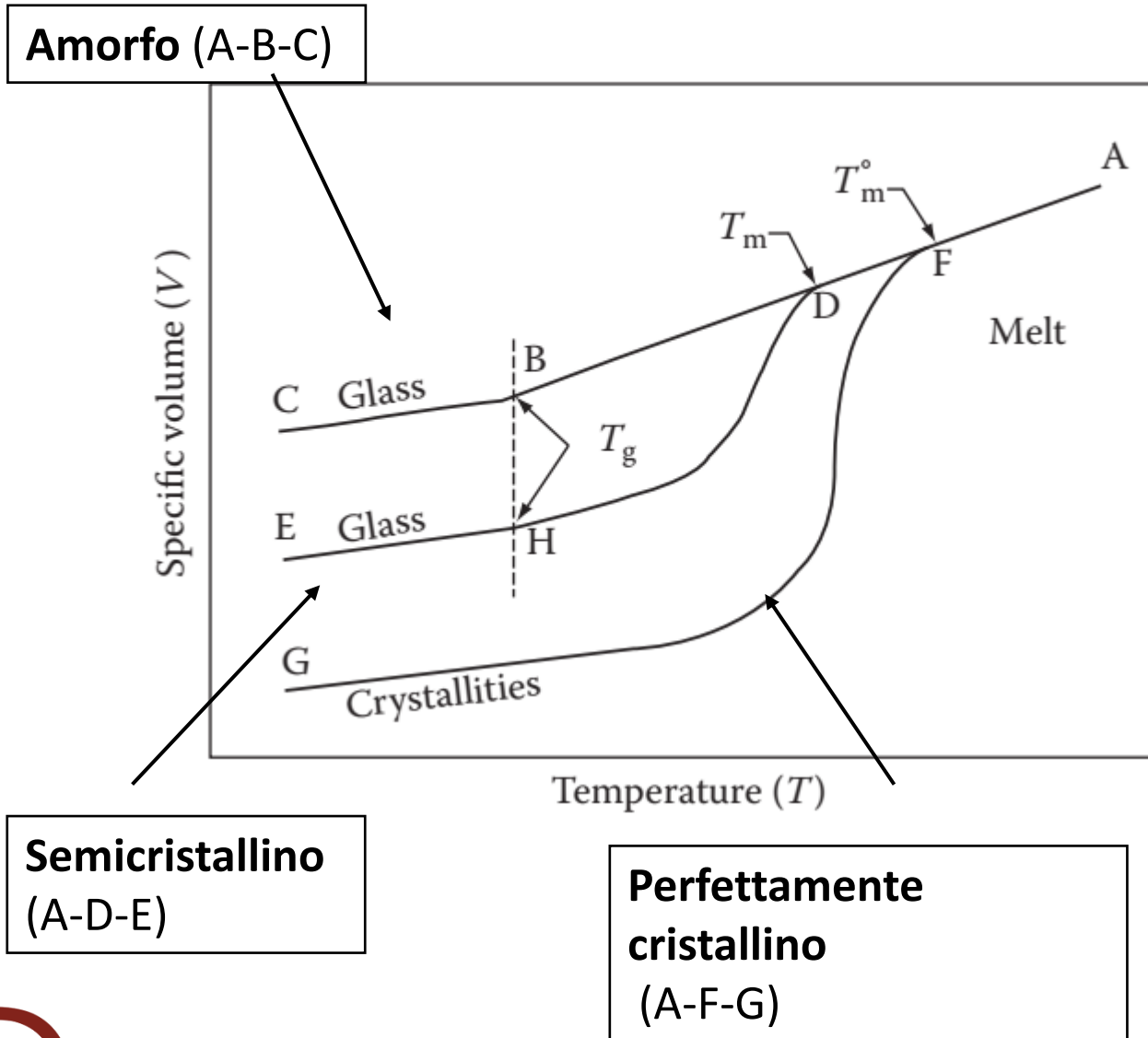
- Si definisce la temperatura di transizione vetrosa T_g la temperatura sotto la quale non sono permessi moti relativi tra le catene
- Alla temperatura di transizione vetrosa, le regioni amorfe passano da uno stato rigido a uno stato più flessibile, il che rende la temperatura il **confine tra lo stato solido e lo stato gommoso**.
- La T_g è una proprietà sia dei polimeri amorfi sia della porzione amorfa di un polimero semicristallino. Per i semicristallini, la variazione delle proprietà è meno marcata.
- Quando la temperatura ambiente è inferiore alla T_g , le catene molecolari dei materiali amorfi sono congelate e si comportano come un vetro solido.
- I materiali plastici con struttura molecolare flessibile mostrano una T_g più bassa, mentre i materiali plastici la cui struttura molecolare è rigida mostrano una T_g più alta.

