

FONDAMENTI DI TECNOLOGIA DEI MATERIALI

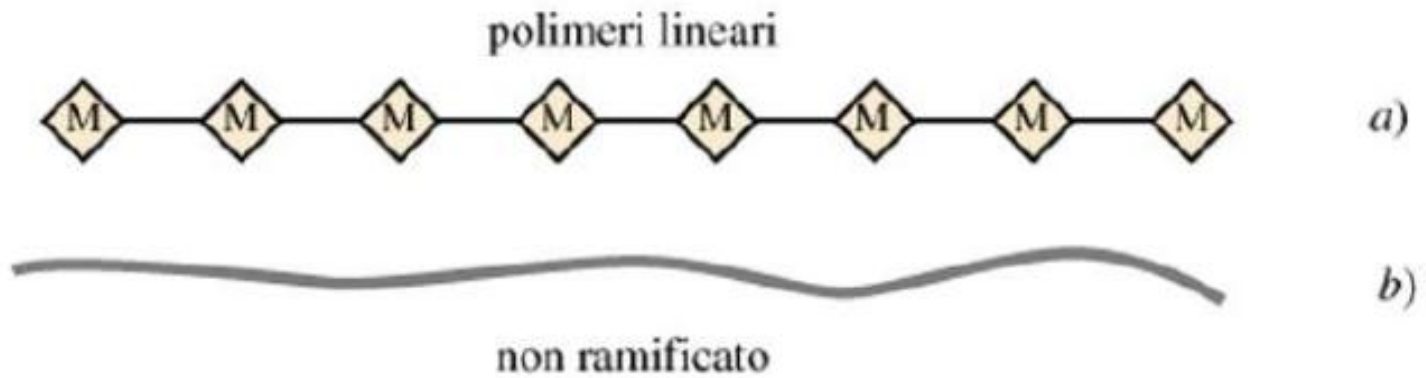
PATRIZIA CINELLI

RIASSUNTO2

POLIMERI

monomeri
bifunzionali

polimeri
lineari

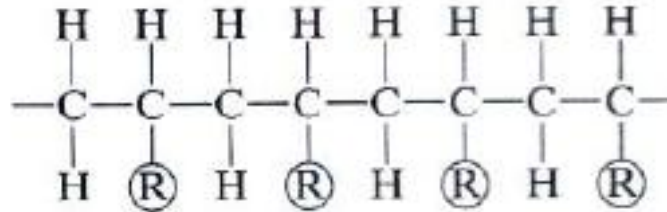


Stereoisomerismo

Gli atomi sono collegati tra loro nello stesso ordine (testa-coda) ma differiscono nella loro disposizione spaziale. Dipendenza dal metodo di sintesi.

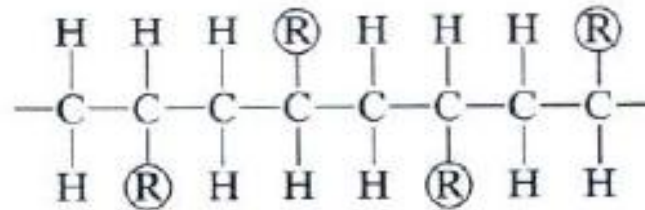
Tutti i gruppi R sono situati nello stesso lato della catena

Isotattica.



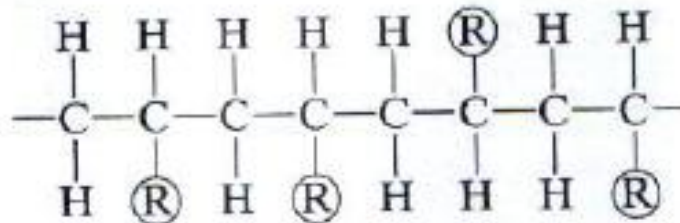
I gruppi R si alternano sui lati della catena

