

INGEGNERIA MECCANICA

CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI

MATERIALI POLIMERICI

INGEGNERIA MECCANICA - CORSO DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI

Introduzione ai Materiali Polimerici

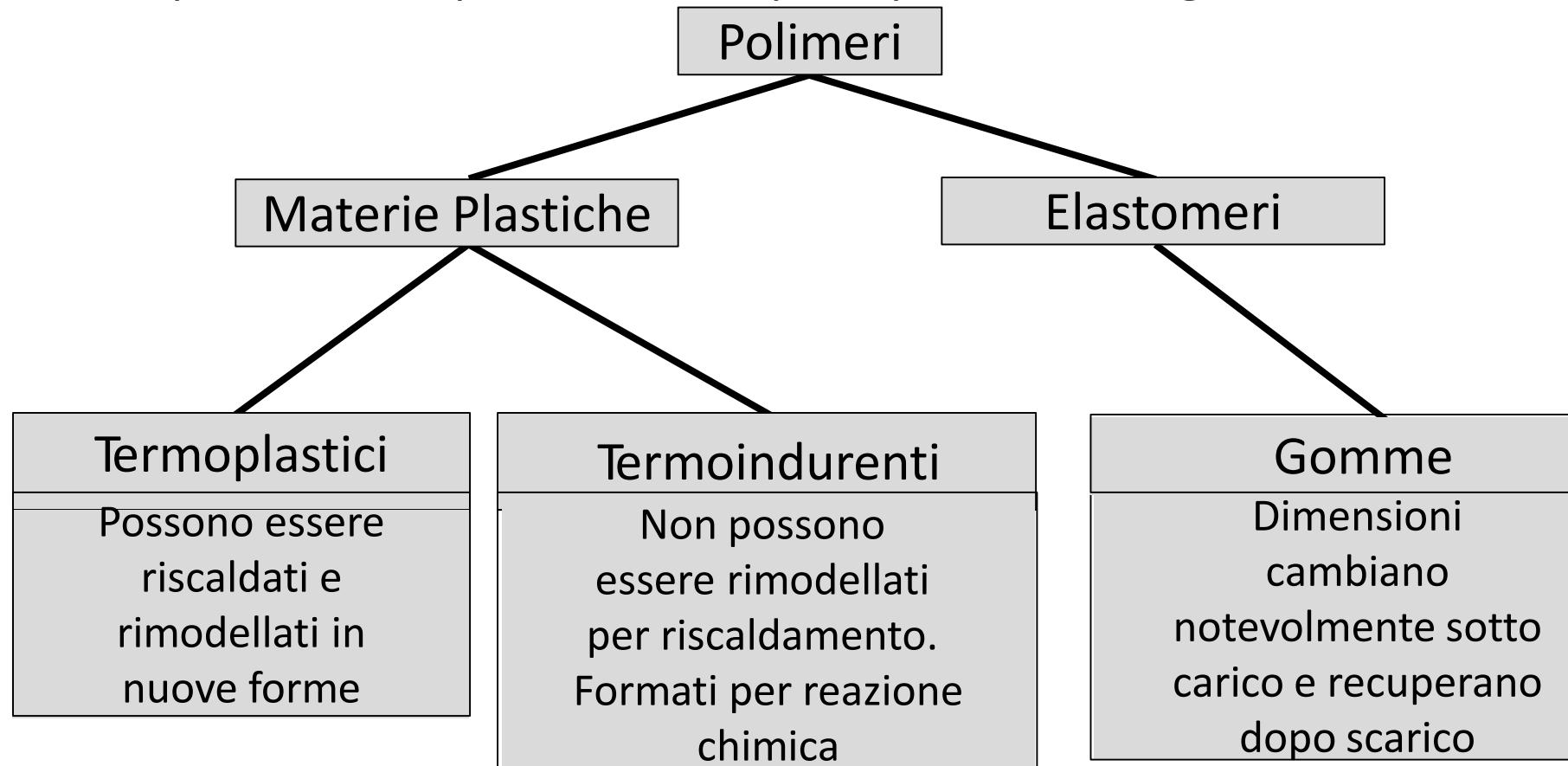
- Materiali artificiali in più rapida crescita al mondo, con una crescita complessiva di circa il 500% in termini di peso dal 1976 al 2010.
- I materiali polimerici continuano a sostituire metalli, vetro e carta in molti mercati, tra cui quello automobilistico, degli imballaggi e delle costruzioni.



Le proprietà favorevoli includono: ampia gamma di proprietà, facilità di produzione, basso costo, isolanti di elettricità, leggerezza e attenuazione del rumore.

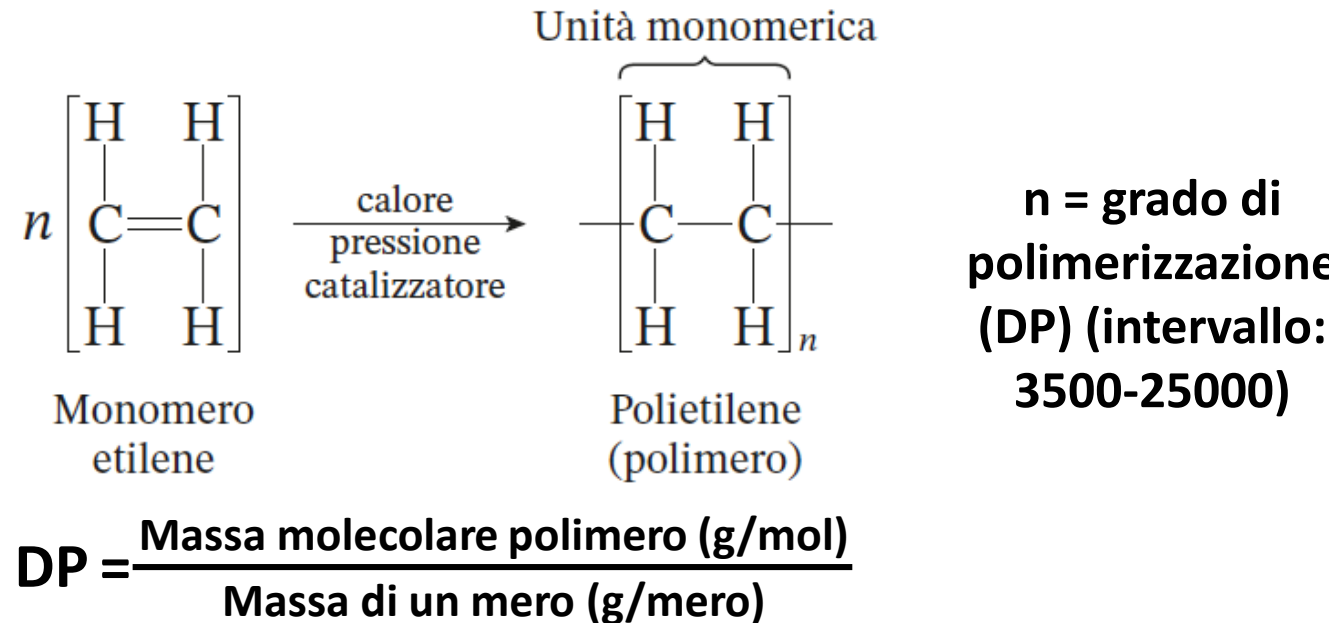
Classificazione dei Polimeri

- Polimero: : "Poly" significa molti e "meros" significa parti
- I polimeri comprendono due principali sottocategorie:



Reazioni di Polimerizzazione

- Polimerizzazione per crescita di catena: piccole molecole legate covalentemente per formare lunghe catene (monomeri)
- Esempio: etilene

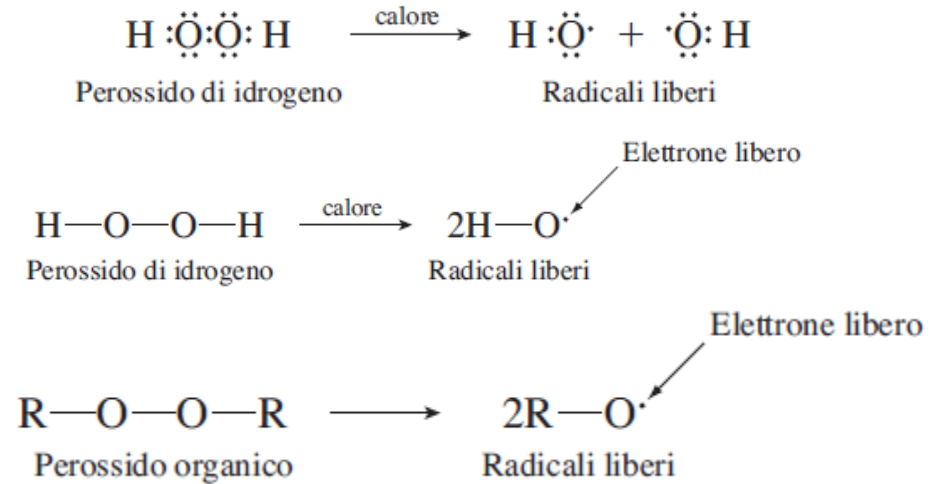


- **Funzionalità:** numero di legami attivi in un monomero

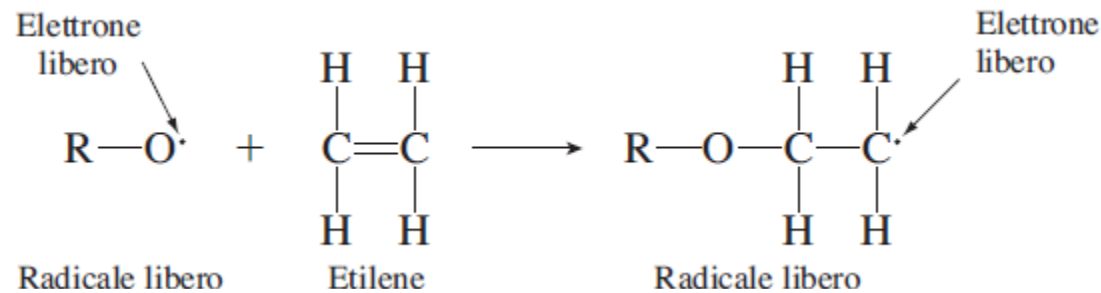
Polimerizzazione a Catena - Stadi

- Iniziazione:
 - è necessario un radicale
 - esempio: H_2O_2

In generale



- Uno dei radicali liberi reagisce con la molecola di etilene per formare un radicale libero con catena più lunga



Polimerizzazione a Catena - Stadi

- Propagazione: processo di estensione della catena polimerica per addizione successiva di monomeri



- La catena polimerica cresce spontaneamente e l'energia del sistema viene abbassata dal processo di polimerizzazione
- Terminazione: processo di completamento della catena
 - per addizione di un radicale libero di terminazione
 - combinazione di due catene
 - impurezze



Accoppiamento di due catene

Peso Medio Molecolare

- Il peso medio molecolare è determinato con speciali tecniche fisico-chimiche

$$\overline{M}_m = \frac{\sum f_i M_i}{\sum f_i}$$

\overline{M}_m = peso medio molecolare dei termoplastici
 M_i = peso molecolare medio di ogni singola frazione ponderale
 f_i = frazione ponderale del materiale che ha pesi molecolari di un ben preciso intervallo

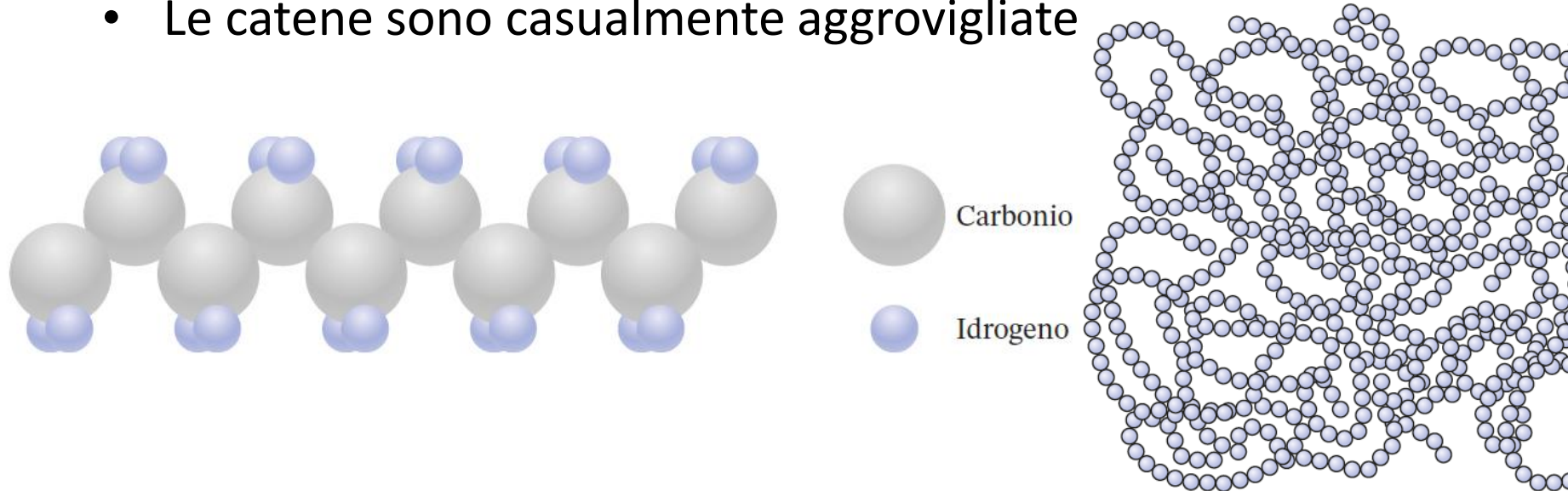
- Esempio:

Intervallo di pesi molecolari, g/mole	M_i	f_i	$f_i M_i$
5 000-10 000	7 500	0.11	825
10 000-15 000	12 500	0.17	2125
15 000-20 000	17 500	0.26	4550
20 000-25 000	22 500	0.22	4950
25 000-30 000	27 500	0.14	3850
30 000-35 000	32 500	0.10	3250
		$\Sigma = 1.00$	$\Sigma = 19\,550$

$$\overline{M}_m = \frac{19,550}{1} = 19,550 \text{ g/mole}$$

Struttura di Polimeri Lineari non cristallini

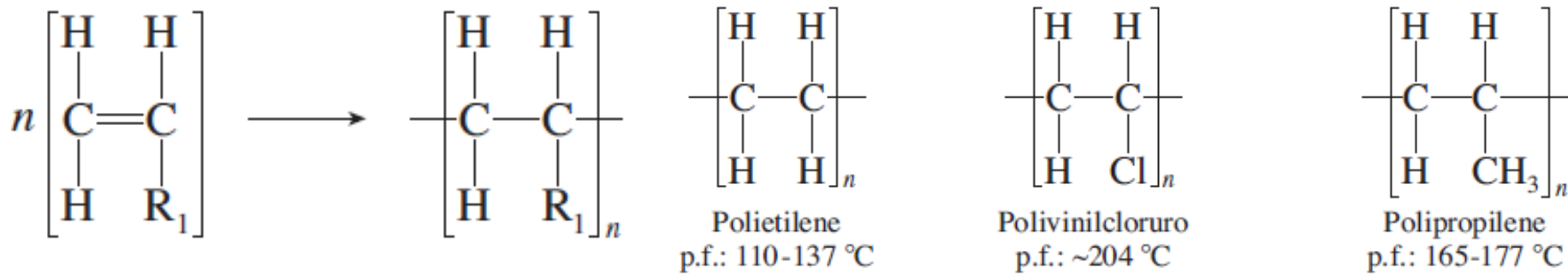
- Configurazione a zig-zag nell'etilene dovuta all'angolo di 109° tra i legami covalenti del carbonio
- Le catene sono casualmente aggrovigliate



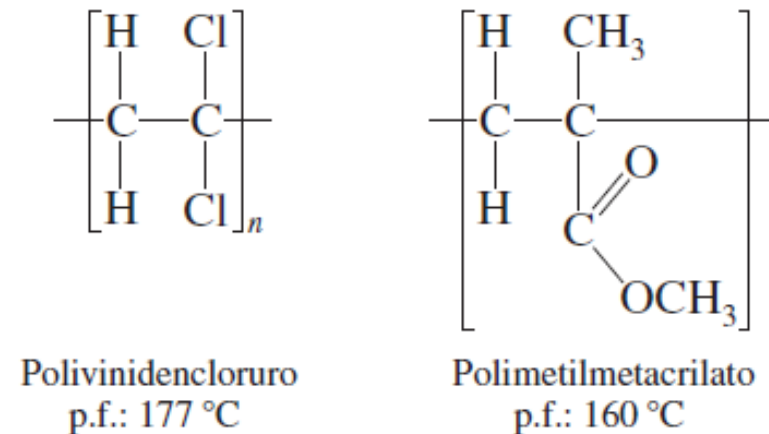
- L'aggrovigliamento aumenta la resistenza meccanica a trazione
- Il legame tra le catene molecolari è del tipo a dipolo permanente debole
- La presenza di ramificazioni diminuisce la resistenza meccanica a trazione

