Università degli studi di Pisa

Facoltà di Ingegneria

Corso di Ingegneria Chimica



Ingegneria dei materiali polimerici e compositi

Prof. Andrea Lazzeri

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Roberto D'Ambrosio

Sommario

2/03/15: Introduzione 3
5/03/15 5
9/03/15 5
12/03/15: Elasticità di una gomma 7
16/03/15: Stati isomerici rotazionali 10
23/03/15: Diagrammi sforzo-deformazione di una gomma 19
30/03/15: Teorie elastiche e viscoelasticità 25
09/04/15: Modelli di comportamento viscoelastico lineare 30
13/04/15: Modelli multi-elementi e metodi sperimentali di analisi del comportamento visco-elastico 35
20/04/15: Misura del comportamento visco-elastico lineare come funzione della frequenza e temperatura 39
23/04/15: Principio di equivalenza Temperatura – Tempo e sua interpretazione molecolare 43
27/04/15: Compositi polimerici: Macroscala e microscala 51
30/04/15: Fibre discontinue e lunghezza critica 60
4/05/15: Comportamento sperimentale ed interpretazione molecolare delle transizioni di rilassamento 66
7/05/15: Viscoelasticità non lineare ed equazione di Eyring 68
11/05/15: Snervamento ed instabilità nei polimeri 72
18/05/15: Criteri di snervamento nei polimeri 77
21/05/15: Frattura nei polimeri 82
25/05/15: La resistenza all'impatto nei polimeri 92
28/05/15: 97
Appendice 98
1. Deformazione, Snervamento 98
2. Frattura nei polimeri 99

master copy COPISTERIA 050/8312126 388/9837415

2/03/15: Introduzione

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Testi:

- I.M.Ward and J.Sweeney, "The Mechanical Properties of solid polymers", Wiley;
- N.G.McCrum and C.P.Buckley and C.B.Bucknall, "Principle of polymer engineering";
- Strobl, "The physics of polymers";
- D.Hull, T.W.Clyne, "An introduction to composite materials", Cambridge;

Il terzo libro approfondisce le basi chimico-fisiche dei polimeri (vedi equazione di Flory-Haggins, stadi isomerici, copolimeri a blocchi, stadi cristallini). I primi due libri invece approfondiscono maggiormente la parte sulle proprietà meccaniche. Infine il quarto libro analizza i materiali compositi.

Testi consigliati:

- R.J. Crawford, "Plastics Engineering" (testing a breve termine per materie plastiche, tipo creep; svolto in maniera migliore la parte di processing rispetto al 2° libro ovvero "Extrusion" [Twin screw extruders] "Injection Moulding", termoformatura, calendratura, stampaggio a pressione; Analisi del flusso del polimero fuso);

Quando si parla di polimero in termini di chimica industriale si intende il polimero in granuli o polvere; per evitare che il polimero si attacchi si usano *agenti anti-statici*; se voglio mettere insieme la resina poliestere si usano degli *agenti accoppianti* tipo silani altrimenti non si ha bagnabilità.

Per quanto riguarda le *cariche*, pensiamo al paraurti di un automobile (PP modificato gomma), vedremo che le particelle di gomma aumentano la resistenza all'impatto ma riducono il modulo elastico e noi vorremo un materiale più tenace quindi per aumentarne la rigidità si usano particelle di talco (in forma di lamelle o fiocchi) o delle argille o nano-argille in piccole percentuali permettono un forte effetto di rinforzo o del $CaCO_3$ che è una carica molto economica (ha anche un effetto nucleante ed è inerte quindi non dà problemi).

Molto utili risultano anche i *ritardanti di fiamma*, per esempio dove c'è il contatto elettrico delle prese a corrente si usano tali specie; ce ne sono vari tipi, in quanto quelli che funzionano bene sono anche tossici e formano dei fumi neri, ad esempio si sono studiati dei prodotti che diano dei fumi chiari che contenevano in passato cloro, fluoro e bromo o, inizialmente, ossido di antimonio o Sali metallici.

Per stampare il materiale più velocemente si usano dei *lubrificanti* che sono dei distaccanti, ad esempio per liberare lo stampo. A distinguere le cariche ci sono i *rinforzi* che aumentano sia il modulo che il carico di rottura oppure gli *stabilizzanti* che permettono di utilizzare ad esempio le poliolefine evitando la formazione di radicali; a volte vengono già aggiunti in fabbrica. Si utilizzano anche per il PVC per ridurre la formazione di acido cloridrico. Gli stabilizzanti prevengono anche il raggiungimento degli UV.

Quindi a seconda del tipo di applicazione avremo vari additivi. Esistono due grandi categorie di materiali: i **termoplastici** ed i termoindurenti. I primi sono costituiti da molecole molto lunghe e sono tenute insieme da legami deboli (tipo VdW, legame idrogeno o polari); aumentando la temperatura tali catene si rompono ed il materiale diviene liquido. Esempi di polimeri semi-cristallini di questo tipo sono

PE; altro polimero interessante è l'acetato di cellulosa che è un polimero "artificiale", formata dalla cellulosa naturale e viene fatto un trattamento chimico con acido acetico si va ad esterificare i gruppi OH della cellulosa (dato che un unità monomerica della cellulosa possiede tre gruppi OH, si possono acetare tutti e tre i gruppi o parzialmente) e si utilizzava per le pellicole fotografiche mentre ora viene utilizzato per i monitor sebbene ora non venga molto utilizzato per i costi. Un'altra applicazione interessante è per i filtri delle sigarette dato che sembra che abbia capacità filtranti elevate. Inoltre possiede buone proprietà meccaniche e si lega bene con altre specie.