Sindiotattica



Posizione casuale

Atattica

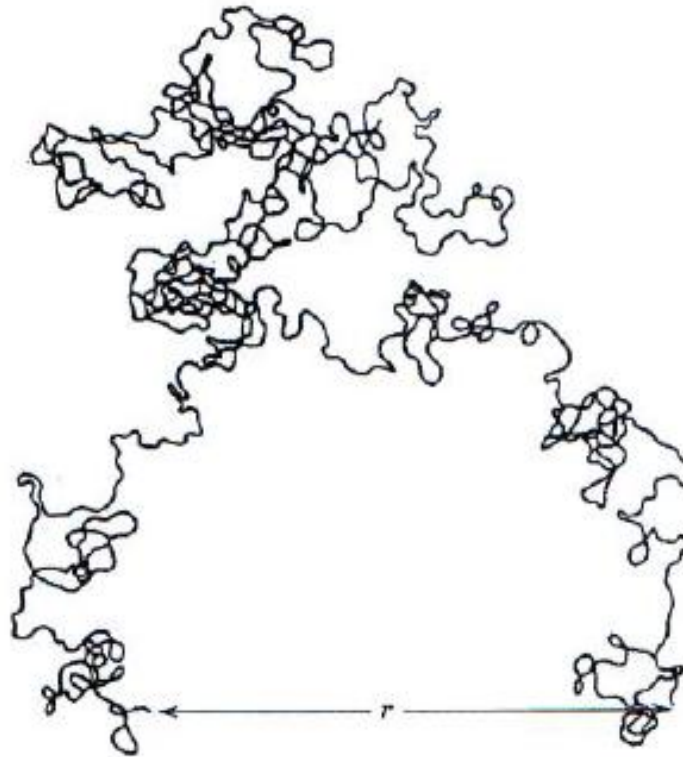


I materiali atattici cristallizzano più difficilmente. La cristallizzazione è più facile per gli altri due tipi di isomeri. In generale i materiali termoplastici non possono cristallizzare totalmente, non formano monocristalli, ma danno luogo ad ampie zone ordinate disperse nella fase amorfa. La cristallinità può essere indotta sotto stress tensionale. La cristallinità riduce la trasparenza dei polimeri e fa incrementare la loro resistenza alla temperatura ed agli agenti chimici. L'attitudine dei polimeri a cristallizzare dipende dalla loro struttura (che deve essere molto regolare) e dalle caratteristiche chimiche di eventuali sostituti delle catene che influenzano anche il M_{ve} .

Polimeri atattici si presentano frequentemente in forma di gomme amorfe

Isotattici e sindiotattici invece, assumono facilmente una struttura cristallina o semi-cristallina, e sono quindi dotati di maggiore rigidità che li rende adatti a molte applicazioni nell'industria.

Pertanto una singola molecola della catena, composta da molti atomi, potrebbe assumere tutta una serie di piegamenti, contorcimenti e cappi. In tal caso si osserva come la distanza inizio-fine della catena sia molto minore della lunghezza totale della catena.



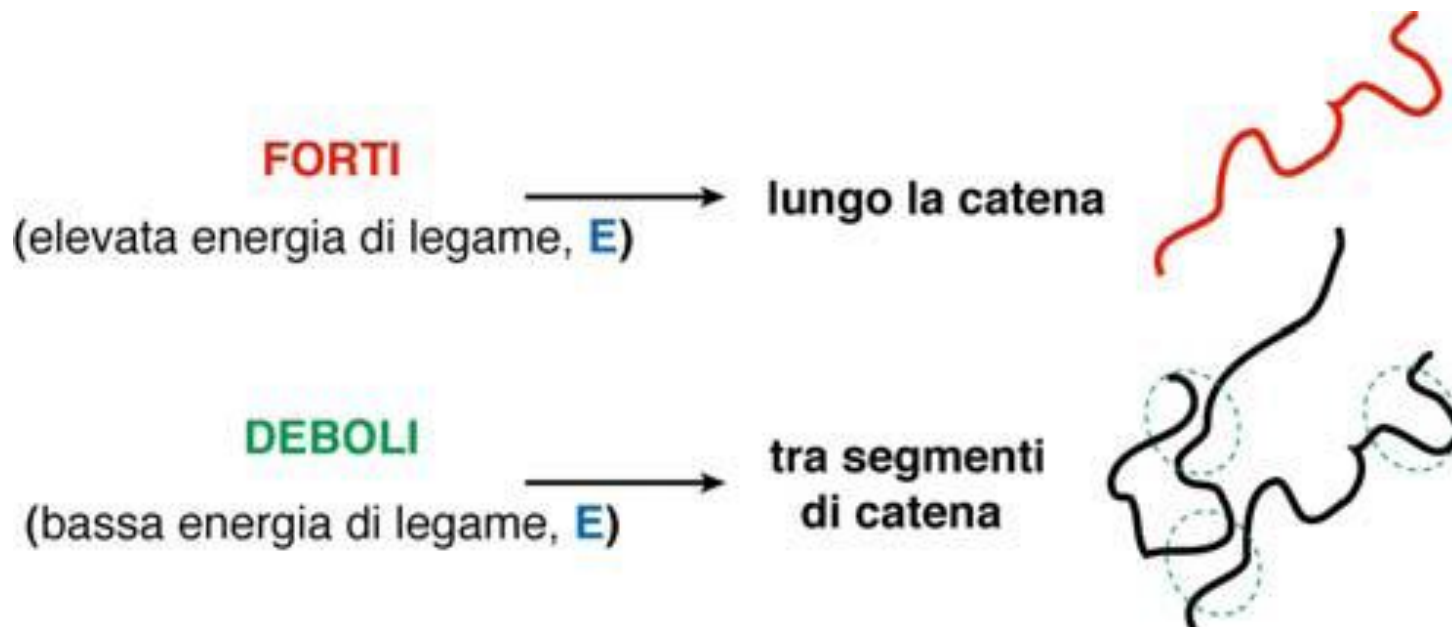
Rappresentazione della struttura a gomitolo di una macromolecola