Polimeri Vinilici e Vinilidenici

- **Polimeri vinilici:** un atomo di idrogeno viene sostituito da un altro atomo o da un gruppo di atomi



- **Polimeri vinilidenici:** sia l'idrogeno sia il carbonio sono sostituiti da un altro atomo o da un gruppo di atomi



Omopolimeri e Copolimeri

- **Omopolimeri:** la catena polimerica è costituita da una singola unità ripetitiva

Esempio: AAAAAAAAA

- **Copolimeri:** le catene polimeriche sono costituite da due o più unità ripetitive
 - copolimeri casuali: monomeri differenti inseriti casualmente nelle catene. Es.: ABBABABBAAAAABA
 - copolimeri alternati: ordine alternato definito di monomeri diversi. Es.: ABABABABABAB
 - copolimeri a blocchi: monomeri diversi disposti in lunghe sequenze (blocchi). Es.: AAAAAA.....BBBBBBBBB.....
 - copolimeri a innesto: un tipo di monomero inserito alla lunga catena di un altro. Es.: AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

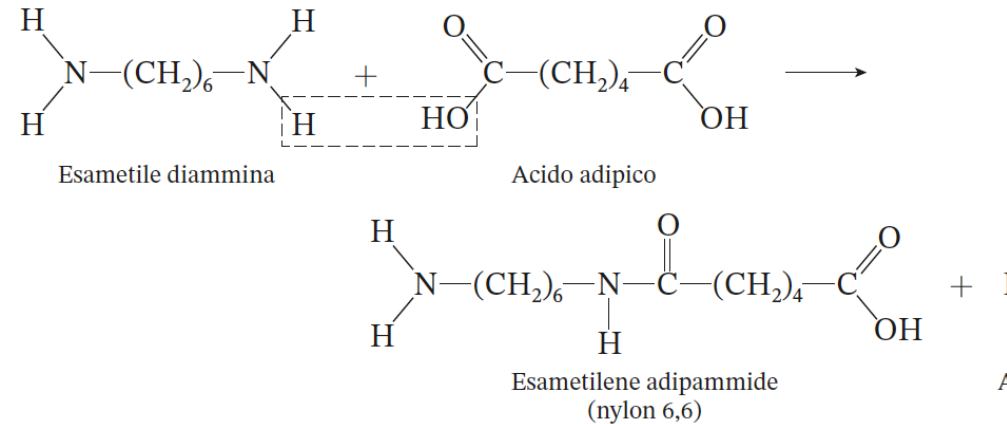
B B
B B
R R

Altri metodi di Polimerizzazione

- **Polimerizzazione a stadi:**

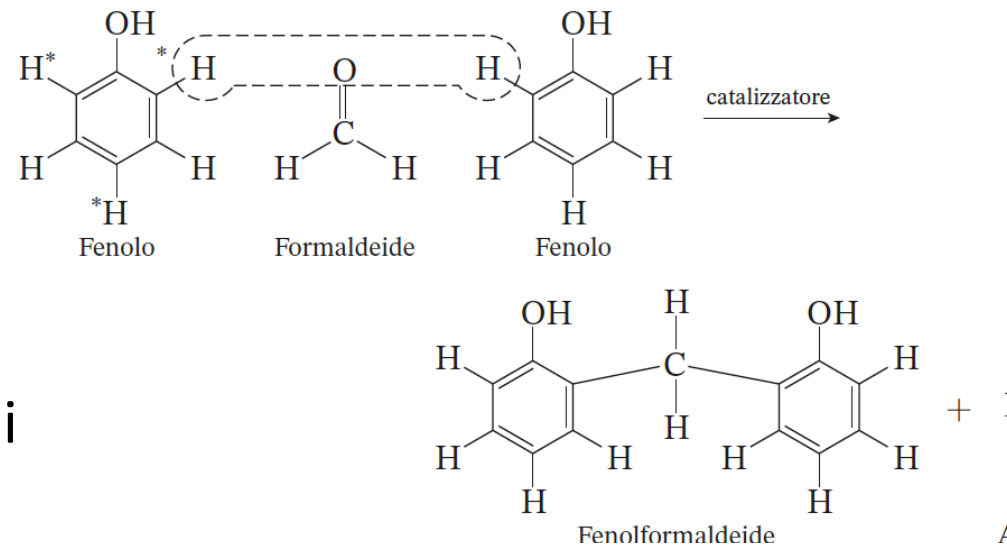
i monomeri reagiscono chimicamente tra loro per produrre polimeri lineari

e una piccola molecola come prodotto secondario



- **Polimerizzazione per reticolazione:**

la reazione chimica avviene in più di due siti di reazione (rete 3D)



Polimerizzazione Industriale

Materiali grezzi:
Gas naturale,
petrolio e carbone

polimerizzazione



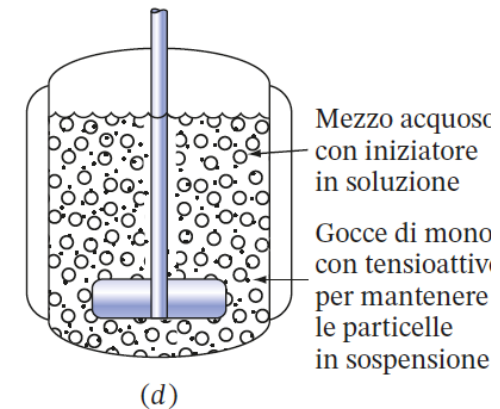
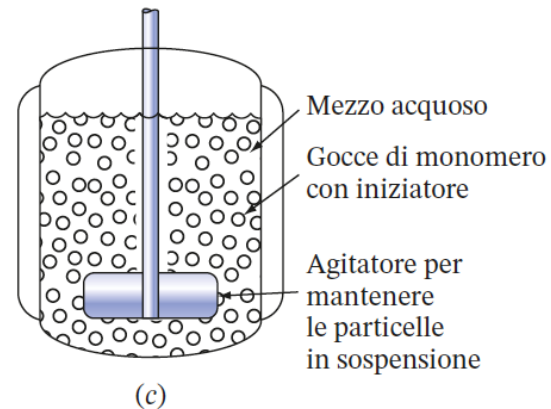
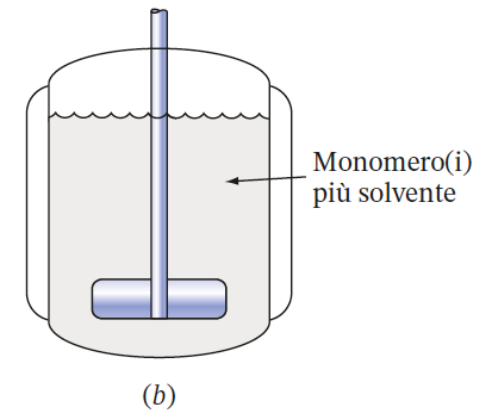
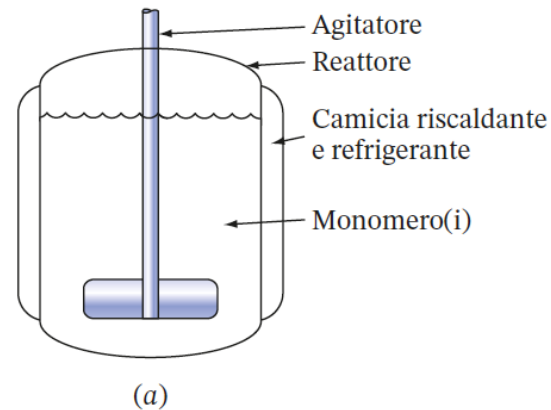
Granuli, pastiglie,
polveri o liquidi

Polimerizzazione in massa: il monomero e l'attivatore sono miscelati in un reattore e riscaldato e raffreddato come richiesto

Polimerizzazione in soluzione: il monomero viene sciolto in un solvente non reattivo e un catalizzatore

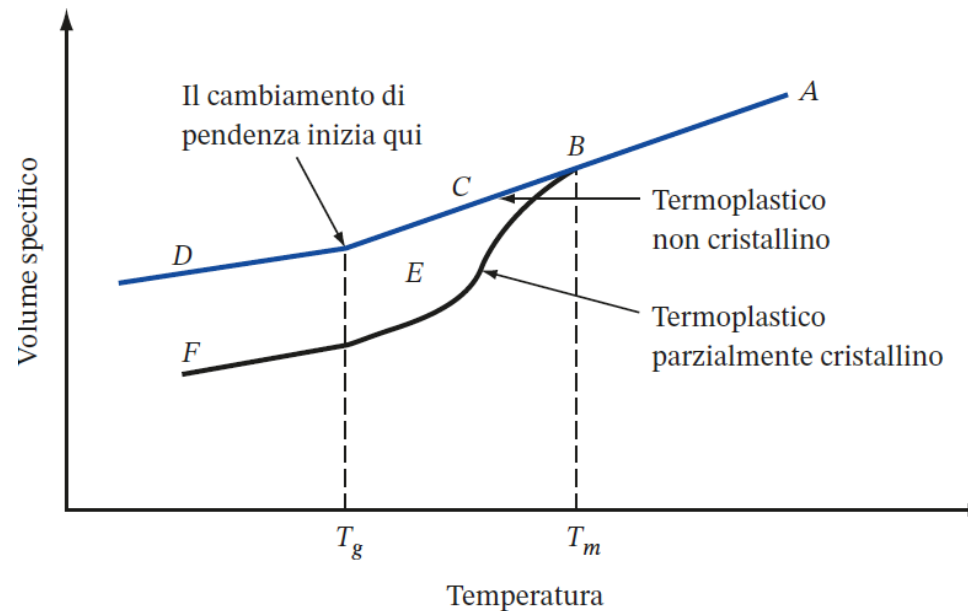
Polimerizzazione in sospensione: il monomero e il catalizzatore sono sospesi in acqua

Polimerizzazione in emulsione: il monomero e il catalizzatore sono sospesi in acqua insieme ad un emulsionante



Solidificazione dei Termoplastici

- Non c'è una variazione improvvisa del volume specifico nel raffreddamento di un termoplastico non cristallino



T_g = temperatura di transizione vetrosa

vetro ← sotto T_g sopra → gommoso
fragile

T_g per poliestere: -110°C
per PVC: 82°C

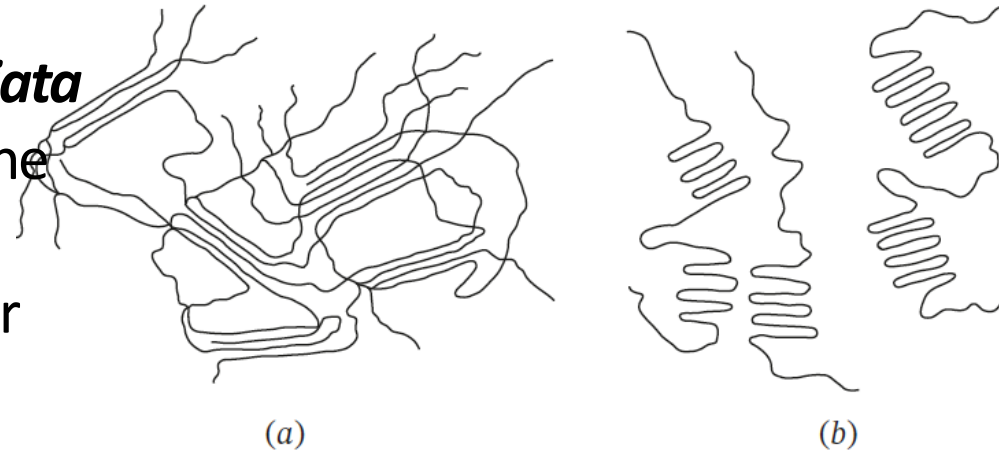
- Per i termoplastici cristallini, avviene una repentina diminuzione nel volume specifico dovuta al maggiore impacchettamento delle catene polimeriche

Struttura di termoplastici parzialmente cristallini

- Maggiore lunghezza delle regioni cristalline: 5-50 nm

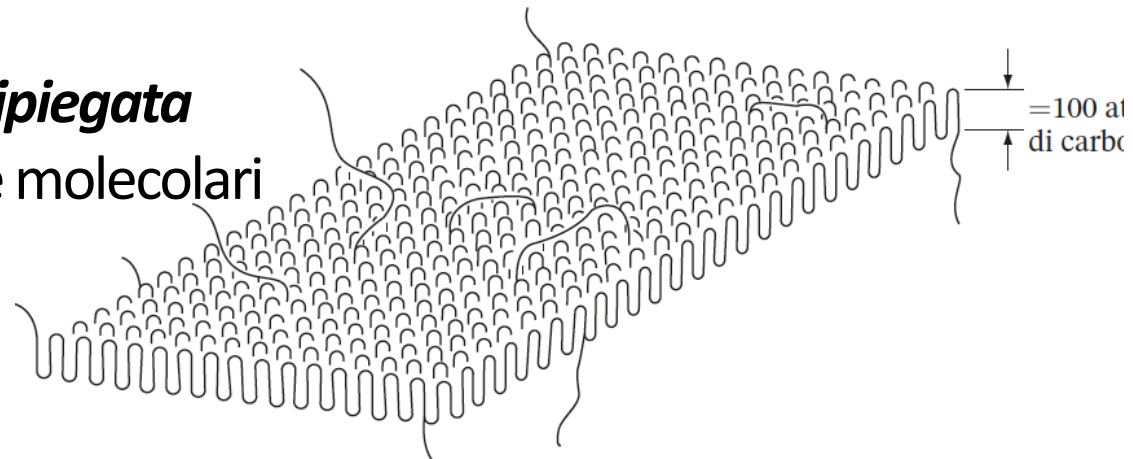
- **Modello della micella frangiata**

(a): lunghe catene polimeriche di 5000 nm disposte in successione e disordinate per tutta la lunghezza della molecola polimerica



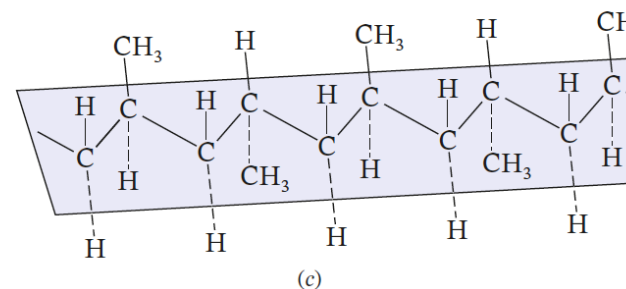
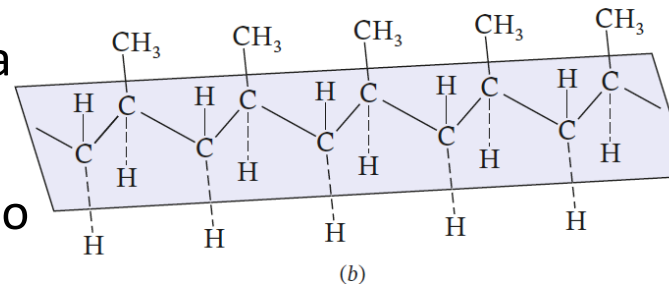
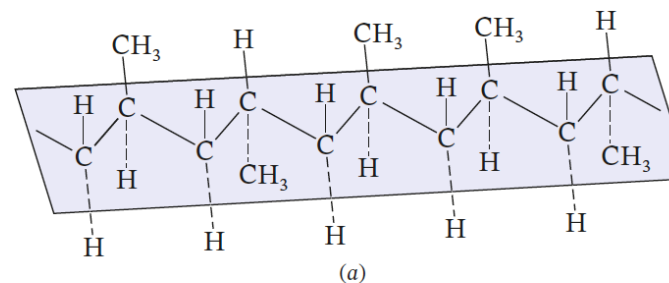
- **Modello della catena ripiegata**