Polimeri termoplastici amorfi – T_g e volume libero

- **Volume libero**: spazio «vuoto» non occupato dalle molecole del polimero in un solido o un liquido.
- Nei liquidi il volume libero è alto e le molecole possono muoversi, una riduzione di temperatura ridurrà l'energia a disposizione per il moto
- Anche il **volume libero** è influenzato dalla temperatura (espansione termica): al diminuire della temperatura lo spazio libero diminuirà, fino a rendere impossibili i movimenti delle molecole (stato vetroso).



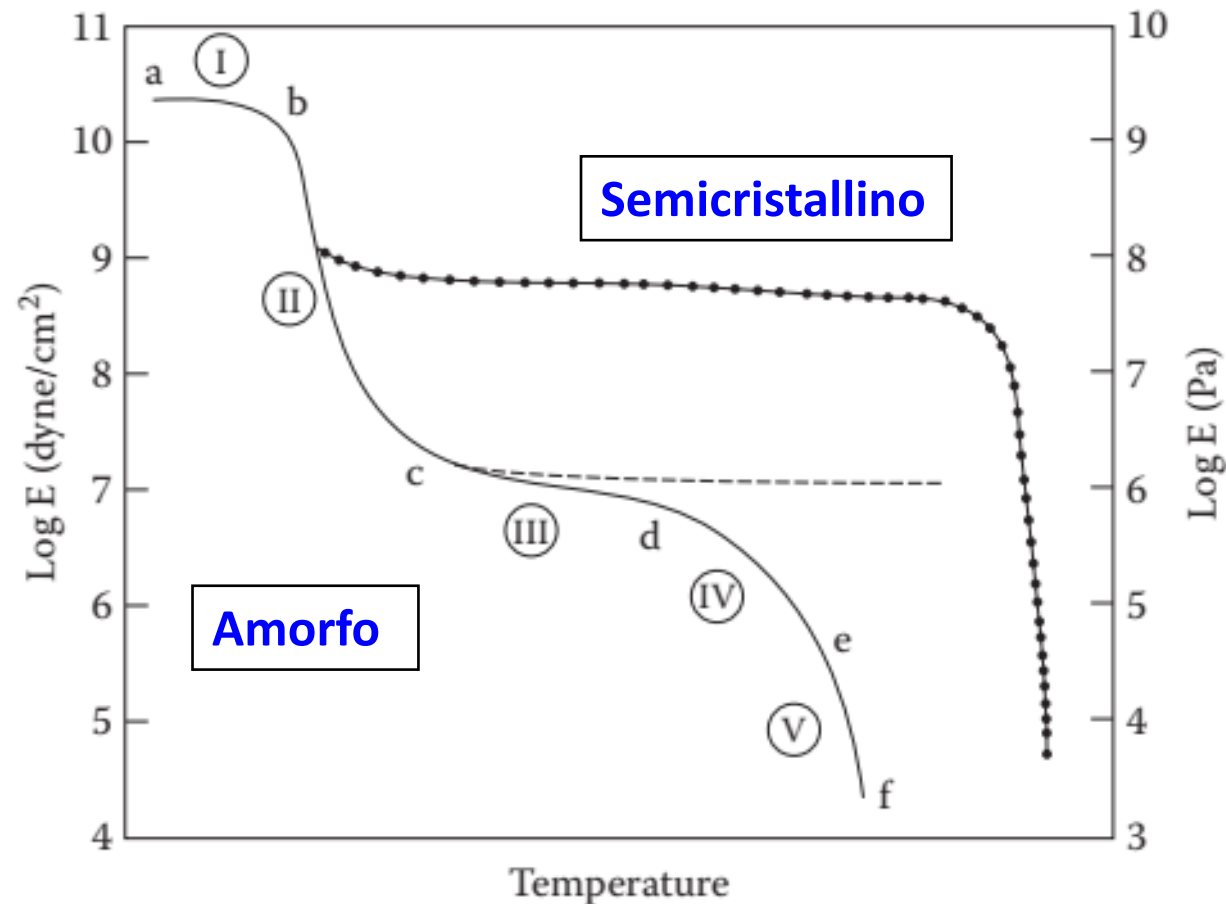
Polimeri termoplastici amorfi – T_g e volume libero