All'interno di una molecola polimerica sono presenti legami primari:
legami covalenti e più raramente ionici.

-Forze intramolecolari: $E(*) = 50-200 \text{ Kcal/mole}$

Tra una molecola polimerica e l'altra sono presenti legami secondari:
legame idrogeno, polari e forze di Van der Waals.

- Forze intermolecolari: $E(*) = 0.5-10 \text{ Kcal/mole}$



(*)E (energia di legame): quantità di energia necessaria per la dissociazione (distruzione) del legame chimico tra due atomi [kcal/mole]

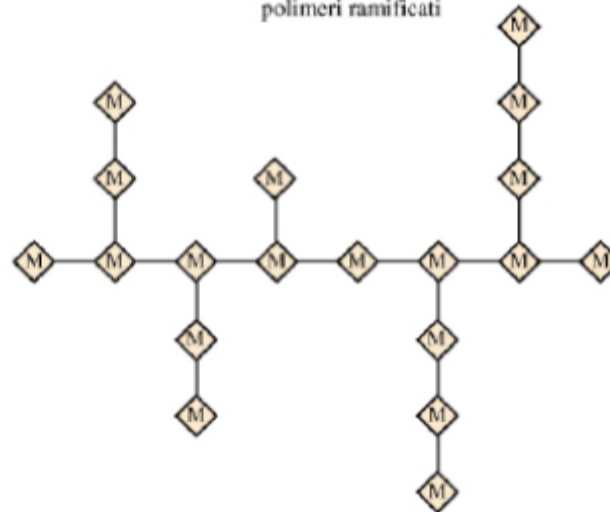
POLIMERI

monomeri
trifunzionali

polimeri
ramificati

poli

polimeri ramificati



a catena corta



a catena lunga



a fascio

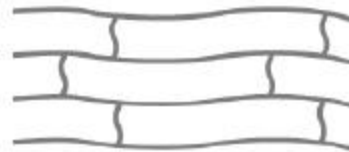
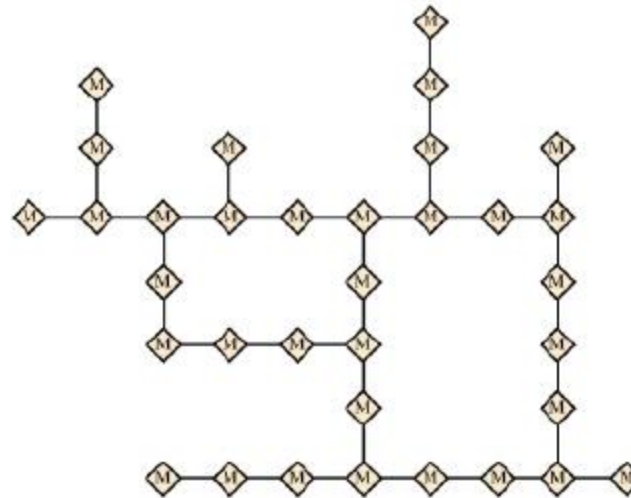
POLIMERI