(b): sezioni delle catene molecolari ripiegate su se stesse



Stereoisomerismo nei termoplastici

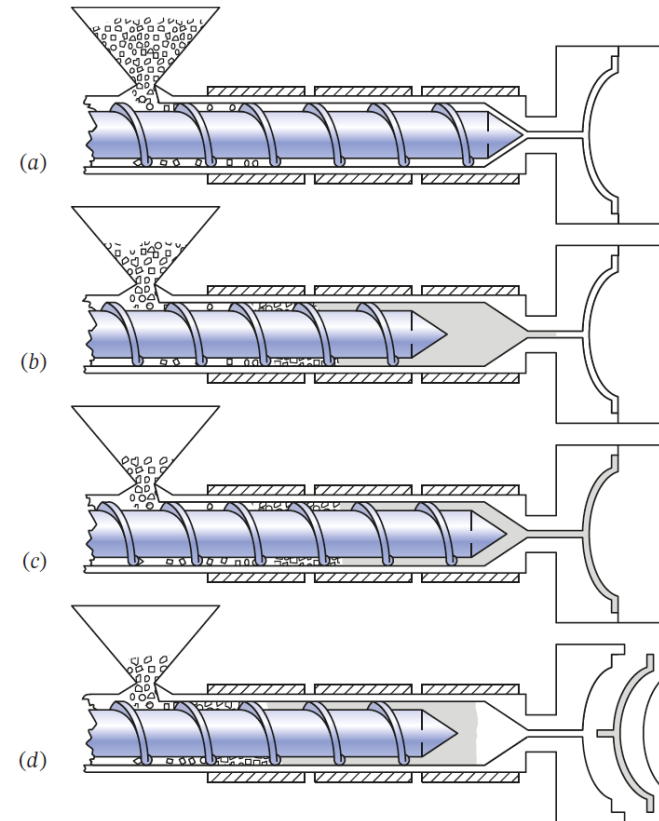
- **Stereoisomero**: stessa composizione chimica, ma differente disposizione strutturale
- Il polipropilene può esistere in tre differenti strutture
 - **Stereoisomero atattico**: il gruppo metilico pendente del polipropilene è disposto casualmente su entrambi i lati della catena principale di carbonio
 - **Stereoisomero isotattico**: il gruppo metilico è sempre dallo stesso lato della catena di carbonio
 - **Stereoisomero sindiotattico**: il gruppo pendente si alterna regolarmente da un lato e dall'altro della catena principale



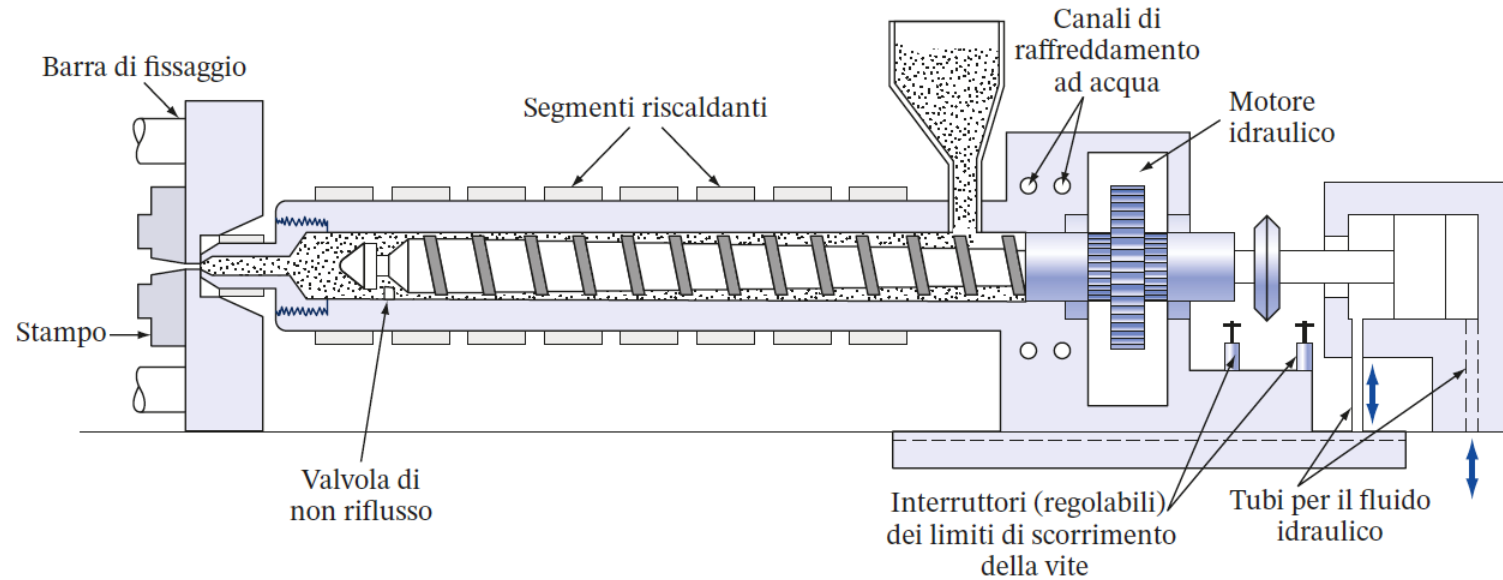
Lavorazione dei Materiali Polimerici

Stampaggio a iniezione: per fabbricare componenti termoplastici, i granuli o pellet di materia plastica vengono trasformati in fogli, barre, sezioni, tubi o altri prodotti finiti attraverso un processo chiamato stampaggio a iniezione.

- Nello stampaggio a iniezione, viene utilizzato un meccanismo a vite alternata per comprimere i granuli o i pellet precedentemente fusi in uno stampo (per materiali termoplastici).
- L'albero della vite mantiene la pressione sul materiale fuso fino alla solidificazione.
- Lo stampo è raffreddato ad acqua per raffreddare rapidamente il materiale per solidificare.
- Lo stampo viene quindi aperto e la parte viene espulsa



Stampaggio a iniezione



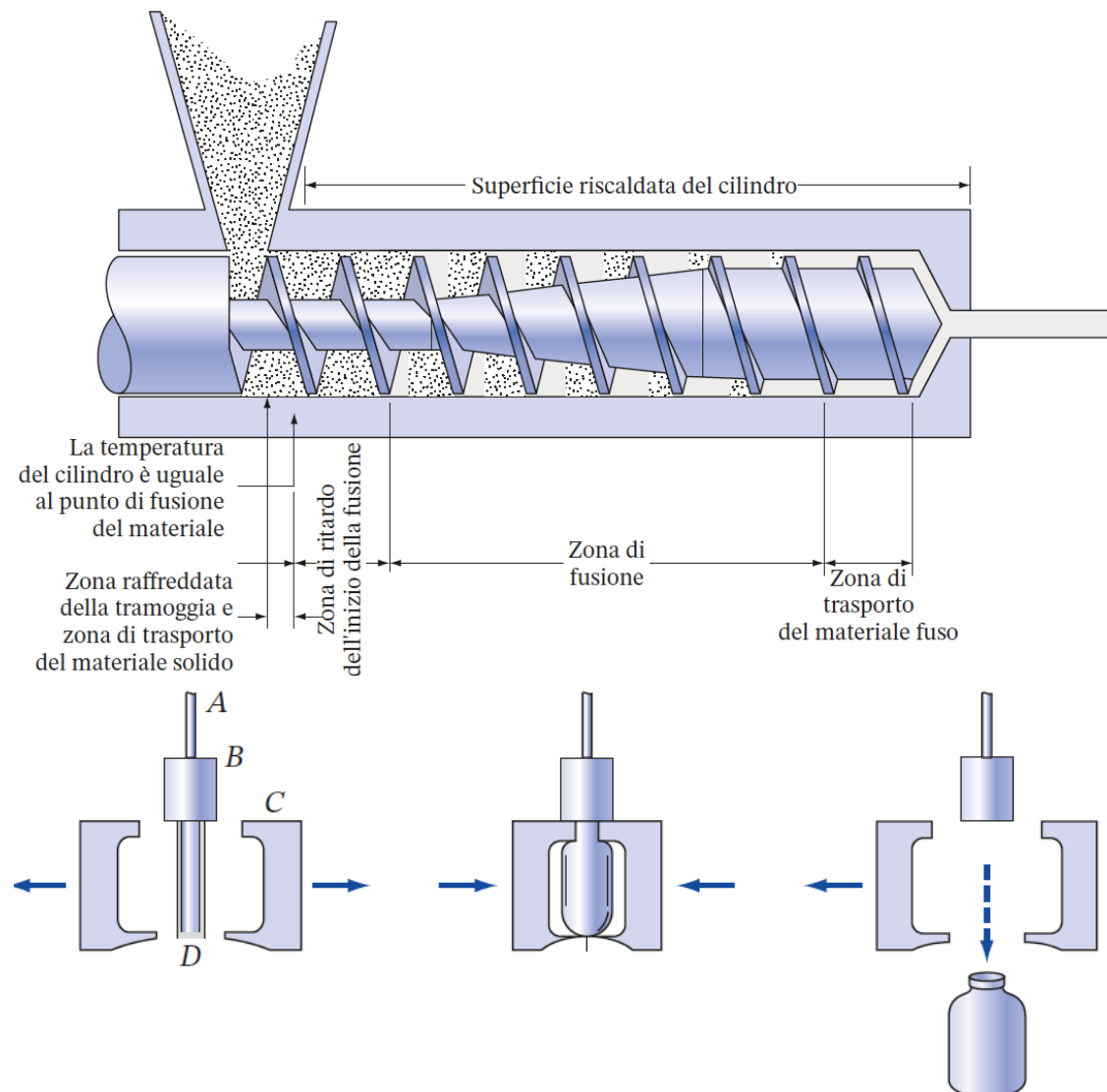
Vantaggi:

- Parti di alta qualità
- Velocità di produzione rapida
- Basso costo del processo
- Buona finitura superficiale
- Altamente automatizzato
- Forme complesse

Svantaggi:

- Alto costo delle macchine
- Il processo richiede un attento monitoraggio e controllo

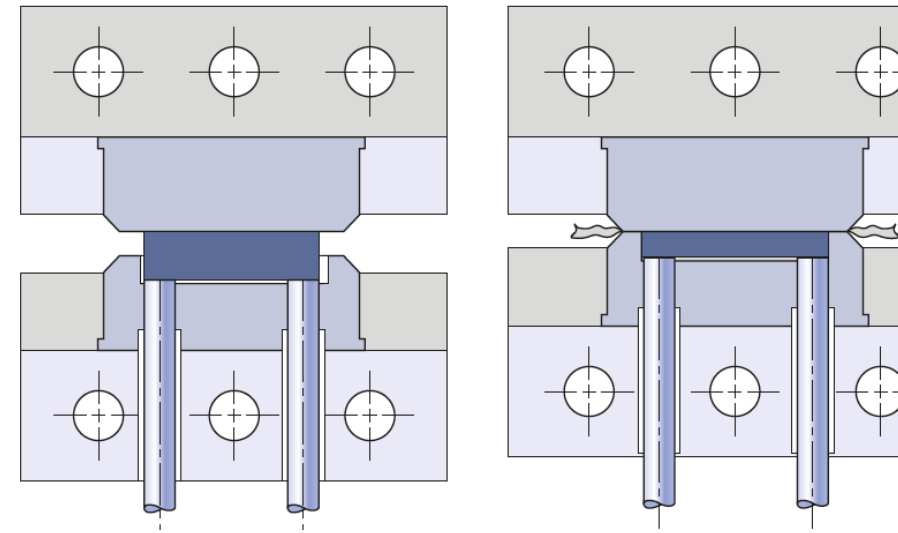
Estrusione, Stampaggio per Soffiatura e Termoformatura



- **Estrusione (a):** la plastica fusa è forzata da una vite rotante in una matrice per produrre tubi, barre etc.
- **Stampaggio per soffiatura (b):** l'aria compressa viene insufflata in un cilindro o tubo riscaldato di plastica per comprimerla contro la parete dello stampo
- **Termoformatura:** un foglio di plastica riscaldata viene forzato per pressione contro le pareti dello stampo

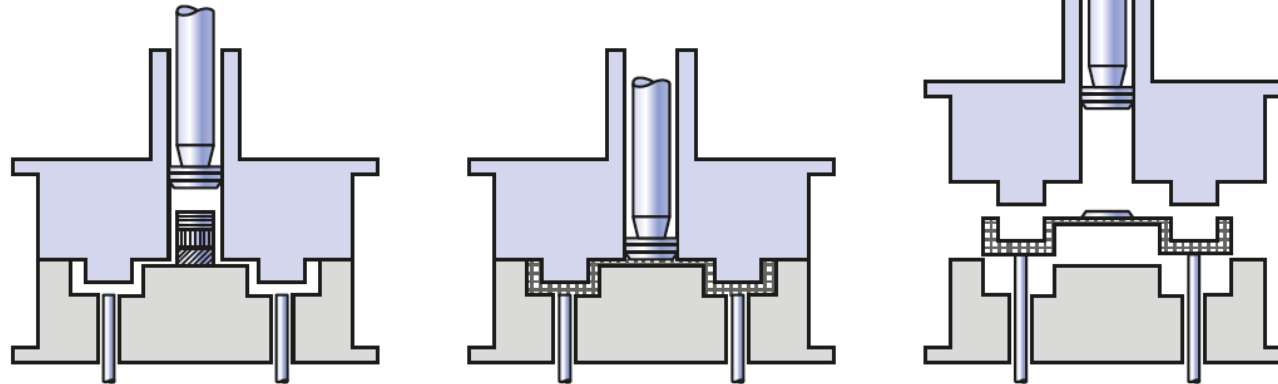
Processi anche per Termoindurenti

- **Stampaggio per compressione:** viene applicata pressione, tramite la parte superiore dello stampo, alla resina preriscaldata che riempie le cavità
- Per i termoindurenti, il riscaldamento prosegue per far completare il processo di reticolazione
- La componente solidificata viene poi espulsa e il materiale in eccesso viene rimosso
 - basso costo iniziale, semplice
 - bassa usura ed abrasione degli stampi
 - difficoltà di stampare parti complesse
 - si formano le sbavature



Processi anche per Termoindurenti

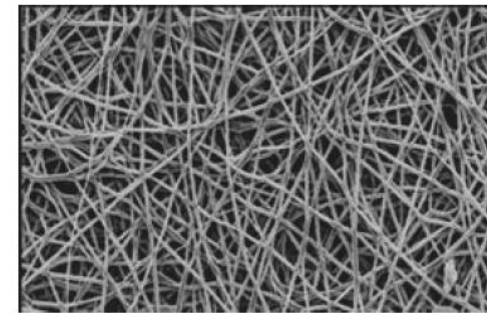
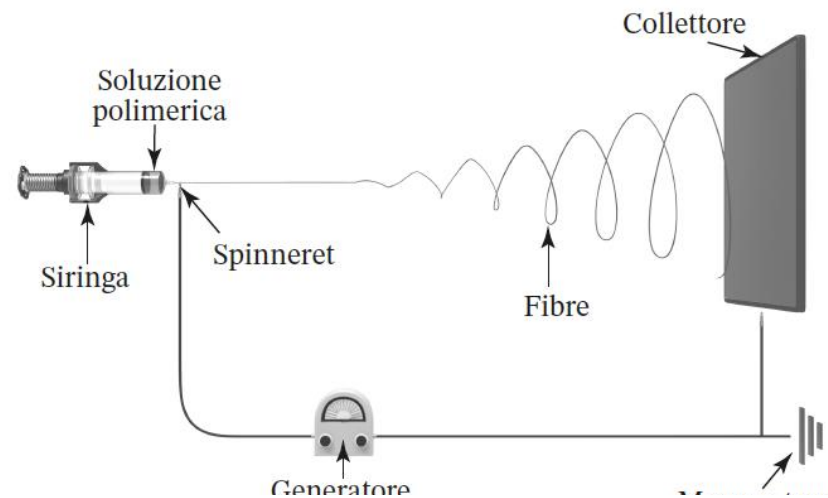
- **Stampaggio per trasferimento:** Un pistone forza la resina plastica preriscaldata, posta in una camera fuori dallo stampo, nelle cavità dello stampo mediante canali ed aperture
 - Non si formano sbavature
 - Più pezzi nello stesso tempo
 - Può essere utilizzata per parti piccole e complesse



- Lo stampaggio per iniezione si usa anche per lavorare i materiali termoindurenti
 - Speciali camicie di riscaldamento-raffreddamento vengono aggiunte alle tradizionali macchine di stampaggio per iniezione

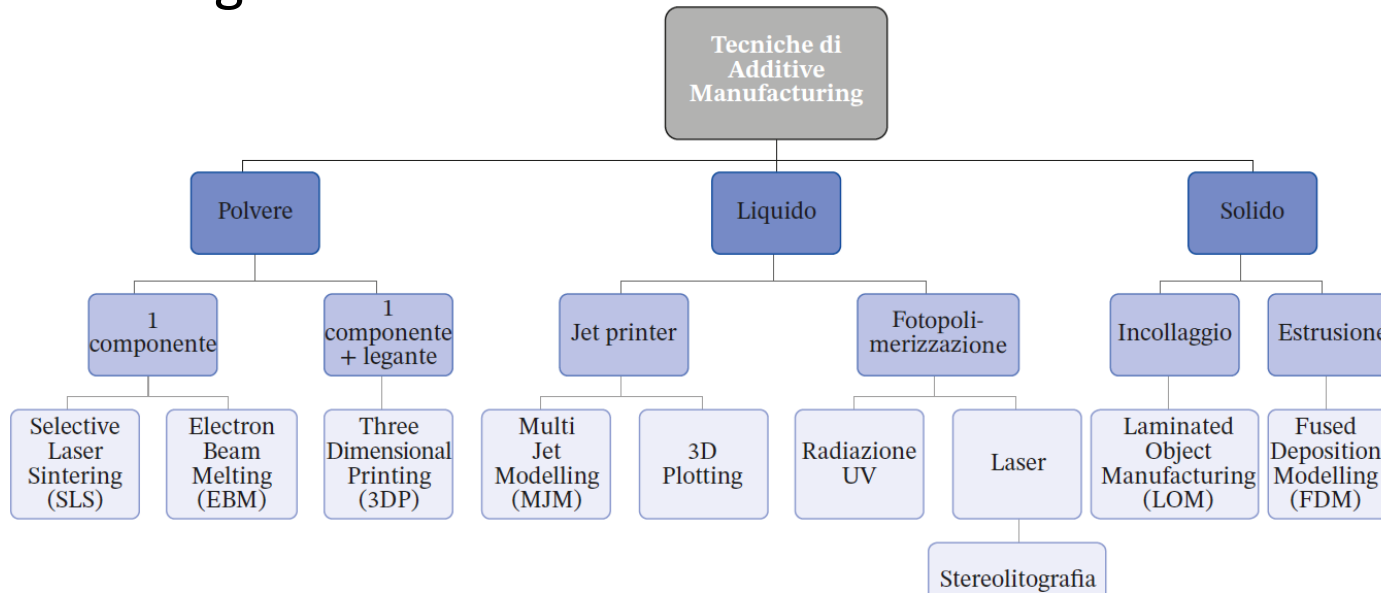
Tecniche di lavorazione avanzate

- **Elettrofilatura (electrospinning):** processo di filatura basato su interazioni elettrostatiche, che permette di ottenere nano-micro fibre solide, lunghe e di diametro uniforme, basandosi sullo stiramento di materiale polimerico da soluzione o di metallo fuso
- Ciò è reso possibile dall'applicazione di un campo elettrico esterno che, grazie alle repulsioni elettrostatiche tra le superfici cariche e l'evaporazione del solvente, permette una filatura continua



Tecniche di lavorazione avanzate

- **Additive Manufacturing (AM)**: processo con cui si realizzano oggetti partendo da modelli tridimensionali, aggiungendo uno strato di materiale per volta (*layer-by-layer*), diversamente dalle tecniche tradizionali sottrattive (*subtractive manufacturing*) in cui si parte da un blocco di materiale che viene lavorato fino a ottenere la geometria desiderata.