- C-B e E-H: polimero vetroso
- B,H: (T_g) transizione vetrosa, iniziano i movimenti delle molecole → polimero gommoso
- B-A: polimero gommoso → liquido viscoso senza transizioni evidenti
- D (T_m): Temperatura di fusione del polimero semicristallino
- F (T_m°): Temperatura di fusione del polimero completamente cristallino

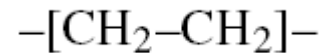
Polimeri termoplastici amorfi – T_g e volume libero

- Variazione delle caratteristiche meccaniche: polimero amorfo vs. semicristallino.

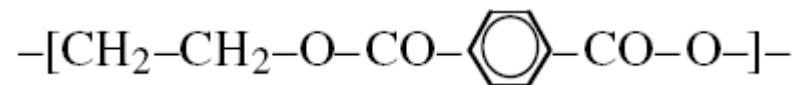


Polimeri termoplastici amorfi – Fattori che influenzano T_g

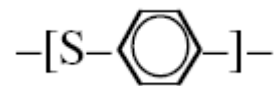
1. Rigidezza della catena



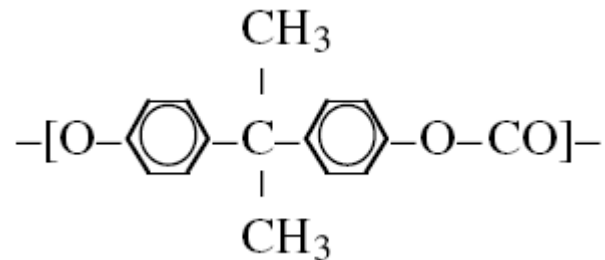
PE, polietilene, $T_g = -120^\circ\text{C}$



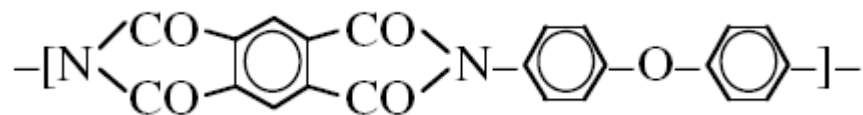
PET, polietilenetereftalato, $T_g = +70^\circ\text{C}$



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



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

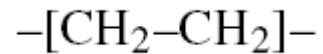


PI, poliimide, $T_g > 400^\circ\text{C}$

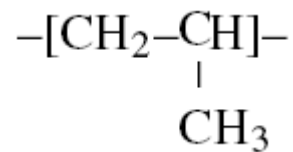
Non fusibile, decompone a 520°C

Polimeri termoplastici amorfi – Fattori che influenzano T_g

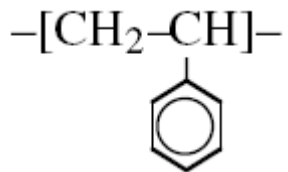
2. Gruppi laterali



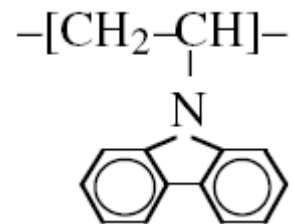
PE, polietilene, $T_g = -120^\circ\text{C}$