monomeri
polifunzionali

polimeri
reticolati

polimeri

polimeri reticolati



reticolo a maglie larghe



reticolo a maglie strette

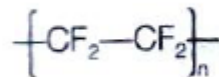
Catene lineari

Sono quelli in cui le unità monomeriche sono unite da un estremo all'altro in una singola catena. Queste lunghe catene sono flessibili e possono essere immaginate come una massa di spaghetti, ove ciascun cerchio rappresenta un'unità monomerica. Tra le catene dei polimeri lineari vi possono essere numerosi legami di tipo Van der Waals. Tra i polimeri lineari di maggior impiego comune che presentano strutture lineari vi sono il polietilene, il cloruro di polivinile, il polistirene, il polimetilmetacrilato, il nylon ed i fluorocarburi.



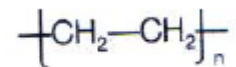
(a)

Politetrafluoroetilene, PTFE

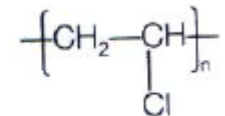


Nylon 66, PA 66

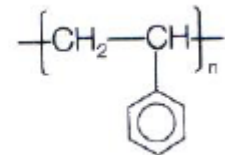
Polietilene, PE



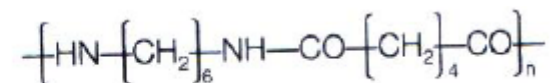
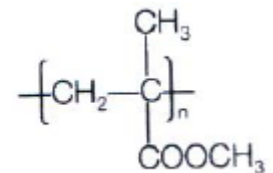
Polivinilcloruro, PVC



Polistirolo, PS



Polimetilmetacrilato, PMMA



Catene ramificate

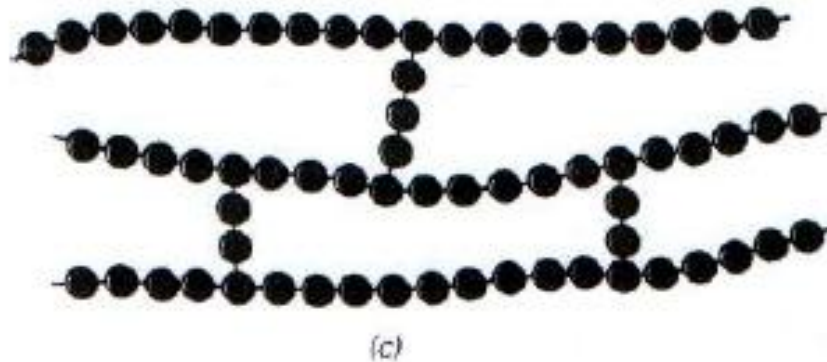
I polimeri possono essere sintetizzati in modo che dalla catena si dipartano ramificazioni laterali. I rami, da considerarsi parte delle molecole della catena principale, sono generati da reazioni laterali che avvengono durante la sintesi del polimero. Con la formazione delle ramificazioni si riducono le capacità di impacchettamento della catena, per cui la densità del polimero diminuisce. Gli stessi polimeri che formano strutture lineari possono anche essere polimeri ramificati.



(b)

Polimeri a legami incrociati.

In tali polimeri le catene adiacenti lineari sono tenute unite l'una all'altra da legami covalenti in vari punti. Lo sviluppo dei legami incrociati è ottenuto sia durante la sintesi, sia con una reazione chimica non reversibile che viene normalmente effettuata ad elevata temperatura. Spesso questi legami incrociati si ottengono mediante aggiunte di atomi o molecole che si legano alla catena principale con legami covalenti. Molti materiali gommosi ed elastici presentano legami incrociati, e nelle gomme tale caratteristica è chiamata vulcanizzazione.



Polimeri reticolati.