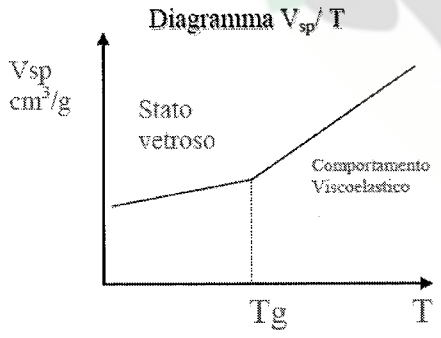
Negli ultimi anni sono emerse una nuova categoria di materie plastiche, ovvero le *bio-plastiche*, che presentano dei plastificanti biodegradabili (in particolare il diacetato di cellulosa che consente la biodegradabilità).

Facciamo una distinzione tra polimeri amorfi e cristallini:

Amorfi	Cristallino
Largo intervallo di viscoelasticità	Punto di fusione molto definito
Generalmente trasparenti	Opacità
	Forte ritiro nello stampo
Bassa resistenza chimica	Alta resistenza chimica
Peggiore resistenza a fatica	Migliore resistenza a fatica e creep e usura

Il PP quando fonde non diviene proprio liquido (sono semi-cristallini) e quando si va a lavorare (fonde a $120°C$) si lavora ad intervalli di temperatura superiori. Ci sono dei casi in cui si riescono ad ottenere dei polimeri cristallini trasparenti, usando dei nucleanti per evitare la formazione di specie cristalline particolari, che permettono di lavorare sull'indice di rifrazione.

I polimeri presentano un andamento del volume specifico con la temperatura del tipo:



La Tg influenza :
- la viscosistà (η)
- la capacità termica (c_p)
- il modulo elastico (E)
- il coefficiente di espansione termica (α)
- la permeabilità ai gas (P)
- il volume specifico (cm^3/g)

Dove si ha una forte variazione di volume nella seconda parte del grafico; questo è importante per il ritiro dei materiali polimerici ad esempio nelle operazioni di stampaggio; è possibile usare degli additivi per ridurre il ritiro. Questo fenomeno è dovuto alla formazione di tensioni.

Il PLA quando è cristallino è meno biodegradabile, in quanto l'acqua in presenza di sostanze acide favorisce l'idrolisi e quando la catena è più corta i batteri che sono nell'acqua riescono a mangiarsi la catena. Se l'acqua non penetra, questo meccanismo di idrolisi viene rallentato.

Tra i polimeri cristallini si ricordano: PE, PP, PA, POM, PETP/PBTP, PTFE, PFA, FEP, ETFE. Tra i polimeri amorfi abbiamo: PVC, PS, PC, PMMA, ABS, PPO.

I **termoindurenti** si parte da un polimero inizialmente liquido lineare e durante la processazione finale si aggiungono dei monomeri che portano alla formazione di legami covalenti trasversali tra catena e catena (reticolazione); mentre nel termoplastico aumentando la temperatura si rompono questi legami deboli, nei termoindurenti non riesco a rompere questi legami ma arrivo alla rottura dell'intero polimero non permettendomi di riprocessarlo. Quando scaldo l'uovo, è una proteina, si ha la formazione di legami trasversali (processo irreversibile). I termoplastici sono rilavorabili più volte mentre i termoindurenti non hanno questa possibilità.

Le plastiche a disposizione di un progettista (*tecnopolimeri, plastic engineering*) in genere sono: PES, PPS, PEN, PEK/PEEK, PEI, PI, PAI, FEP, PFA. Ad esempio per ridurre la transizione vetrosa si usa il PS (rispetta le condizione Flory-Haggins ed è quindi compatibile con il PPO, dando il "noril") per migliorare la finestra di lavorabilità. Caratteristiche importanti di questi polimeri sono quelle fisiche, basso coefficiente di attrito e alte proprietà chimiche.

Resine termoindurenti importanti sono quelle epossidiche (anche utili come adesivi) in genere vengono caricate. I compositi hanno un campo molto vasto; si usano particelle ad alto rapporto di forma per aumentare la resistenza meccanica. È facile inserire delle fibre in materiali termoplastici mentre è difficile trovare dei termoplastici a fibra continua mentre è più noto l'abbinamento resina termoindurente/fibre.

5/03/15

L'acido lattico polimerizza per via radicalica a partire dal lattide (processo sviluppato dalla Dow Chemical) dove l'acqua era già stata eliminata arrivando a pesi molecolari molto elevati, giungendo al PLA moderno.

L'amido è una miscela di due diversi polimeri ed ha una struttura simile alla cellulosa; a seguito di idrolisi enzimatica permette di ottenere il destrosio, da cui per fermentazione permette di ottenere l'acido lattico. Infine per processazione chimica, rimuovendo acqua, restituisce il PLA.

Anche per il lattide si hanno più isomeri, quindi potremo ottenere per polimerizzazione polimeri differenti con diminuzione della cristallinità. Quello più comune sul mercato è il l-PLA mentre noi usiamo il d-PLA come nucleante.

Il successo del PLA deriva sia dal basso costo che dalla facilità di riciclo, in quanto permette facilmente di riottenere l'acido lattico a fine vita. I problemi derivano dalla fragilità, bassa resistenza alla temperatura e bassa "melt strength".

9/03/15

Nel caso del Nylon 6 significa che si è partiti da una molecola ciclica, mentre nel caso del Nylon 6,6 si è partito da un diacido e una diammina. Esiste anche il Nylon 11, che presenta proprietà inferiori in