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

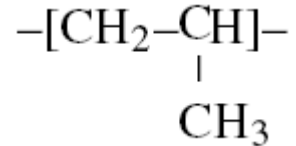
Polimeri termoplastici amorfi – Fattori che influenzano T_g

3. Effetto delle interazioni tra catene

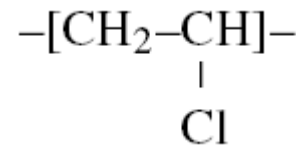


X	Momento di dipolo
-CH ₃	0
-O-CH ₃	1,2
-NH ₂	1,2
-OH	1,69
-COOH	1,73
-COOCH ₃	1,76
-Cl	2,05
-COCH ₃	2,78
-NO ₂	3,68
-CN	4,0

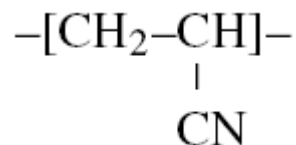
Tra le catene esistono interazioni più deboli (dipolo, dipolo indotto, di dispersione, legami a idrogeno...) dei legami primari nelle catene.



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

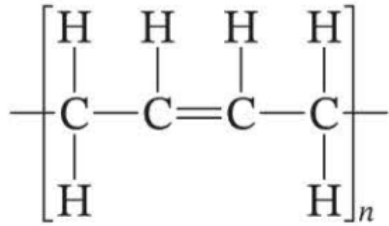
0

2,05

4

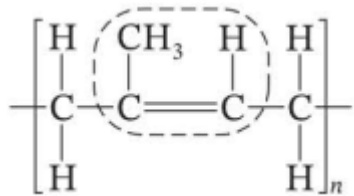
Polimeri termoplastici amorfi – Fattori che influenzano T_g

4. Configurazione



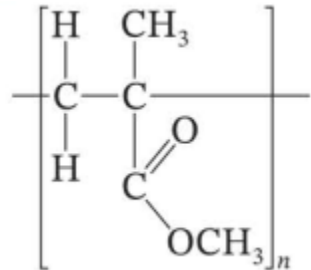
Polybutadiene cis $T_g = -108^\circ\text{C}$

Polybutadiene trans $T_g = -18^\circ\text{C}$



Polyisoprene cis $T_g = -73^\circ\text{C}$

Polyisoprene trans $T_g = -53^\circ\text{C}$



Poly(methyl methacrylate)