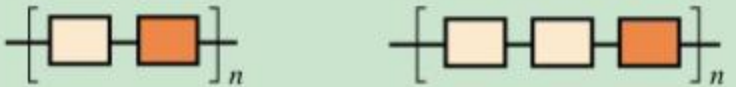
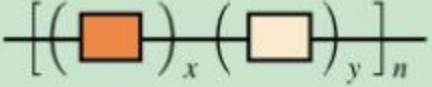
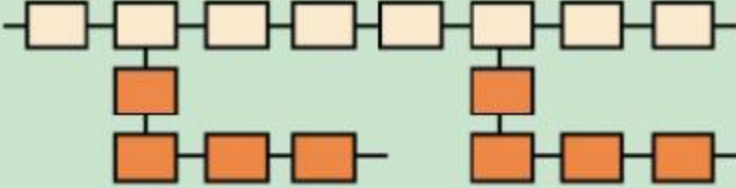
Le unità monomeriche trifunzionali che hanno tre legami covalenti attivi formano reti tridimensionali, e sono denominati polimeri reticolati. In effetti, un polimero che presenta un elevato grado di legami incrociati può essere classificato come un polimero a rete. Questi materiali hanno proprietà meccaniche e termiche caratteristiche, e tra essi vi sono le resine epossidiche e le fenolo-formaldeide.



POLIMERI

omopolimeri: costituiti da un solo monomero

copolimeri: due o più monomeri diversi

copolimeri statistici (random)		disposizione casuale di monomeri
copolimeri sequenziali		disposizione in sequenze regolari di monomeri
copolimeri a blocchi		disposizione a blocchi di omopolimeri in sequenza
copolimeri a innesto		innesto di sequenze polimeriche su polimeri di differente natura

Una catena polimerica non è caratterizzata soltanto dalla sua **composizione chimica**.

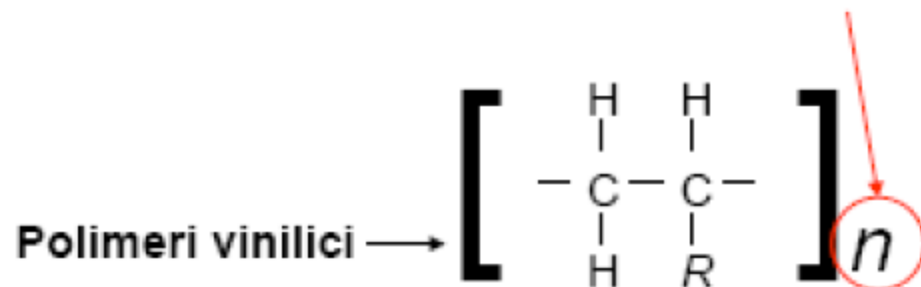
Esistono almeno altre **2 variabili importanti ai fini delle proprietà del polimero**:

la **lunghezza e l'architettura**

LUNGHEZZA DELLA CATENA

E' esprimibile attraverso due parametri:

- 1) numero di unità monomeriche presenti nella catena: **grado di polimerizzazione**,
- 2) peso molecolare medio (PM)



POLIMERI

Polimeri termoplastici

Sono dei polimeri lineari nei quali le catene sono tenute insieme da forze di Van der Waals e da legami a idrogeno.

Se si somministra sufficiente energia termica, le catene si staccano l'una dall'altra ed il materiale fonde.

Polimeri termoindurenti

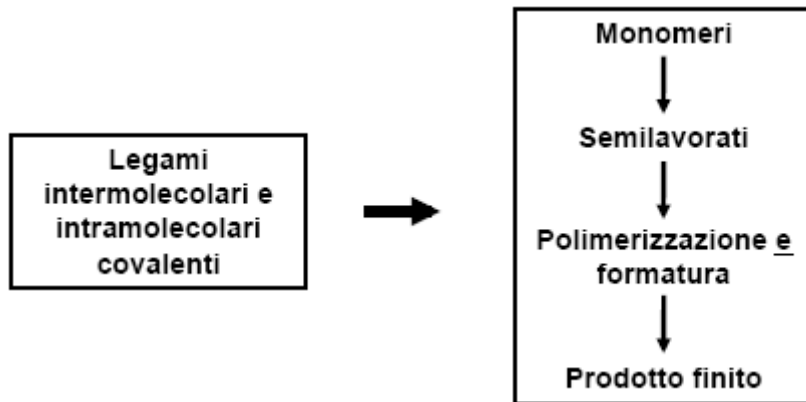
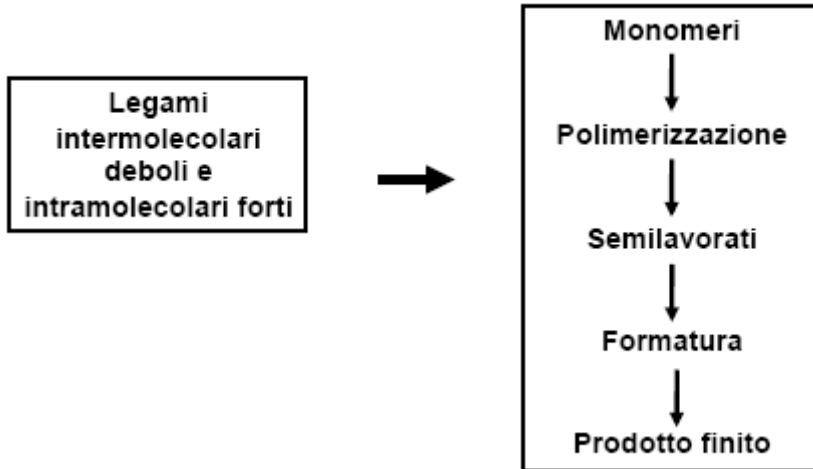
Possiedono una struttura reticolata che impedisce alle catene di staccarsi le une dalle altre anche ad alta temperatura.