Materiali Termoplastici per Uso Generale

- Polietilene, polivinil-cloruro (PVC), polipropilene e i poliesteri rappresentano la maggior parte delle vendite dei materiali polimerici

Tabella 10.2 Alcune proprietà di alcuni termoplastici per uso generico

Materiali	Densità g/cm ³	Resistenza a trazione, MPa	Resistenza all'impatto Izod, J/m	Rigidità dielettrica V/mm	Massima temperatura senza carico °C
Polietilene:					
bassa densità	0.92-0.93	6-17	–	1900	80-100
alta densità	0.95-0.96	20-37	20-750	1900	80-120
PVC rigido, clorurato	1.49-1.58	52-62	50-300	–	110
Polipropilene, uso generale	0.90-0.91	33-38	20-120	25 000	110-150
Stirene-acrilonitrile (SAN)	1.08	69-83	20-27	70 000	60-105
ABS, uso generale	1.05-1.07	41	320	1500	70-95
Acrilati, uso generale	1.11-1.19	76	120	17 700-19 700	55-110
Cellulosici, acetati	1.2-1.3	21-55	60-360	9800- 23 500	60-105
Politetrafluoroetilene	2.1-2.3	7-28	130-210	15 800- 19 700	290

Fonte: *Materials Engineering*, maggio 1972.

Polietilene

- Termoplastico trasparente, tendente al bianco traslucido

- Tipologie:

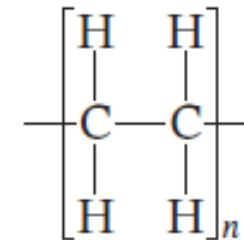
- bassa densità



- alta densità



- lineare a bassa densità



Polietilene
p.f.: 110-137 °C

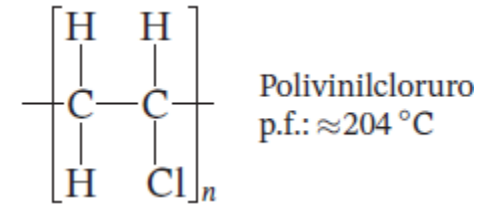
Tabella 10.3 Alcune proprietà del polietilene ad alta e a bassa densità

Proprietà	Polietilene a bassa densità	Polietilene lineare a bassa densità	Polietilene ad alta densità
Densità, g/cm ³	0.92-0.93	0.922-0.926	0.95-0.96
Resistenza a trazione, MPa	0.9-2.5	1.8-2.9	2.9-5.4
Allungamento,%	550-600	600-800	20-120
Cristallinità,%	65	...	95

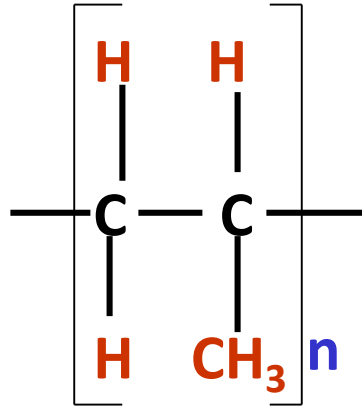
- *Applicazioni:* contenitori, isolamento termico, tubature per impianti chimici, bottiglie, oggetti per uso domestico etc

Polivinilcloruro e Copolimeri

- Il PVC è poco sostanzialmente amorfo e la porzione cristallina non ricristallizza
- Gli atomi di cloro producono forti momenti di dipolo e causano anche repulsione elettrostatica
- L'omopolimero PVC ha alta resistenza meccanica (52- 62MPa) ed è fragile
- **Compounding del PVC:** si possono modificare e migliorare le proprietà
 - *plasticizzanti:* forniscono flessibilità. Es.: ftalati
 - *stabilizzanti termici:* prevengono la degradazione termica. Es.: composti di piombo e di stagno
 - *lubrificanti:* aiutano lo scorrimento del fuso del PVC. Es.: esteri grassi e saponi metallici
 - *riempitivi:* abbassano i costi. Es.: carbonato di calcio
 - *pigmenti:* danno il colore

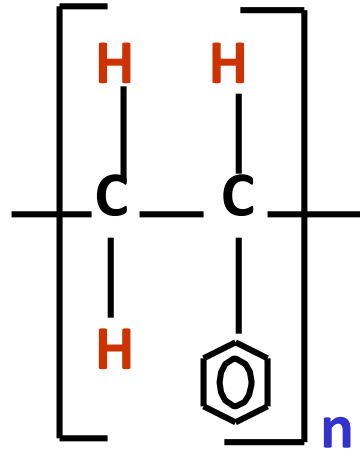


Polipropilene



- Il gruppo metilico sostituisce un carbonio ogni due atomi di carbonio della catena principale
- Alto punto di fusione (165-177°C) e alta temperatura di deformazione al calore
- Bassa densità, buona resistenza chimica, resistenza all'umidità e al calore
- Buona durezza superficiale e stabilità dimensionale
- Applicazioni: oggetti per la casa, parti di apparecchiature, imballaggi, oggetti da laboratorio, bottiglie, ...

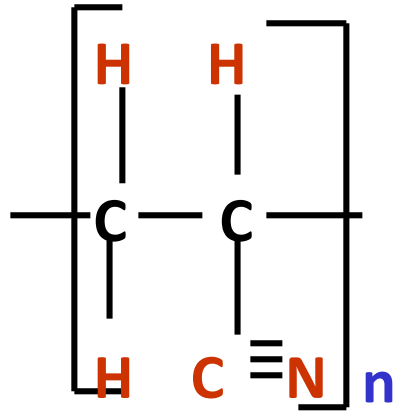
Polistirene



- Anello benzenico presente su atomi alterni di carbonio
 - Non flessibile, rigido, trasparente e fragile
 - Basso costo di lavorazione e buona stabilità dimensionale
- Bassa resistenza agli agenti atmosferici e facilmente attaccabile da solventi organici
 - Applicazioni: parti interne di autoveicoli, quadranti e manopole, oggetti di uso domestico, alloggiamenti per apparecchiature

Poliacrilonitrile e Stirene-Acrilonitrile (SAN)

Poliacrilonitrile



Non fonde

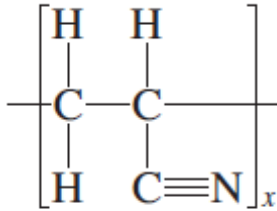
- Alta resistenza meccanica
- Buona resistenza alla umidità e a solventi
- Applicazioni: maglioni e coperte. Più comune per la produzione di SAN e ABS

SAN

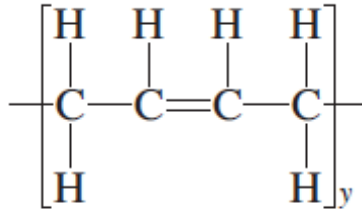
- Copolimero casuale e amorfo di stirene e acrilonitrile
- Migliore resistenza chimica, più elevata temperatura di deflessione al calore, tenacità e capacità di sostenere carichi del solo polistirene
- Applicazioni: lenti per fari di autoveicoli, componenti del cruscotto, maniglie, bacinelle per mescolare

ABS

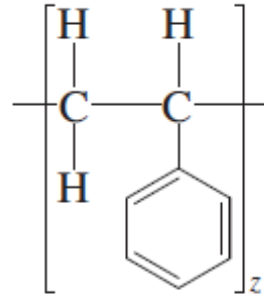
- ABS = acrilonitrile + butadiene + styrene (tre monomeri)



A: Poliacrilonitrile

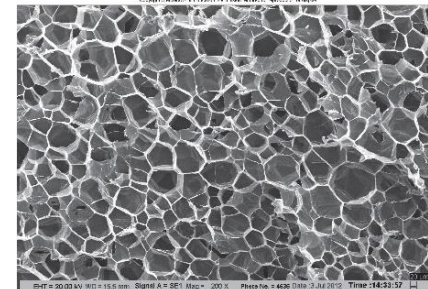
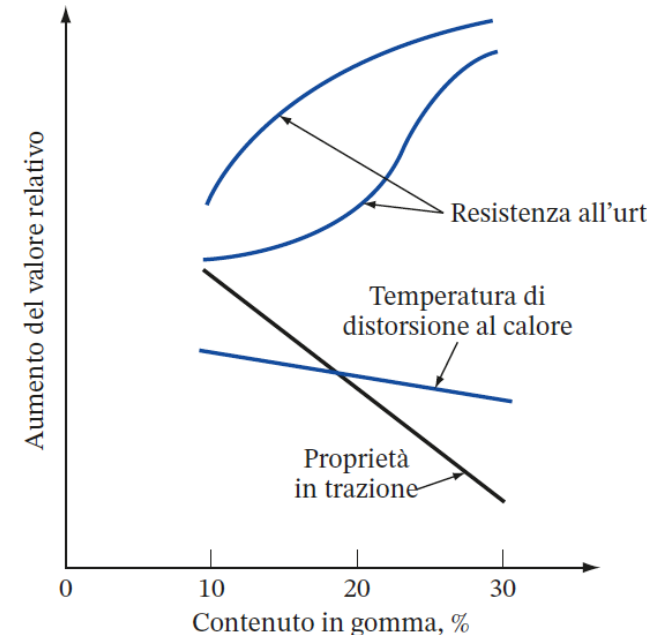


B: Polibutadiene



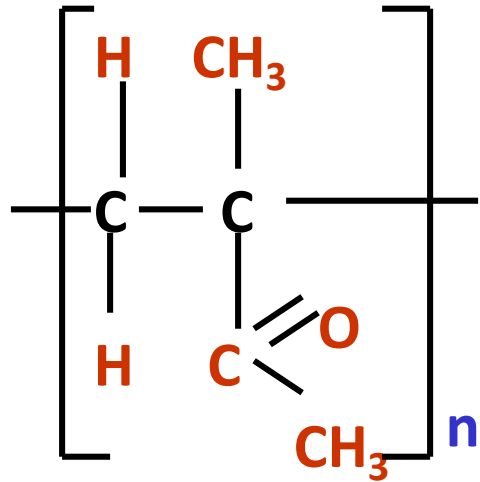
S: Polistirene

- L'aggiunta di gomma migliora la resistenza agli urti ma diminuisce la resistenza alla trazione
- L'ABS è adatto per applicazioni ad alto impatto.
- Applicazioni: tubi e connessioni, parti di autoveicoli, alloggiamenti di computer e scatole telefoniche etc.



Polimetil Metacrilato (PMMA)

- Materiale acrilico noto comunemente come Plexiglas

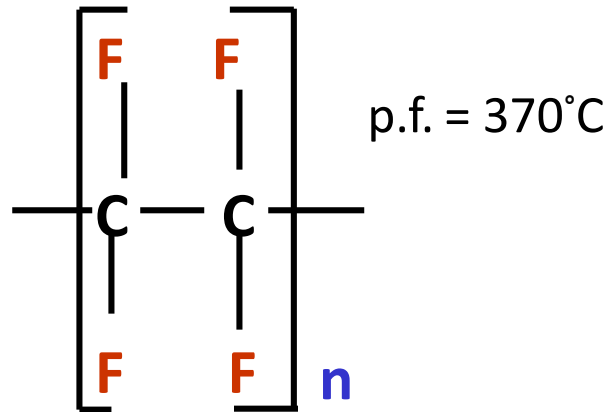


- *Applicazioni:* vetrate di aerei, navi, lucernari, insegne pubblicitarie

- Rigido e relativamente resistente.
- Completamente amorfo e molto trasparente.

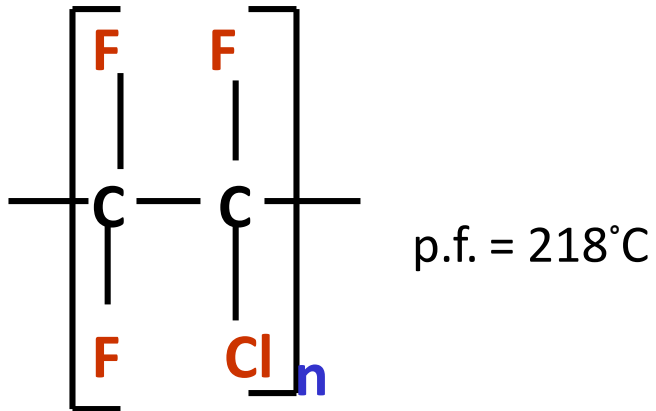
Materie Plastiche Fluorurate

- I monomeri hanno uno o più atomi di fluoro
- Politetrafluoroetilene(PTFE):



- eccezionale resistenza agli agenti chimici
 - utili proprietà meccaniche in un ampio intervallo di temperature
 - alta resistenza all'impatto, la bassa resistenza meccanica a trazione
- buona resistenza all'usura e al creep
 - *Applicazioni:* tubature chimicamente resistenti, componenti elettrici stampati, rivestimenti antiaderenti etc.