Isotactic $T_g = +45^\circ\text{C}$

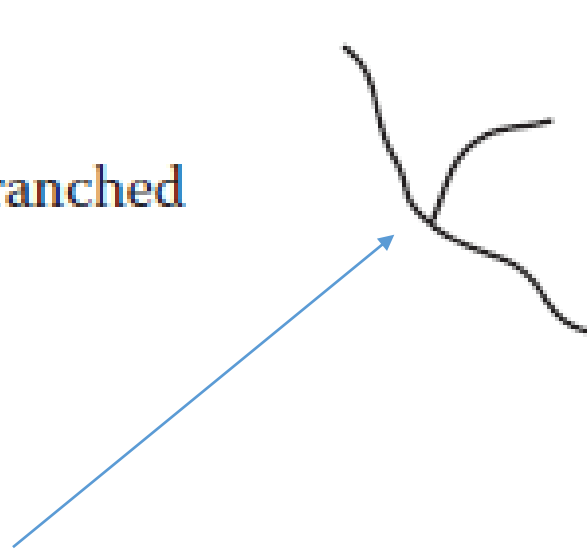
Atactic $T_g = +105^\circ\text{C}$

Syndiotactic $T_g = +115^\circ\text{C}$

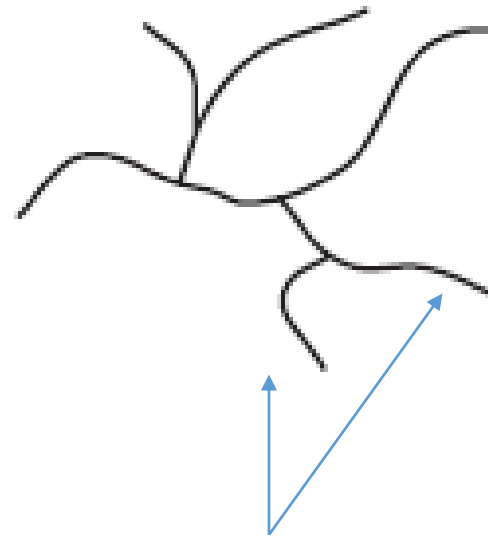
Polimeri termoplastici amorfi – Fattori che influenzano T_g

5. Ramificazioni (*branches*)

Branched



Poche ramificazioni laterali fanno diminuire T_g



Tante ramificazioni laterali fanno aumentare T_g :
effetto analogo alla presenza di gruppi laterali

Polimeri termoplastici amorfi – Fattori che influenzano T_g

→ In linea di massima, gli stessi fattori che influenzano T_g hanno lo stesso effetto su T_m e tali parametri non possono essere modificati in maniera indipendente!

Si può quindi trovare una correlazione sperimentale tra le due per polimeri caratterizzati da entrambe le transizioni.

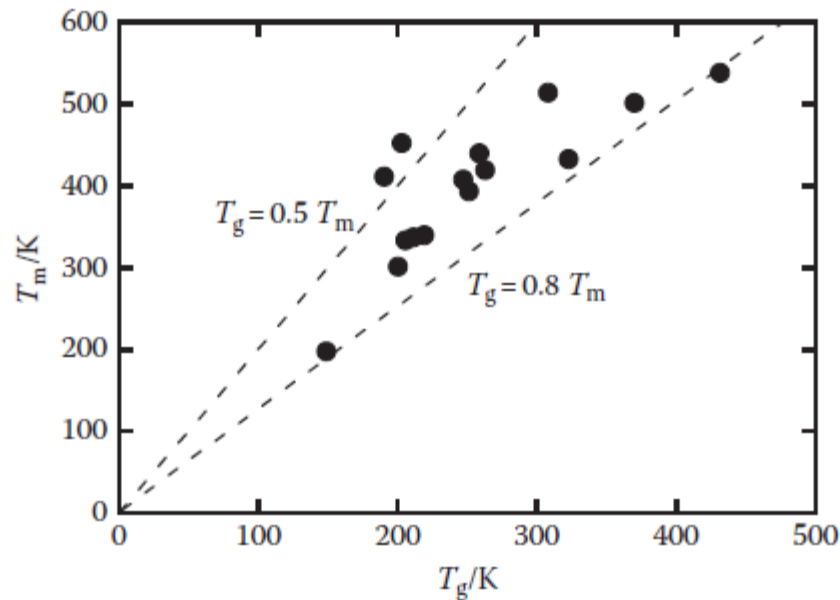


FIGURE 17.38 Plot of T_m against T_g for a variety of common polymers such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, poly(ethylene oxide) etc. (Data taken from Boyer, R.F., *Rubb. Chem. Technol.*, 36, 1303, 1963.)