Essi, pertanto, se riscaldati non fondono ma bruciano

Elastomeri

Gomme materiale capace di subire deformazioni rilevanti sotto l'azione di sforzi relativamente piccoli, e di recuperare rapidamente la forma e le dimensioni originali non appena lo sforzo viene rimosso.

I polimeri a catena lineare o ramificata, non reticolati, sono **termoplastici**.
L'assenza di legami trasversali forti tra le catene, ne permette lo scorrimento reciproco, favorito dall'aumento di temperatura.



POLIMERI

'*plastica*', derivante dal greco 'plastikos' che significa atto a prendere forma o ad essere stampato. Oggi sta ad indicare un materiale ad alto peso molecolare costituito da carbonio e idrogeno, ed eventualmente da ossigeno, azoto ed altri elementi, che si presenti liquido e capace di assumere la forma voluta durante una fase di produzione.

Vantaggi:

- ottima processabilità
- resistenza agli agenti chimici e alla corrosione
- buone proprietà isolanti (termiche ed elettriche)
- leggerezza
- disponibilità in una vasta gamma di colori
- competitività economica

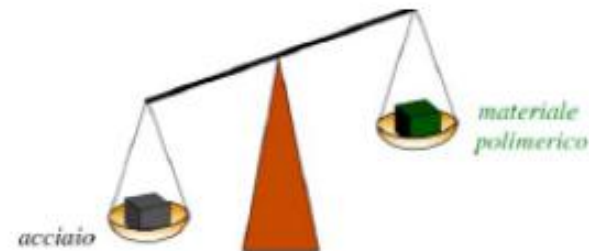
Svantaggi:

- instabilità dimensionale
- utilizzabilità in un intervallo ristretto di temperatura
- fragilità
- infiammabilità
- non degradabilità (alcune non si decompongono)

POLIMERI

Vantaggi: peso

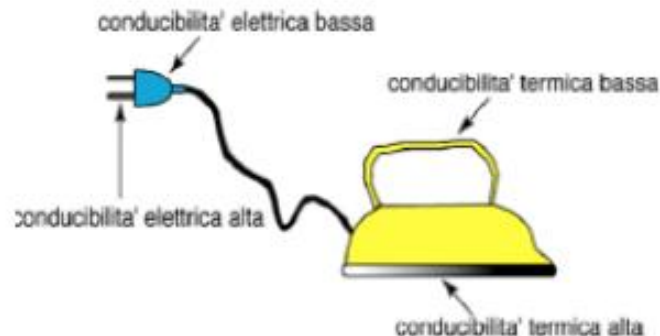
Densità dei Polimeri = $1 \div 2 \text{ g/cm}^3$
Densità dell'acciaio = 7.8 g/cm^3



Proprietà: $densità = \frac{massa}{volume} \left(\frac{g}{cm^3} \right)$

Vantaggi: conducibilità termica e la conducibilità elettrica

Presentano una conducibilità termica di 3 ordini di grandezza inferiore rispetto a quella dei metalli ed una conducibilità elettrica di circa 20 ordini di grandezza inferiore a quella dei metalli, il che li classifica come isolanti termici ed elettrici.