Policlorotrifluoroetilene (PCTFE)



- sostituzione di un atomo di cloro ogni quattro atomi di fluoro
- può essere estruso e stampato facilmente

Applicazioni: attrezzature per lavorazioni chimiche ed elettriche, guarnizioni, sigillanti e componenti elettriche

Tecnopolimeri

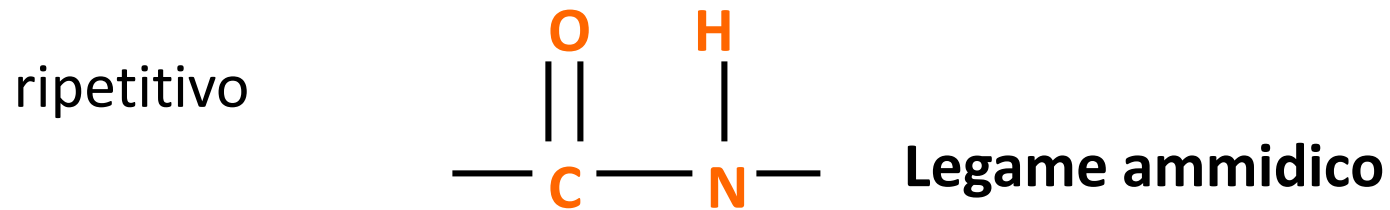
- Bassa densità, bassa resistenza meccanica a trazione
- Alto isolamento elettrico, buona resistenza alla corrosione

Tabella 10.5 Alcune proprietà dei tecnopolimeri

Materiali	Densità g/cm ³	Resistenza a trazione MPa	Rigidità all'impatto Izod, J/m	Rigidità dielettrica V/m	Massima temperatura d'uso (senza carico)
Nylon 6.6	1.13-1.15	62-83	220	15 200	82-150
Poliacetale, omopolimero	1.42	69	75	12 600	90
Policarbonato	1.20	62	640-840	15 000	120
Poliestere:					
PET	1.37	72	43	–	80
PBT	1.31	55-57	64-70	23 200-27 600	80
Polifenilenoossido	1.06-1.10	54-66	270	15 800-19 700	80-105
Polisolfone	1.24	70	64	16 700	150
Polifenilensolfuro	1.34	69	16	23 400	260
Polietero-etero-chetone	1.33	95	66-87	25 000-33 000	250

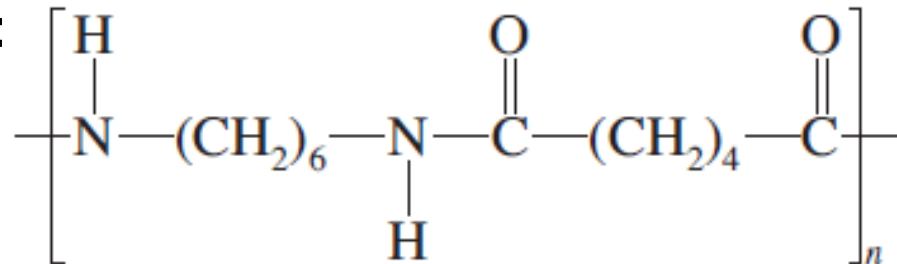
Poliammidi (Nylon)

- La catena principale contiene un gruppo ammidico



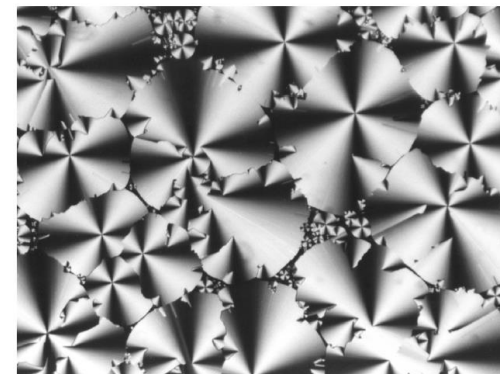
- Lavorazione per stampaggio a iniezione

- Esempi:



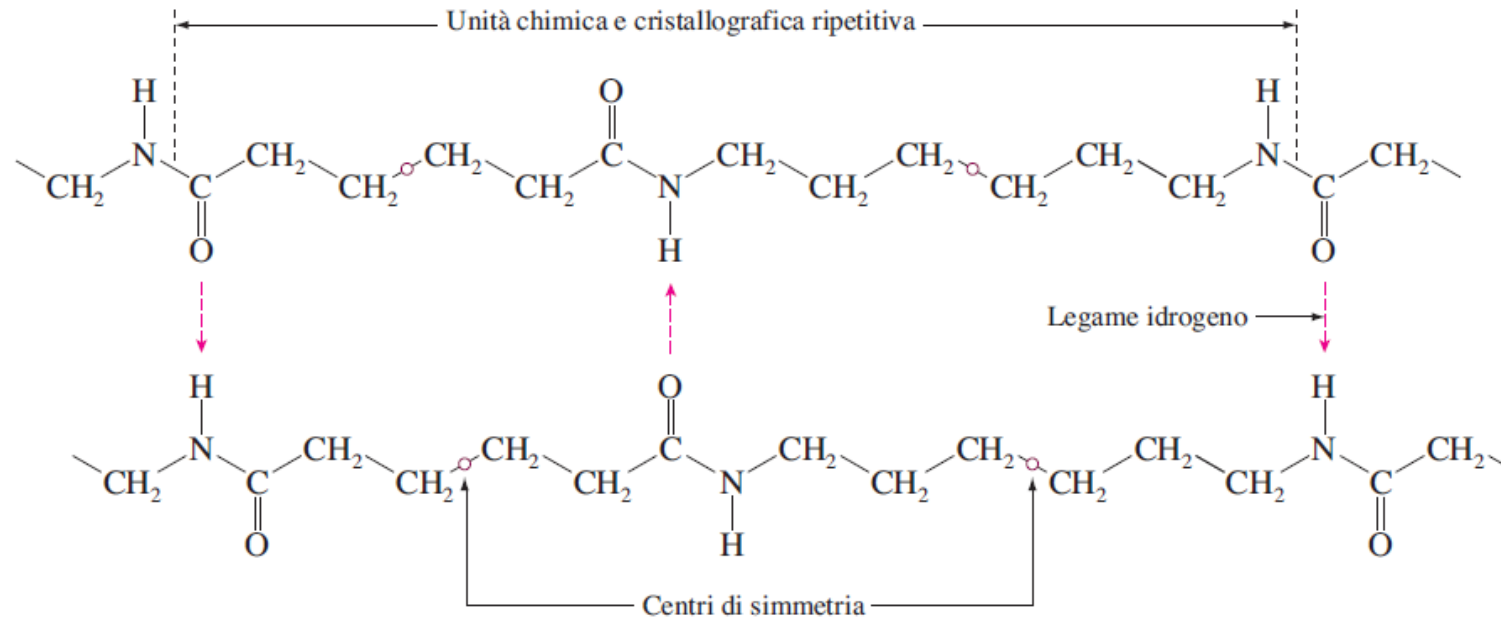
Nylon 6,6
p.f.: 250-266 °C

- In grado di cristallizzare, come mostrato in figura (struttura sferulitica del Nylon 9.6)
- Applicazioni: ingranaggi, cuscinetti e parti antifrizione non lubrificati



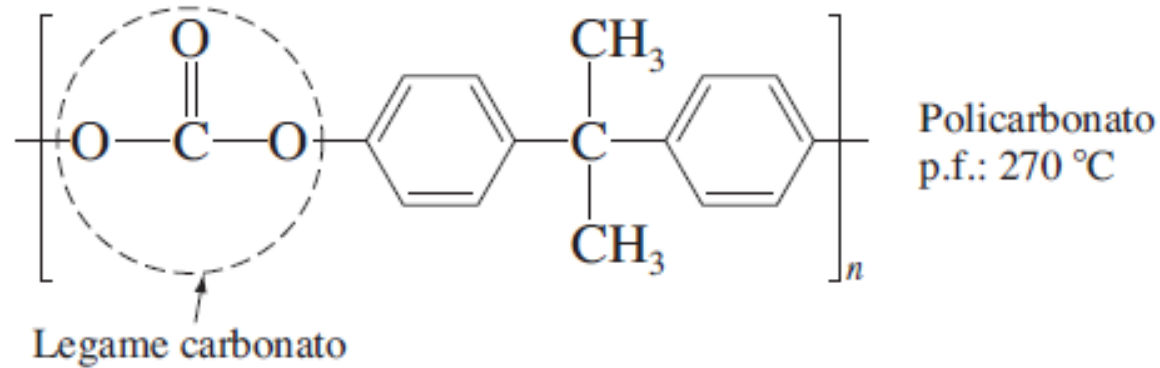
Proprietà del Nylon

- Elevata resistenza meccanica dovuta ai legami idrogeno tra le catene macromolecolari



- La flessibilità della catena principale di carbonio contribuisce alla flessibilità molecolare, alla bassa viscosità del fuso e alle elevate proprietà lubrificanti
- *Applicazioni:* componenti elettriche, parti per automobili, imballaggi, ingranaggi etc

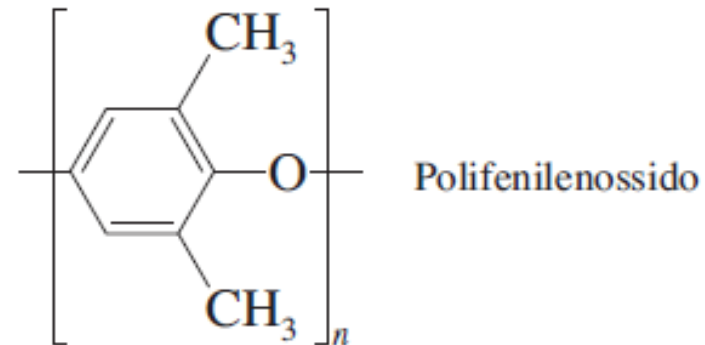
Policarbonato



- Elevata resistenza meccanica, tenacità e stabilità dimensionale
- Resistenza all'impatto molto alta
- Alta temperatura di distorsione al calore
- Resistenza alla corrosione
- Applicazioni: componenti di precisione, camme, ingranaggi, elmetti, alloggiamenti per apparecchi elettrici portatili e terminali di computer

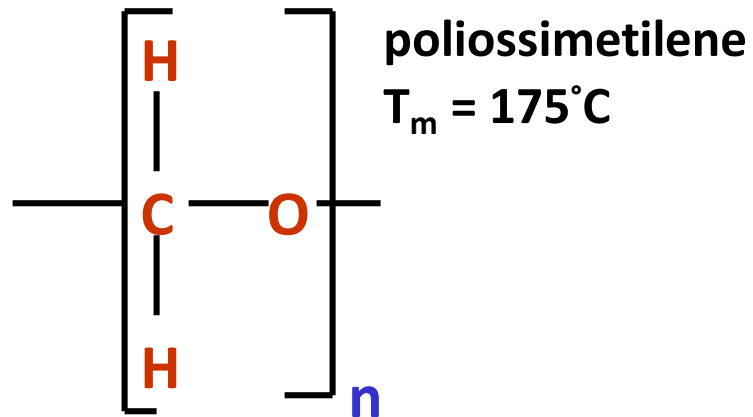
Resine a Base di Fenilenossido

- Prodotte mediante accoppiamento ossidativo di monomeri fenolici
- Alta rigidezza, resistenza meccanica, resistenza chimica, stabilità dimensionale e temperature di distorsione termica
- Ampio intervallo di temperature, basso creep
- Elevato modulo elastico
- Applicazioni: connettori elettrici, sintonizzatori TV, alloggiamenti di piccoli strumenti, griglie e cruscotti di autoveicoli



Acetali

- Termoplastici con la più alta resistenza meccanica (68.9 MPa) e rigidità (2820 MPa)

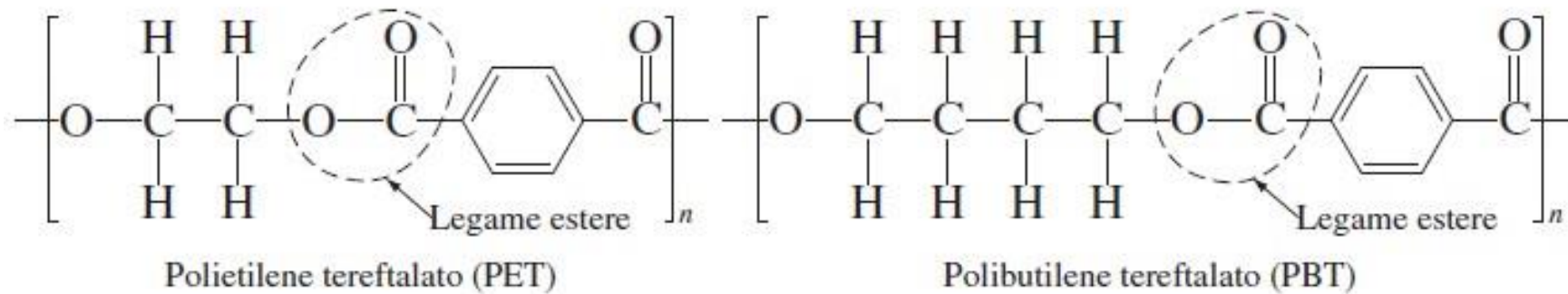


2 tipi:

- omopolimero
 - copolimero
 - eccellente capacità di sopportare carico a lungo termine e stabilità dimensionale
- L'omopolimero è più duro e più rigido del copolimero
 - Bassa usura e basso attrito, ma infiammabile
 - Applicazioni: sistema di alimentazione del combustibile, cinture di sicurezza, maniglie per finestrini di automobili, accoppiamenti, giranti per pompe, ingranaggi e alloggiamenti

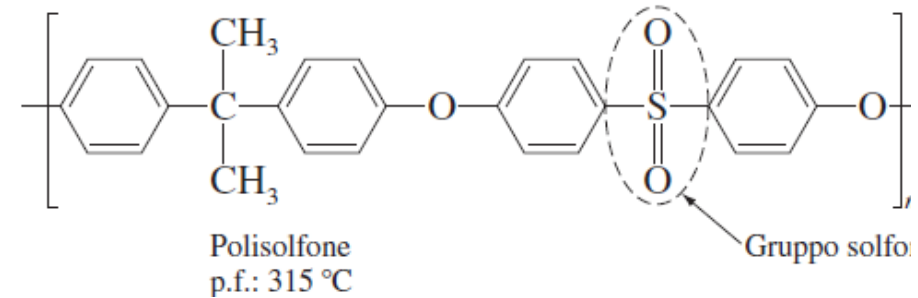
Poliesteri Termoplastici

- Gli anelli fenilici conferisce elevata rigidezza
- Buona resistenza meccanica e resistenza a molti agenti chimici
Buoni isolanti: indipendenti dalla temperatura e dall'umidità
- Applicazioni: connettori, interruttori, relè, componenti per sintonizzatori TV, schede per circuiti etc.



Polisolfone e Polifenilensolfuro

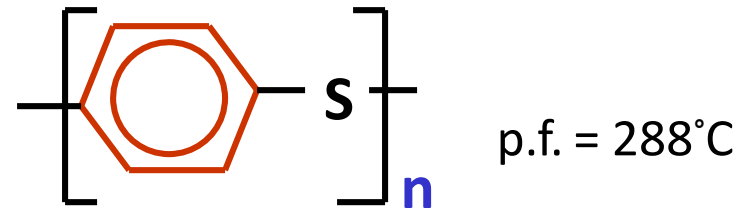
- Polisolfone: l'anello fenilico determina elevata resistenza meccanica e rigidità
- Può essere usato per tempi lunghi ad alta temperatura



- *Applicazioni:* connettori elettrici, anime per bobine, supporti per circuiti, sistemi per il controllo dell'inquinamento

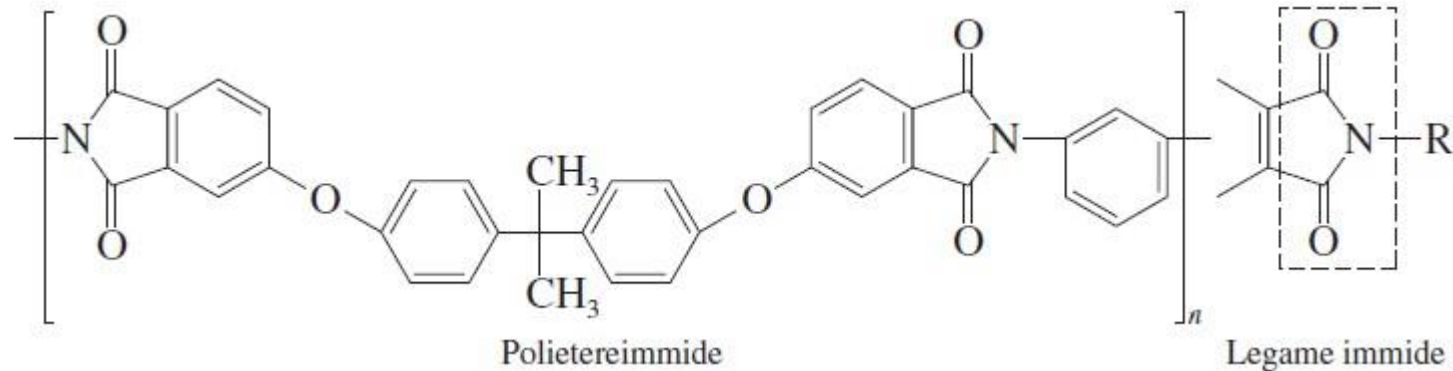
Polifenilensolfuro:

- rigido e resistente
 - altamente cristallino
 - Nessuna sostanza chimica può dissolverlo al di sotto di 200°C
- Applicazioni: componenti per processi chimici, apparecchiature per il controllo di emissioni, connettori elettrici



Polieterimmide e Leghe Polimeriche

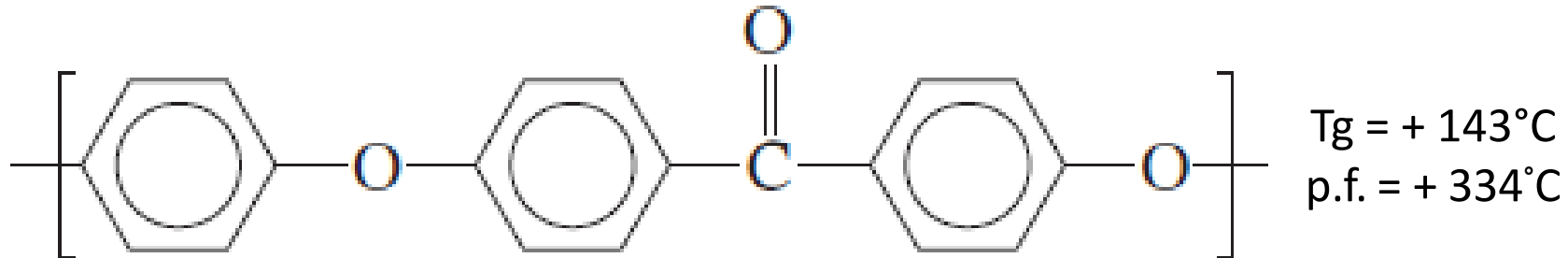
Polieterimmide:



- Elevata resistenza al calore e al creep, alta rigidezza
- Buon isolante elettrico
- Applicazioni: alloggiamenti per interruttori di circuiti ad alto voltaggio, bobine etc.
- Leghe polimeriche: miscele di omopolimeri o copolimeri strutturalmente differenti → proprietà ottimizzate
- È necessario un qualche grado di compatibilità
- Esempio: Bayblend MC2500 (ABS/Policarbonato)

Poliaril-etero-chetoni e poli-etero-etero-chetone

Polietero-etero-chetone (PEEK):



- I poliaril-etero-chetoni (PAEK) sono polimeri termoplastici con struttura molecolare in cui gli anelli aromatici si alternano a gruppi chetonici
- Il PEEK può raggiungere una cristallinità del 40%, è chimicamente inerte e insolubile in tutti i solventi convenzionali a temperatura ambiente, a eccezione dell'acido solforico al 98%
- ottima resistenza e stabilità alle radiazioni γ e β , alla fiamma e al calore
- Applicazioni: applicazioni speciali in POLIMERICI avanzati, resistenti alle alte temperature. E' attualmente utilizzato anche come resina tal quale.