Copolimeri termoplastici amorfi - T_g

- Copolimeri alternati e random $\rightarrow 1 T_g$
- Copolimeri a blocchi e graft $\rightarrow \geq 2 T_g$

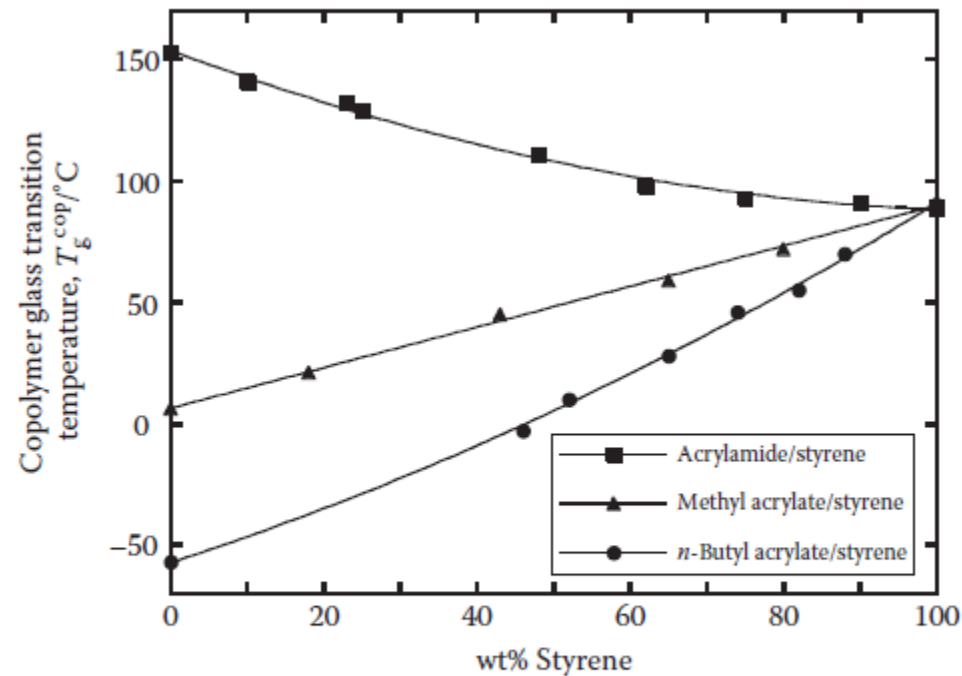
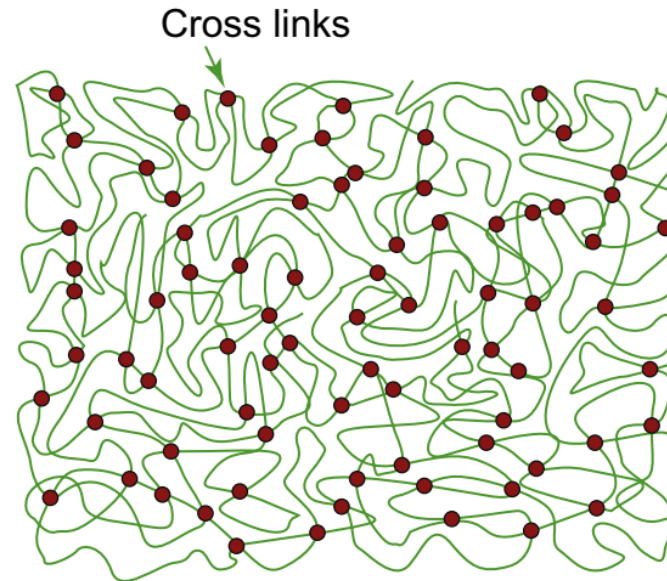


FIGURE 16.5 Variation of copolymer glass transition temperature with the weight fraction of styrene for various styrene-based statistical copolymers. (Data taken from Illers, K.H., *Kolloid-Zeitschrift.*, 190, 16, 1963.)

Polimeri termoindurenti - struttura cross-linked

- Termoindurenti: macromolecole reticolate in modo irreversibile (legami covalente) con struttura pressoché amorfa ed elevata densità di reticolazione. Il materiale finale è rigido e non si ammorbidisce all'aumento della temperatura.