conducibilità termica (W/m/K)	conducibilità elettrica ($\Omega \cdot m$) ⁻¹
polimeri compatti..... $1-5 \cdot 10^{-1}$	polimeri..... $10^{-18}-10^{-10}$
polimeri espansi..... $2-4 \cdot 10^{-2}$	vetro..... 10^{-10}
vetro..... $8 \cdot 10^{-1}$	rame..... 10^6
legno..... $1 \cdot 10^{-1}$	
acciaio..... $5 \cdot 10$	
rame..... $4 \cdot 10^2$	

POLIMERI

Vantaggi: inerzia chimica

I polimeri sono in generale materiali chimicamente inerti, virtualmente immuni alla corrosione e con buone caratteristiche di resistenza ai solventi, alle radiazioni solari, ecc.

Vantaggi: processabilità

Economicità e versatilità dei processi produttivi (trasformazione dei polimeri in manufatti).
Le caratteristiche principali delle tecnologie di trasformazione dei materiali polimerici sono la disponibilità di processi di trasformazione diversi, a seconda dei requisiti dei manufatti e delle proprietà dei materiali, la grande versatilità di forme ottenibili ed i costi di lavorazione relativamente bassi.

*inerzia chimica e ambientale

facilità di trasformazione e versatilità*
nelle forme ottenibili



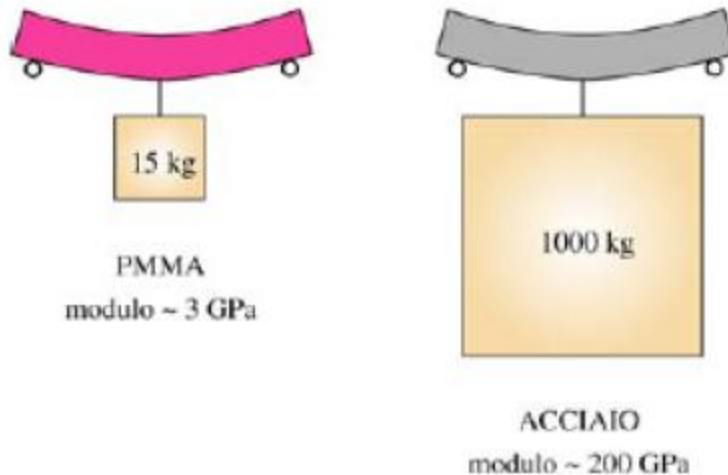
grande varietà di tipi

POLIMERI

Svantaggi: scarse doti meccaniche per impieghi strutturali

↓ modulo elastico $E \Rightarrow$ rigidità dei manufatti.

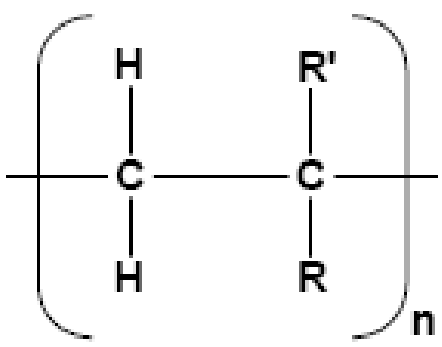
Per i materiali polimerici il modulo E risulta essere dell'ordine di qualche GPa, di due ordini di grandezza inferiore rispetto a quello dell'acciaio.






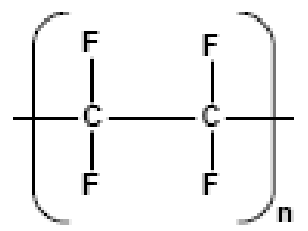
A parità di geometria e tipo di sollecitazione applicata:

un carico deve essere 100 volte più piccolo perché un manufatto, subisca la stessa deformazione quando venga realizzato in materiale polimerico piuttosto che in acciaio.

Qui di seguito sono riportati alcuni esempi di omopolimeri lineari termoplastici largamente utilizzati.