Polimeri Termoindurenti

- Elevata stabilità termica e dimensionale, rigidità, resistenza a creep, bassa densità

Tabella 10.7 Alcune proprietà di resine termoindurenti selezionate

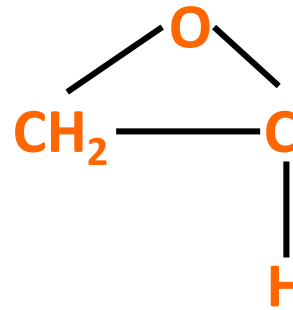
Materiale	Densità g/cm ³	Resistenza a trazione, MPa	Resistenza all'impatto, Izod, J/m	Rigidità dielettrica V/mm	Massima temperatura d'uso (senza carico), °C
Fenoliche:					
caricata con farina di legno	1.34-1.45	34-62	11-32	10 250-15 750	150-177
caricata con mica	1.65-1.92	38-48	16-21	13 800-15 750	120-150
caricata con vetro	1.69-1.95	34-124	16-960	5500-15 750	177-288
Poliestere:					
SMC caricato con vetro	1.7-2.1	55-138	427-1175	12 600-15 750	150-177
BMC caricato con vetro	1.7-2.3	28-69	800-855	11 800-16 550	150-177
Melamminica:					
caricata con cellulosa	1.45-1.52	34-62	11-21	13 800-15750	120
caricata con fiocco	1.50-1.55	48-62	21-27	11 800-13 000	120
caricata con vetro	1.8-2.0	34-69	32-960	6700-11 800	150-200
Ureica, caricata con cellulosa	1.47-1.52	38-90	11-21	11 800-15 750	77
Alchidica:					
caricata con vetro	2.12-2.15	28-66	32-534	13 800-17 750	230
caricata con cariche minerali	1.60-2.30	21-62	16-27	13 800-17 750	150-230
Epossidica					
non caricata	1.06-1.40	28-90	11-534	15 750-25 600	120-260
caricata con cariche minerali	1.6-2.0	34-103	16-21	11 800-15 750	150-260
caricata con vetro	1.7-2.0	69-207	...	11 800-15 750	150-260

Resine Fenoliche

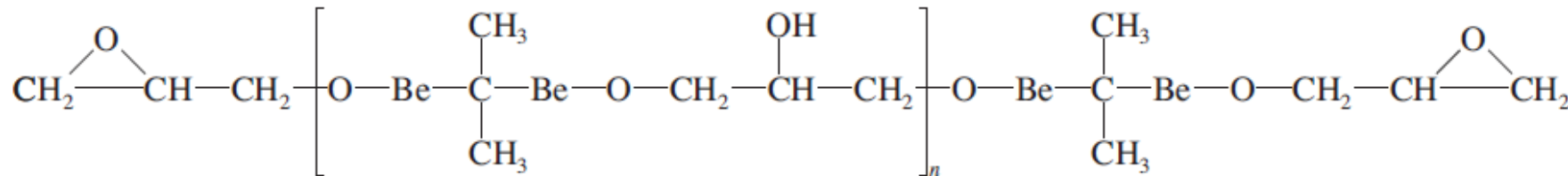
- Basso costo, buone proprietà di isolante e meccaniche
- Prodotto per polimerizzazione da fenolo e formaldeide
- *Composti per impieghi generali*: di solito caricati con farina di legno per aumentare la resistenza all'impatto
- *Composti ad elevata resistenza agli urti*: caricati con cellulosa e fibre di vetro.
- *Composti ad elevato potere di isolamento elettrico*: caricati con minerali (es. mica)
- *Composti resistenti al calore*: caricati con minerali
- *Applicazioni*: impianti elettrici, componenti della trasmissione in automobili, laminazione del legno compensato, adesivi, materiale legante per sabbia da fonderia

Resine Epossidiche

- Buona adesione, resistenza chimica e proprietà meccaniche

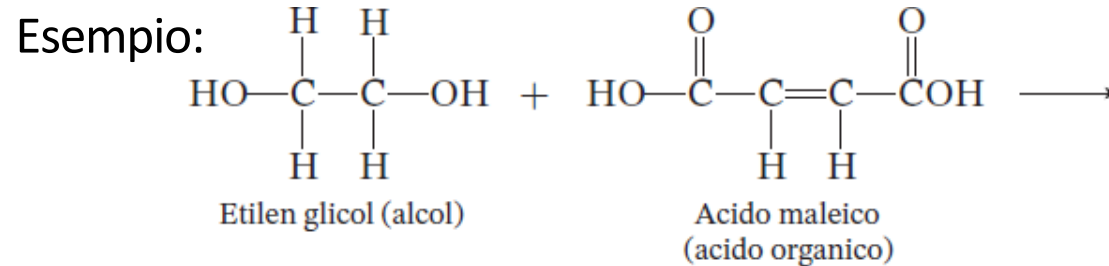


Gruppo epossidico

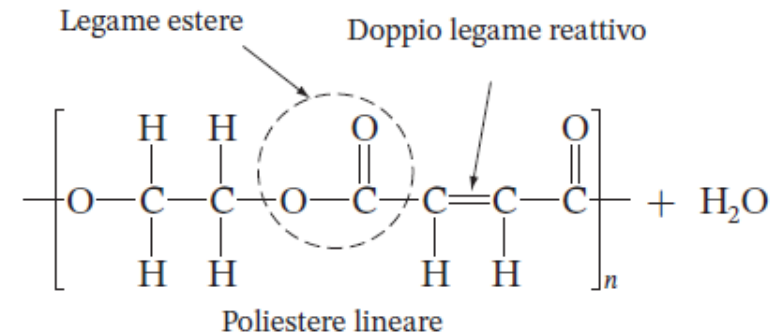


- Alta mobilità molecolare, basso ritiro durante l'indurimento
- Applicazioni: rivestimenti protettivi e decorativi, interruttori, isolanti ad alto voltaggio e laminati

Poliesteri Insature



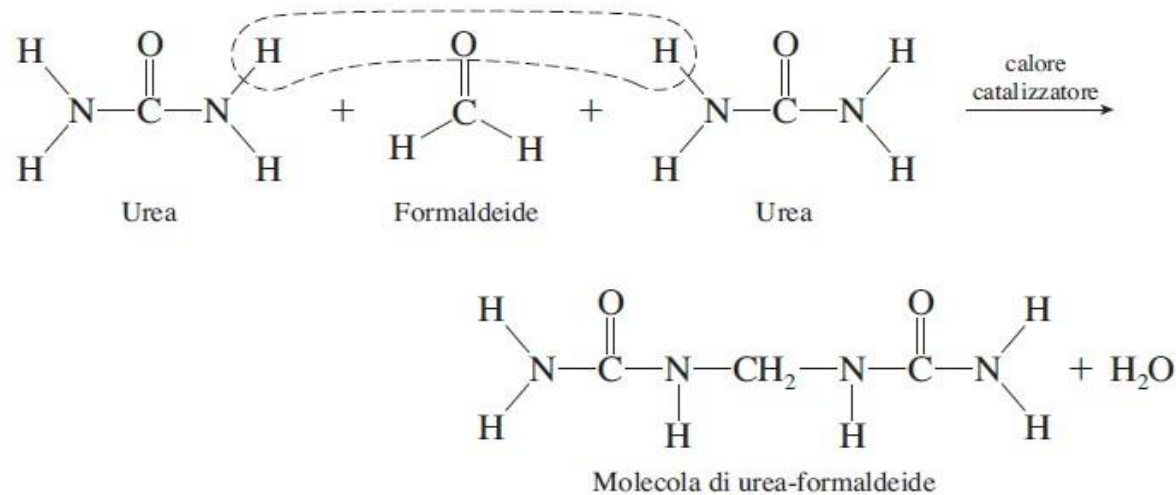
Hanno doppi legami covalenti reattivi carbonio-carbonio in catena



- Bassa viscosità, sono in genere reticolate con monomeri di tipo vinilico, come lo stirene, in presenza di agenti di reticolazione radicalici; possono essere rinforzate con elevate quantità di riempitivi e agenti di rinforzo (es.: fibre di vetro)
- Sono usate le tecniche a stampo aperto per laminazione e a spruzzo per pezzi di piccolo volume, altrimenti si utilizza lo stampaggio per compressione
- Applicazioni: pannelli e parti di carrozzeria di automobili, scafi di barche, tubature, recinienti etc.

Resine Amminiche (Ureiche e Melamminiche)

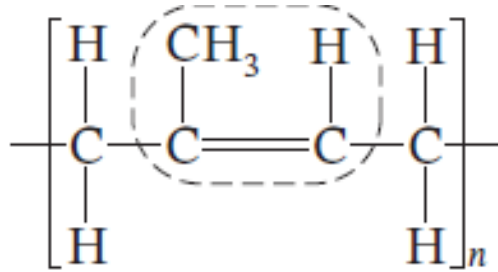
- Ottenute per reazione di formaldeide con composti che contengono il gruppo -NH_2 (urea o melammina).



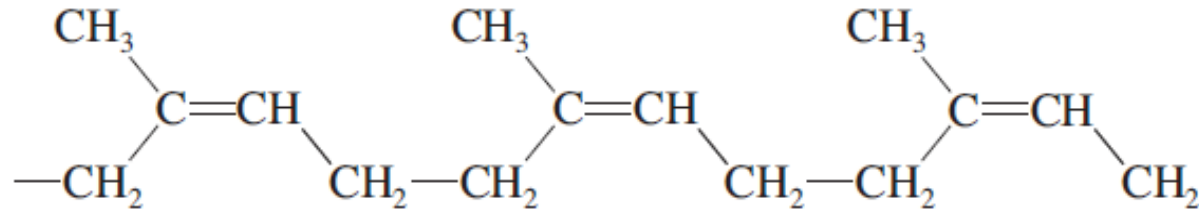
- Hanno una struttura polimerica reticolata molto rigida
- Se combinate con cellulosa come riempitivo si ottengono prodotti a basso costo con buone proprietà meccaniche
- Le urea-formaldeide costano meno delle melammina-formaldeide, ma non hanno la stessa resistenza al calore e durezza superficiale.
- Applicazioni: piastre a muro per impianti elettrici, suppellettili da tavola stammati, pomelli, pulsanti di controllo, maniglie, etc.

Elastomeri (Gomme)

- Gomma naturale: prodotta dal lattice dell'albero *Havea Brasiliensis*

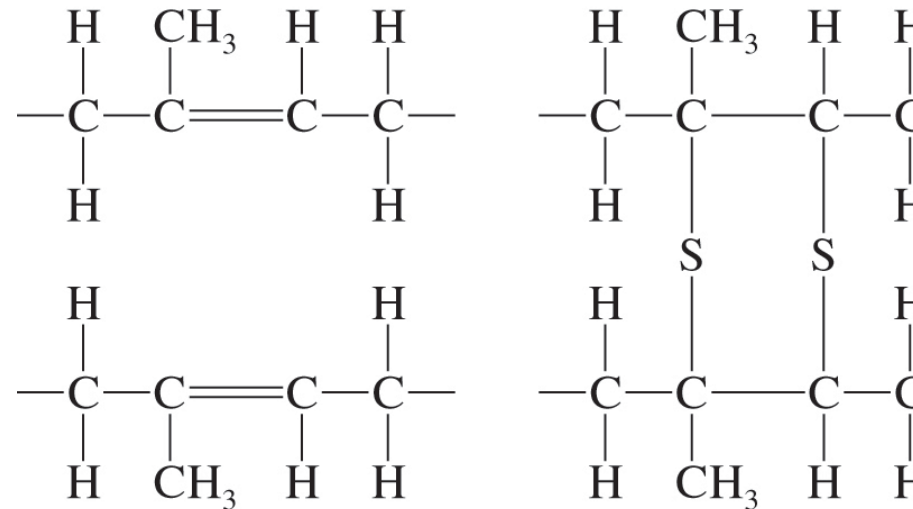


cis-1,4 poliisoprene



Segmento di catena polimerica della gomma naturale

- Vulcanizzazione: le molecole polimeriche vengono unite da ponti di reticolazione per riscaldamento con solfuri e carbonato di piombo
- Diminuisce il movimento molecolare per la reticolazione delle molecole
- Aumenta la resistenza a trazione



(a)

(b)

Gomma Naturale - Proprietà

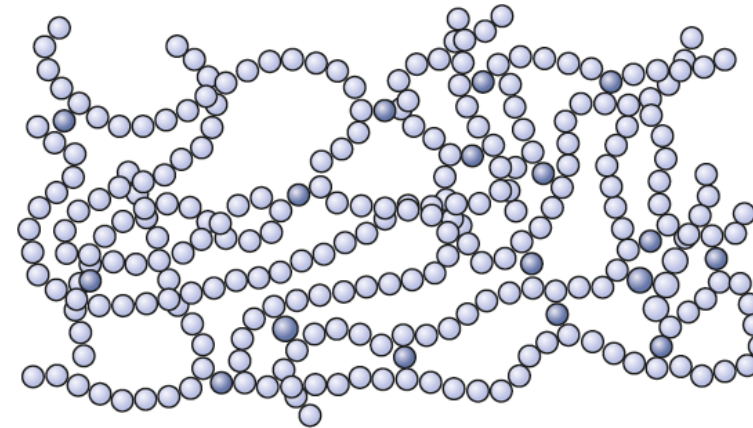
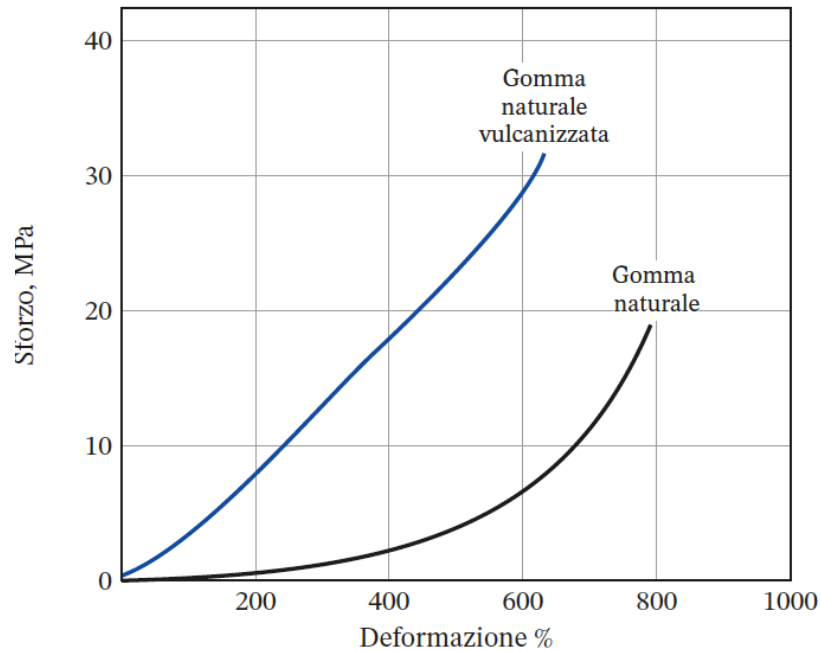