Resina termoindurente

Polimeri termoindurenti - Fattori che influenzano la T_g

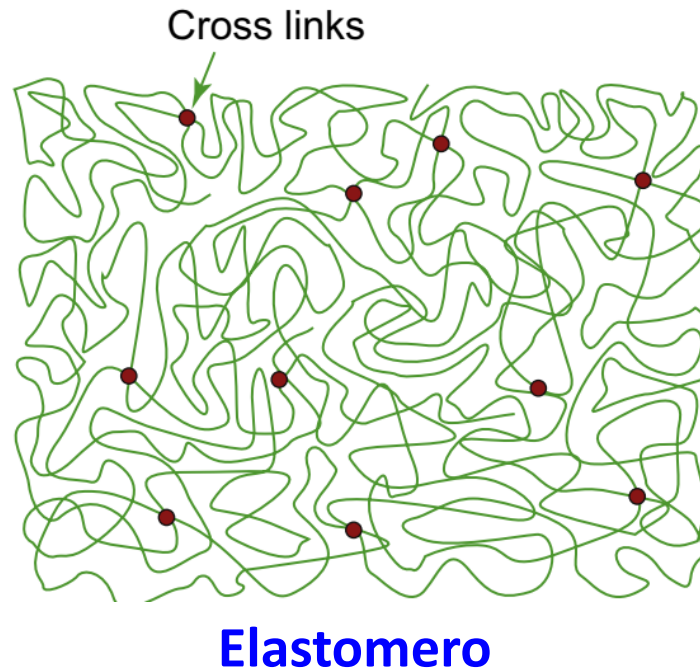
Densità di reticolazione

- La reticolazione in un polimero ha l'effetto di aumentare la T_g
- La reticolazione tende a ridurre il volume specifico del polimero, il che significa che il volume libero si riduce e quindi la T_g aumenta perché il movimento molecolare è reso più difficile.
- Se la densità dei legami è elevata il *range* di temperatura nel quale avviene la transizione si allarga → potrebbe non esserci, oppure non essere rilevabile (T troppo elevate).

Elastomeri - Struttura crosslinked

Requisiti strutturali per avere proprietà elastomeriche:

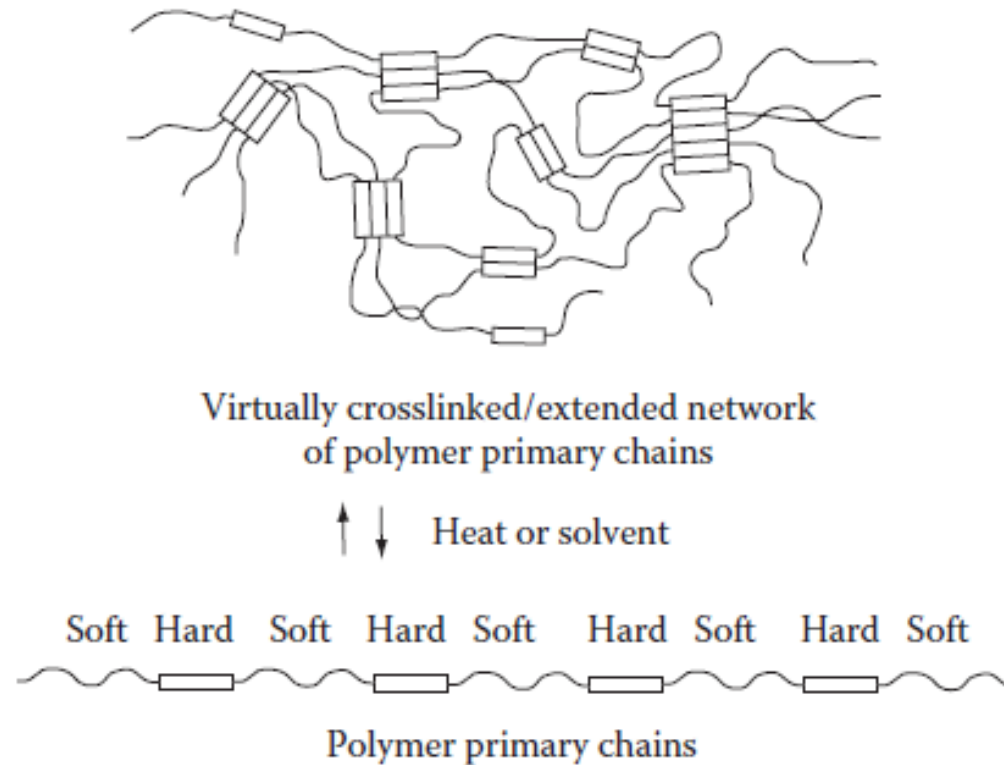
1. Il polimero deve essere sopra la sua T_g ;
2. Il polimero deve avere un basso grado di cristallinità ($x_c \rightarrow 0$);
3. Il polimero deve avere una bassa densità di reticolazione.



Elastomeri - Tipologie

- Elastomeri reticolati: macromolecole reticolate in modo irreversibile (legami covalenti) con struttura prevalentemente amorfa e densità di reticolazione tipicamente bassa (bassa durezza). **Non è possibile un rammollimento.**
- Elastomeri termoplastici: macromolecole in cui i «crosslink» sono di natura fisica e non chimica → si possono riportare in stato fluido con aumento di temperatura.

Elastomeri termoplastici

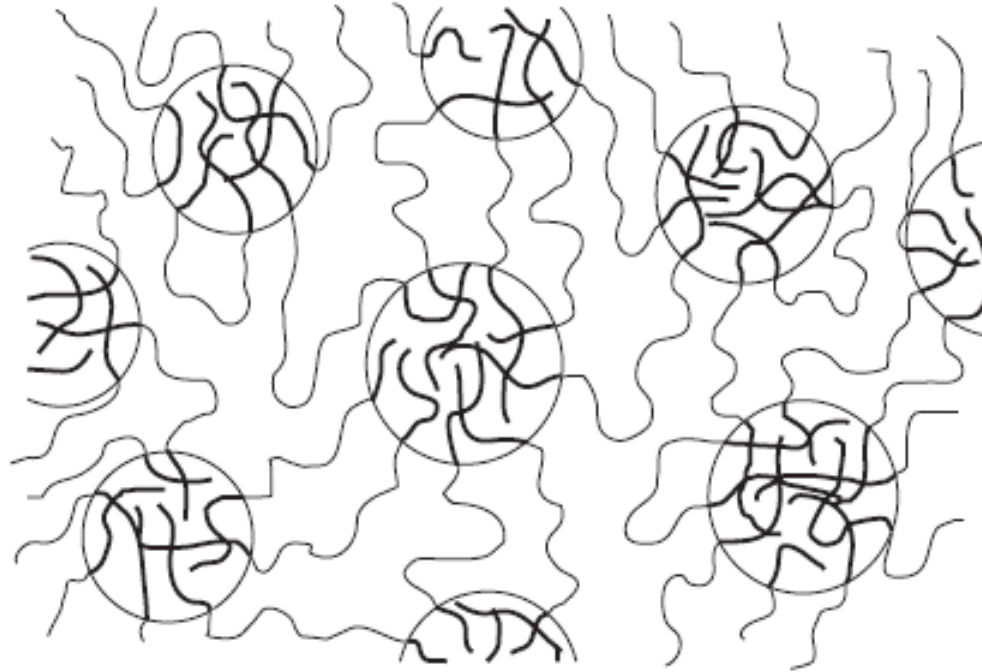


Poliuretani

HARD = diisocianato reagito con poliolo → tendono ad aggregarsi, a cristallizzare e a formare legami H

SOFT = poliolo prepolimero → sopra T_g

Elastomeri termoplastici



Terpolimeri tipo ABA (es. polistirene – polidienne – polistirene)

Non essendoci compatibilità a livello molecolare tra A e B, si formano domini ricchi di A (polistirene – HARD, sotto T_g) in una matrice di B (polidiene – SOFT, sopra T_g).