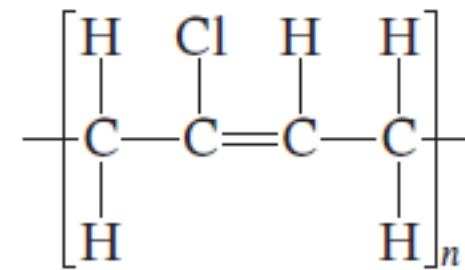
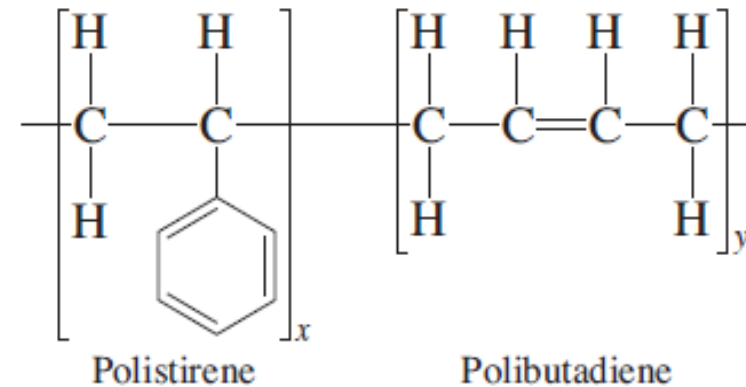
Tabella 10.8 Alcune proprietà di elastomeri selezionati

Elastomero	Resistenza a trazione, MPa	Allungamento %	Densità g/cm ³	Temperatura di esercizio raccomandata, °C
Gomma naturale* (<i>cis</i> -poliisoprene)	17-24	750-850	0.93	da -50 a +82
SBR o Buna S* (butadiene-stirene)	1.4-24	400-600	0.94	da -50 a +82
Nitrile o Buna N* (butadiene-acrilonitrile)	3.4-6.2	450-700	1.0	da -50 a +120
Neoprene* (policloroprene)	21-28	800-900	1.25	da -40 a +115
Silicone (polisilossano)	4.1-9.0	100-500	1.1-1.6	da -115 a +315

* Proprietà della gomma pura vulcanizzata

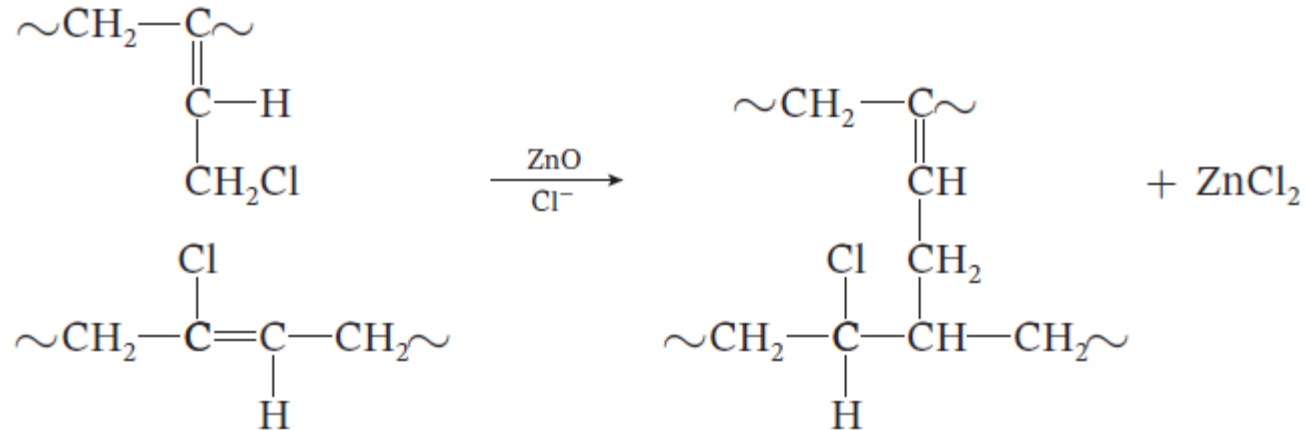
Gomme Sintetiche

- **Gomma stirene-butadiene** (SBR):
maggiormente utilizzata
 - Elasticità maggiore rispetto alle gomme naturali
 - Più tenace e resistente all'usura
 - Assorbe solventi organici e rigonfia
- **Gomme nitrile**: 55-82% butadiene e 45-18% acrilonitrile
 - Resistente a solventi e all'usura
 - Minore flessibilità molecolare
- **Policloroprene**: aumentata resistenza a ossigeno, ozono, calore e condizioni climatiche
 - Flessibilità a bassa temperatura, alto costo

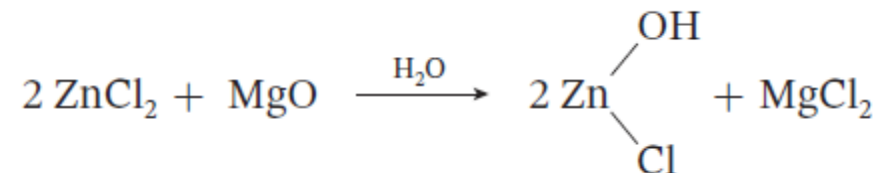


Vulcanizzazione degli Elastomeri Policloroprene

La vulcanizzazione degli elastomeri policloroprene dipende dagli ossidi metallici e dai solfuri che vengono utilizzati per molti materiali elastomerici. L'ossido di zinco e di magnesio sono quelli maggiormente utilizzati. Possibile reazione chimica:

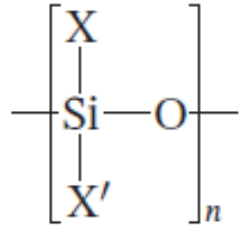


Il cloruro di zinco formato è un catalizzatore attivo e, anche se rimosso, può causare problemi durante le lavorazioni successive. L'ossido MgO può agire come stabilizzatore



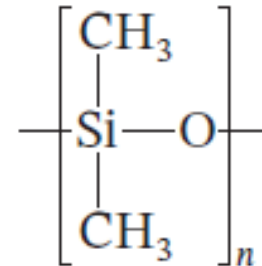
Elastomeri siliconici

- I polimeri siliconici hanno unità ripetitive formate da silicio e ossigeno:



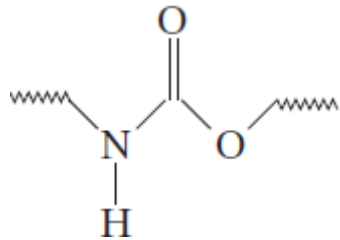
X e X' possono essere atomi di idrogeno o gruppi come il metilico o il fenilico

- Il più comune elastomero siliconico è il polidimetilsilossano (PDMS)
- può essere reticolato a temperatura ambiente per aggiunta di un iniziatore che fa reagire tra di loro i due gruppi metilici con l'eliminazione di idrogeno per formare ponti Si—CH₂—CH₂—
- Vantaggio: le gomme siliconiche possono essere usate in un ampio intervallo di temperature (da 100 a 250 °C).
- Applicazioni: dispositivi e guarnizioni a tenuta, isolamento elettrico, cavi per auto-ignizione ed elementi di protezione delle candele

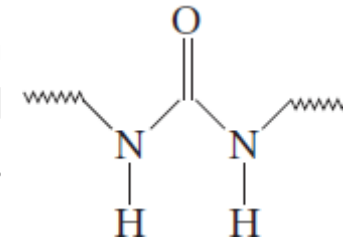


Poliuretani

- Vengono classificati con questo termine tutti i materiali polimerici che possiedono, nella catena principale, il gruppo uretano:



Tali gruppi possono essere affiancati anche da gruppi urea (formula a destra) e in questo caso il materiale risultante è un poli-urea-uretano.

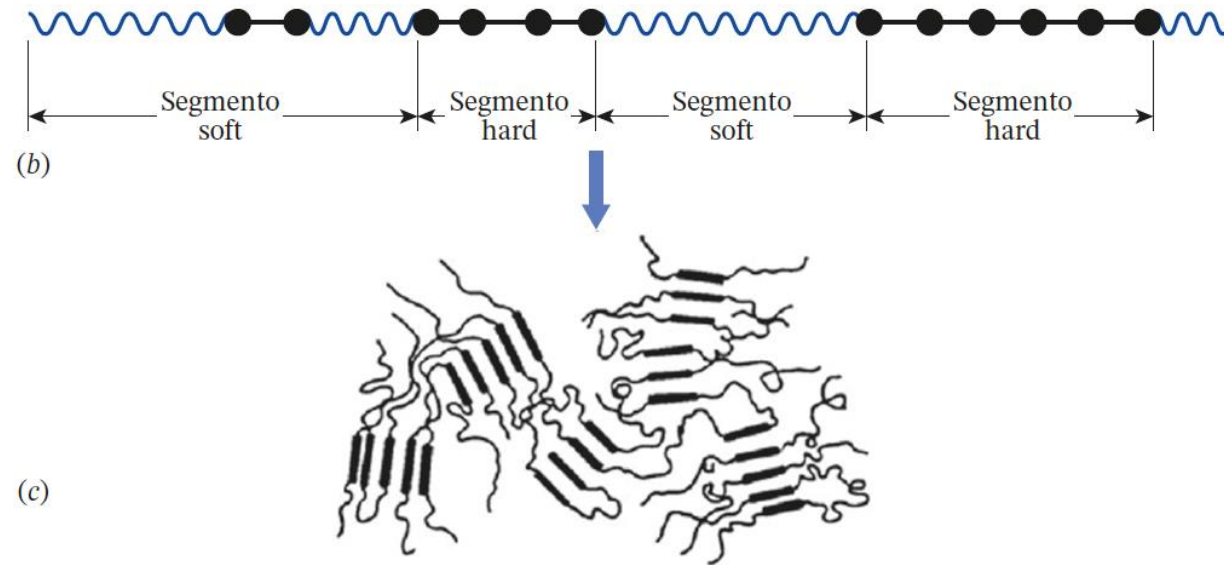


- A seconda della struttura e composizione, i poliuretani possono essere lineari (poliuretani termoplastici), o reticolati, anche espansi (schiume espansive rigide o flessibili).
- I **poliuretani lineari** presentano i vantaggi dei termoplastici (solubilità, processabilità dal fuso), hanno bassa igroscopicità e buone caratteristiche meccaniche. I **poliuretani reticolati** hanno proprietà elettriche, meccaniche e termiche superiori a quelle delle altre resine termoindurenti. I poliuretani di tipo espanso, o **schiume poliuretaniche**, in genere a struttura reticolata, possono avere consistenza rigida, oppure flessibile a seconda del grado di reticolazione e della dimensione dei pori

Poliuretani lineari a segmenti

- I poliuretani lineari a segmenti sono copolimeri a blocchi costituiti da blocchi di segmenti lunghi e flessibili (segmenti soft) collegati alle estremità con segmenti rigidi (segmenti hard) attraverso legami covalenti.

Si ottengono facendo reagire oligomeri e molecole con gruppi OH o NH₂ con molecole contenenti gruppi isocianato (NCO)



- *Applicazioni:* I poliuretani lineari mostrano caratteristiche elastomeriche e trovano applicazione in vari campi, tra cui quello medico per dispositivi a contatto con il sangue. I poliuretani reticolati vengono utilizzati per parti di strumentazione o accessori in cui sia richiesta una elevata resistenza meccanica, mentre le schiume hanno potenzialità applicativa come materiali isolanti e per imbottiture nell'edilizia e nell'arredamento.

Degradazione dei materiali polimerici

- **Degradazione delle materie plastiche:** demolizione della struttura molecolare, e tutte le modificazioni strutturali di entità anche limitata, che provocano sostanziali variazioni delle proprietà fisico-meccaniche caratteristiche del materiale
- le materie plastiche cristalline hanno migliore resistenza alla degradazione rispetto a quelle amorfe
- Cause generali della degradazione dei materiali polimerici:
 - *Ossidazione*, reazione a catena che si propaga attraverso la formazione di radicali liberi che si combinano con l'ossigeno con conseguenti scissioni di catena o reticolazioni. Causano rammollimento o infragilimento
 - *Fotodegradazione*: invecchiamento climatico dei polimeri che contengono gruppi capaci di assorbire le radiazioni ultraviolette (es. cis 1-4 poliisoprene). Provoca la diminuzione della massa molecolare e la perdita delle proprietà meccaniche, ma in genere si limita alla superficie
 - *Pirolisi*: degradazione ad alta temperatura, con rottura dei legami in catena o depolimerizzazione
 - Inoltre la degradazione può avvenire per *attacco chimico e degradazione meccanica*

Materiali polimerici biodegradabili

- progettati per degradarsi dopo essere stati eliminati dall'azione degli organismi viventi
- apportano un contributo significativo allo sviluppo sostenibile per la possibilità di smaltimento con minore impatto ambientale
- la biodegradazione li converte in CO_2 , CH_4 , acqua, biomassa, materia umica e altre sostanze naturali
- meccanismo usuale è l'idrolisi o la scissione enzimatica dei legami labili, con conseguente scissione della catena principale

➤ Esempio:
Ciclo di vita eco-sostenibile per la produzione e il riciclo dei prodotti a base di PLA (vedi Capitolo 19)



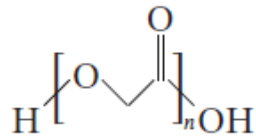
Classificazione dei polimeri biodegradabili

- in base al loro *processo di sintesi*:
 - a) da biomassa: agro-polimeri da risorse agricole (polisaccaridi come amido o cellulosa e proteine, sia di tipo vegetale come la soia, che animale, come la caseina, il collagene e la gelatina);
 - b) da produzione microbica, come i poliidrossialcanoati (PHA);
 - c) per polimerizzazione convenzionale di monomeri ottenuti da risorse agricole (per esempio l'acido lattico);
 - d) per polimerizzazione convenzionale di monomeri ottenuti da risorse fossili (petrolchimica).
- oppure:
 - 1) agro-polimeri [categoria (a)]
 - 2) poliesteri, meglio distinguibili in biopoliesteri [categorie (b)-(c)], e poliesteri biodegradabili [categoria (d)].

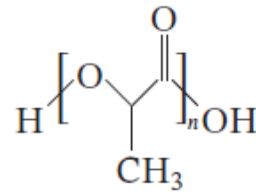
Principali polimeri biodegradabili

Poliesteri Alifatici

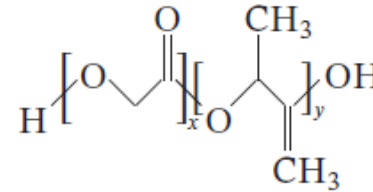
Poli α - idrossiacidi:



(a)
poliglicolide (PGA)



(b)
polilattide (PLA)



(c)
copolimeri poliglicolide-co-polilattide (PGLA)

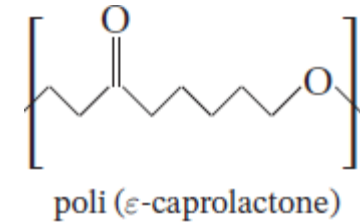
- Poliglicolide o acido poliglicolico (PGA): il più semplice poliesteri lineare alifatico resistente, in grado di formare fibre. Il PGA ha una Tg compresa tra 35 e 40 °C e il suo p. f. è compreso tra 225 e 230 °C, con un grado di cristallinità del 45-55%.
- Polilattide o acido polilattico (PLA) può anche essere ottenuto da fonti naturali. A causa della presenza del gruppo metilico è più idrofobo del PGA. Esistono due stereoisomeri: D e L, che danno origine a polimeri morfologicamente distinti. D, L-PLA è amorfo, L-PLA è semicristallino, con Tg = 55-65 °C e p.f. = 175 °C
- Al fine di adattare le proprietà degli omopolimeri PGA e PLA a una gamma più ampia di possibili applicazioni, sono stati sviluppati copolimeri (PGLA).

Principali polimeri biodegradabili

Poliesteri Alifatici

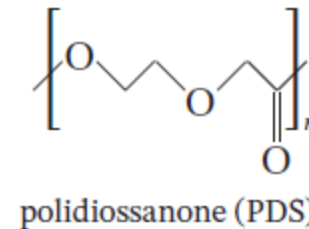
Poli ϵ -caprolactone (PCL):

- può essere degradato dai microrganismi ed è stato valutato come materiale di imballaggio biodegradabile; può anche essere degradato con un meccanismo idrolitico in condizioni fisiologiche.
- Ha una bassa temperatura di transizione vetrosa (- 60 °C) e una temperatura di fusione di circa 60 °C; ha elevata stabilità termica ($T_d = 350$ °C)
- Per la sua natura semicristallina e idrofobicità presenta una lenta velocità di degradazione (12-24 mesi).



Poli diossanone (PDS):

- Materiale relativamente debole e rapidamente biodegradabile, semicristallino, idrofobico, con $T_g -10 \div 0$ °C
- Il tempo di degradazione in vivo è di circa 60 giorni, con perdita di massa completa entro 9-12 mesi.

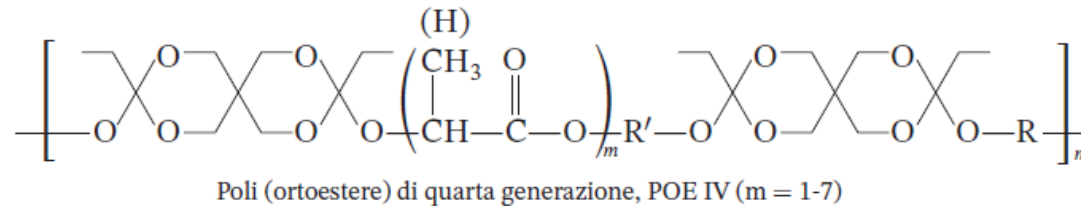


Principali polimeri biodegradabili

Poliesteri Alifatici

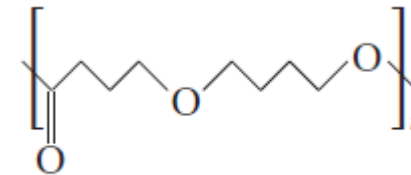
Poli ortoesteri (POE):

- possono essere preparati mediante una reazione di transesterificazione o mediante l'aggiunta di polioli a dichetene-acetali
- è possibile ottenere polimeri che vanno da materiali duri e fragili a materiali che hanno una consistenza gelatinosa a temperatura ambiente.
- degradano per erosione superficiale e che sono stati sviluppati per i sistemi di somministrazione di farmaci.



Polibutilene succinato (PBS):

- può essere prodotto da monomeri derivati della petrolchimica o dalla via di fermentazione batterica
- Semicristallino, Tg di circa -32 °C e una p.f. di circa 115 °C.
- Rispetto al PLA, è più tenace, con rigidità e modulo elastico inferiori.



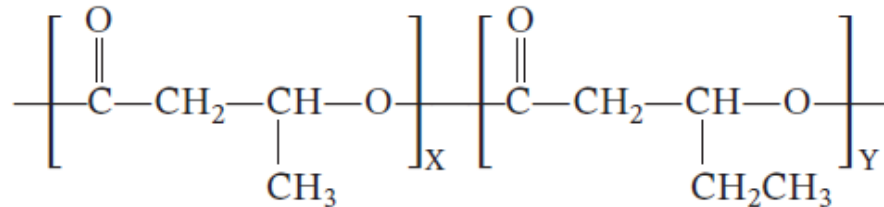
Polibutilenesuccinato (PBS)

Principali polimeri biodegradabili

Poliesteri Alifatici

Poli idrossialcanoati (PHA):

- gruppo di copolimeri dell'acido idrossibutirrico e dell'acido idrossivalerico

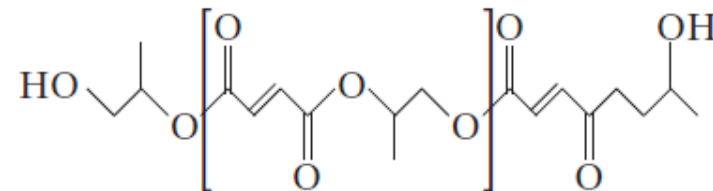


Copolimero contenente sequenze X, di tipo poli-idrossibutirrato (PHB) e Y, di tipo poli-idrossivalerato (PHV)

- polimeri di accumulo intracellulare la cui funzione è quella di fornire una riserva di carbonio ed energia in alcuni microrganismi; prodotti da svariati batteri utilizzando diverse materie prime di scarto rinnovabili.
- materiali termoplastici lentamente biodegradabili e biocompatibili.

Poli propilene fumarato (PPF):

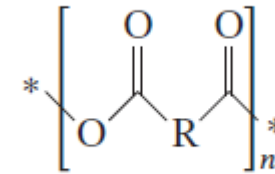
- poliestere ad alta resistenza con la capacità di essere reticolato attraverso i legami insaturi in catena
- fisicamente, il PPF è un liquido iniettabile che diventa solido dopo la reticolazione.



Principali polimeri biodegradabili

Polianidridi

- Sintetizzate per policondensazione di diacidi con reagenti poco costosi
- pesi molecolari controllabili e i profili di degradazione e rilascio di farmaci prevedibili
- facilmente processabili, basse proprietà meccaniche
- sono stati utilizzati per il rilascio di farmaci a breve termine per più di tre decenni
- I dispositivi caricati con farmaci vengono preparati mediante stampaggio a compressione o microincapsulamento



Polianidridi, formula generale

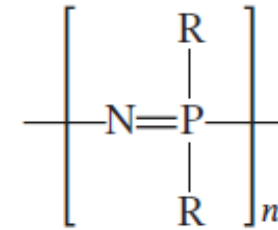
Poli (anidridi-co-immidi)

- La ricerca di polianidridi ad alta resistenza e proprietà di erosione superficiale ha portato allo sviluppo di poli (anidridi-co-immidi) dove i segmenti immide nella catena polimerica conferiscono maggiori valori di resistenza meccanica.

Principali polimeri biodegradabili

Polifosfazeni

- materiali polimerici all'interfaccia tra polimeri inorganici e organici, costituiti da una ossatura principale inorganica di fosforo-azoto, con proprietà insolite
- La degradazione della catena principale, a base di fosforo e azoto, porta a prodotti di idrolisi biologicamente compatibili (fosfati e ammoniaca).
- Applicazioni: sono stati studiati per somministrazione di vaccini, rilascio di farmaci e scaffold per applicazioni di ingegneria dei tessuti



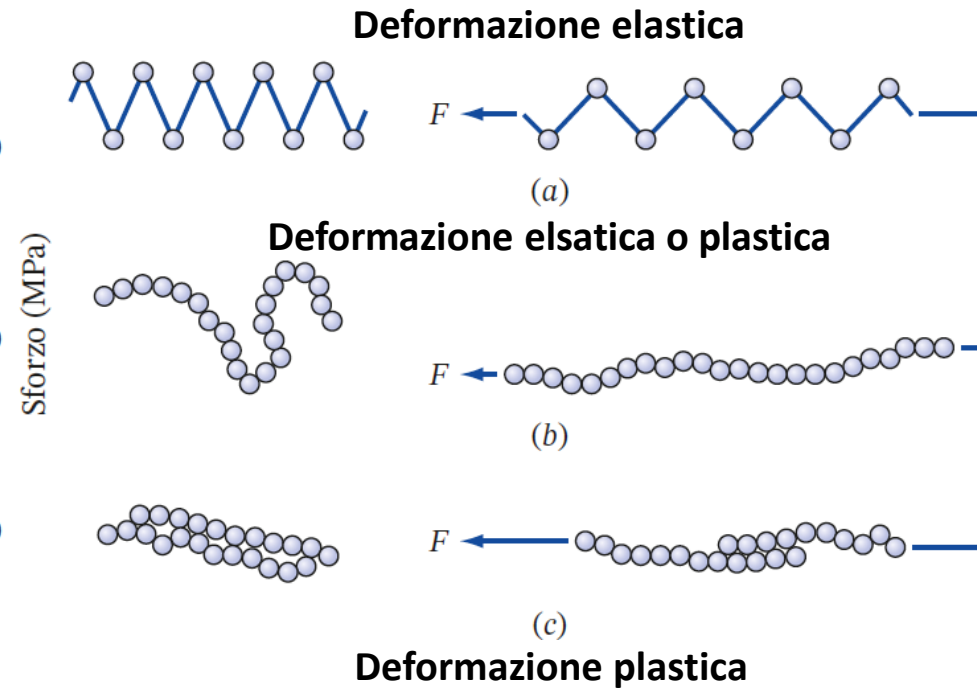
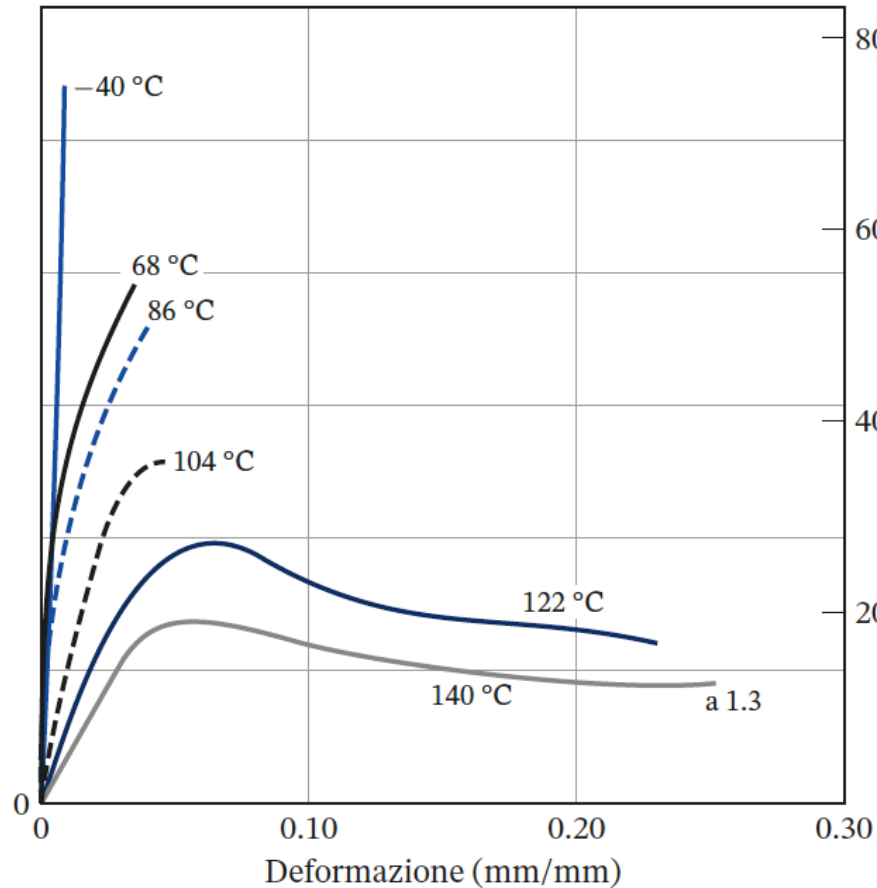
Polifosfazeni, formula generale

Poli aminoacidi e pseudo poliamminoacidi

- Poiché le proteine sono composte da aminoacidi, molti ricercatori hanno cercato di sviluppare polimeri sintetici derivati da aminoacidi come modelli per studi strutturali, biologici e immunologici
- Uno dei sistemi più ampiamente studiati è quello dei policarbonati derivati dalla tirosina, o poli (DTY), in cui le unità ripetitive derivano da alchil esteri (per esempio, Y = etile o butile) della desaminotirosil-tirosina
- mostrano buone proprietà ingegneristiche e quindi potrebbero avere applicazioni come materiali biodegradabili adeguati ad applicazioni sotto carico

Deformazione dei Polimeri Termoplastici

- Sotto T_g → deformazione elastica
- Sopra T_g → deformazione plastica

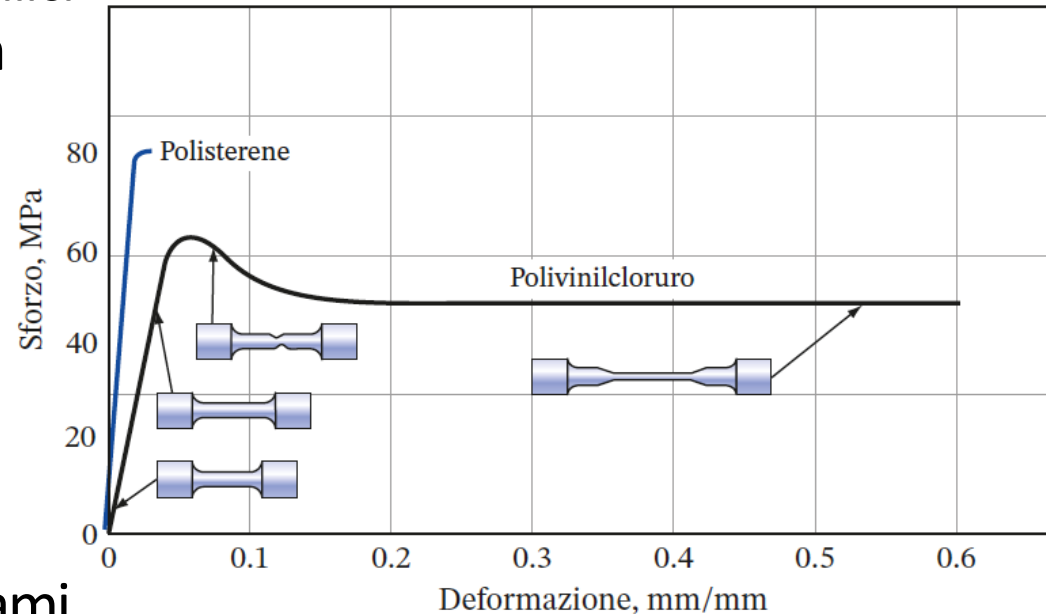


Rafforzamento dei Polimeri Termoplastici

- Aumentando la massa molecolare media aumenta la resistenza meccanica fino ad un certo valore critico di massa
- Il grado di cristallinità aumenta la resistenza meccanica, il modulo di elasticità e la densità
- Lo scivolamento delle catene durante la deformazione permanente può essere reso difficoltoso dall'introduzione di gruppi atomici laterali sulla catena principale di atomi di carbonio
- La resistenza meccanica può essere aumentata da legami di atomi altamente polari sulla catena principale di atomi di carbonio

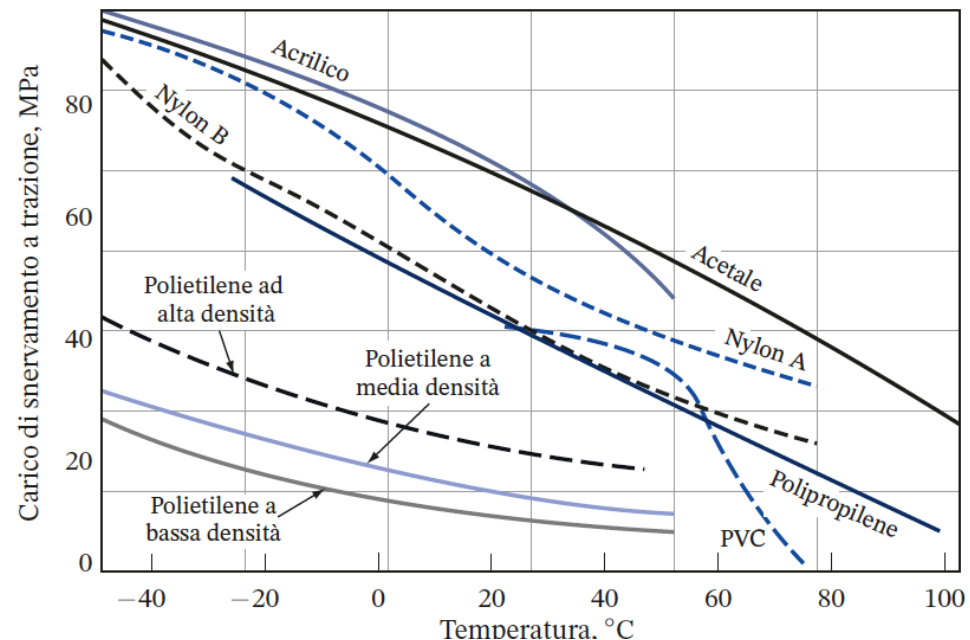
Rafforzamento dei Polimeri Termoplastici

- La resistenza meccanica può essere aumentata introducendo atomi di ossigeno e azoto nella catena principale di atomi di carbonio
- L'introduzione di anelli fenilici sulla catena principale con altri elementi aumenta la resistenza meccanica
- L'aggiunta di fibre di vetro aumenta la resistenza meccanica
- I polimeri termoindurenti possono essere rinforzati creando un reticolo di legami covalenti durante la sintesi



Effetto della Temperatura sulla Resistenza Meccanica

- I polimeri termoplastici rammolliscono quando aumenta la temperatura
- La resistenza meccanica diminuisce sensibilmente a $T > T_g$
- I polimeri termoindurenti subiscono un rammollimento, ma non diventano viscosi
- I polimeri termoindurenti sono più stabili ad alta temperatura dei termoplastici



Creep e Stress Relaxation nei Polimeri

- Il creep aumenta con l'aumento dello sforzo a trazione e della temperatura
- Il creep è basso a $T < T_g$, per $T > T_g$ il comportamento è viscoelastico
- Il riempimento con fibre di vetro diminuisce il creep
- Stress relaxation: diminuzione dello sforzo a deformazione costante
- Causato dalla rottura e dalla formazione di legami secondari

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-t}{\tau}}$$

σ = sforzo dopo il tempo t
= sforzo iniziale

$$\frac{1}{\tau} = C e^{\frac{-Q}{RT}}$$

τ = tempo di rilassamento

T = temperatura, R = costante dei gas

Frattura dei Materiali Polimerici

- Polimeri termoindurenti → frattura fragile
- Polimeri termoplastici → frattura duttile o fragile *in funzione* della temperatura