		R'	R
PE	Polietilene	H	H
PVC	Polivinilcloruro	Cl	H
PVA	Polivinilalcol	OH	H
PS	Polistirene		H
PP	Polipropilene	-CH ₃	H
PVAc	Polivinilacetato		H
PAN	Poliacrilonitrile	-CN	H
PMMA	Polimetilmetacrilato		CH ₃
PIB	Polisobutilene	-CH ₃	CH ₃



PTFE Politetrafluoroetilene (Teflon)

Simboli di indentificazione dei materiali polimerici di largo consumo



PET (polietilene tereftalato)



HDPE (polietilene ad alta densita')



PVC (polivinil cloruro)



LDPE (polietilene a bassa densita')



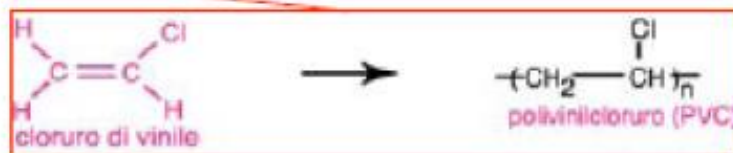
PP (polipropilene)



PS (polistirene)



altri (incluso multistrato)



MONOMERO

POLIMERO



CARATTERISTICHE STRUTTURALI DEI POLIMERI

- **STATO AMORFO**

Nei polimeri amorfi il numero di conformazioni possibili (a energia pressoché equivalente) è estremamente elevato per cui, se la temperatura è sufficientemente alta, non è possibile pensare a una catena come congelata in una specifica posizione nello spazio.

I legami vincolano gli atomi a distanze relative fisse, ma non impediscono la rotazione intorno ai legami stessi. Tali rotazioni sono rese possibili dal fatto che l'energia cinetica posseduta dai singoli gruppi molecolari che costituiscono la macromolecola è superiore alle barriere di potenziale che ostacolano le rotazioni attorno ai legami chimici. In questo modo la posizione degli atomi nella catena, e dei gruppi ad essa collegati, si modifica in continuazione col risultato che anche la forma complessiva della macromolecola si modifica continuamente.

E' possibile dimostrare, secondo argomentazioni statistiche, che la forma media delle molecole dei polimeri lineari con catene sufficientemente flessibili è quella di un gomitolo al cui interno al disposizione degli atomi costituenti la catena è casuale e variabile nel tempo.

Ogni gomito è poi aggrovigliato con tutti i gomiti adiacenti, per cui le catene risultano fortemente interconnesse. Se i gomiti sono interpenetrati, la loro separazione è resa difficoltosa dalla presenza di intrecci labili che legano tra loro, temporaneamente, le molecole.

Affinché le lunghe catene polimeriche possano raggiungere la conformazione a gomito è necessario che abbiano mobilità elevata, che si ottiene quando il materiale è allo stato fuso oppure in soluzione.

Se la temperatura viene ridotta si determina una riduzione di mobilità e una contrazione di volume.

Se l'ordine strutturale della catena è sufficiente, il progressivo avvicinamento e la ridotta mobilità delle catene consentono la cristallizzazione del materiale.

In caso contrario, si assiste a un progressivo aumento della viscosità del liquido.

La diminuzione di mobilità non procede uniformemente durante il raffreddamento.

In tutti i polimeri non cristallizzabili la mobilità molecolare si riduce notevolmente in un ristretto intervallo di temperatura.

A temperature inferiori a questo intervallo il polimero si presenta come una sostanza **dura**, quasi sempre **trasparente**, di modulo elastico relativamente elevato. Questo stato fisico è detto **vetroso**.

Si osserva come i vetri polimerici, contrariamente a quanto possa sembrare, possono essere, oltre che fragili (PS, PMMA) anche tenaci (PVC, ecc.).

I valori dei moduli elastici variano tipicamente tra 2 e 5 GPa, mentre per un acciaio si arriva ai 210 GPa.

GRADO DI CRISTALLINITA'

$$\chi = W_c / (W_c + W_a)$$

dove W è la frazione ponderale e i pedici "c" e "a" indicano la fase cristallizzata ed amorfa rispettivamente. Nei polimeri commerciali il grado di cristallinità è normalmente compreso tra 0.4 e 0.8, quindi anche nelle plastiche comunemente definite cristalline esiste sempre una non trascurabile porzione di fase amorfa.

La cristallinità si può facilmente ottenere nel caso di **polimeri lineari**, dal momento che praticamente non ci sono limitazioni all'allineamento delle catene. Le ramificazioni laterali non presentano mai un elevato grado di cristallinità; in effetti la ramificazione eccessiva può impedire ogni possibilità di cristallizzazione.

I polimeri reticolati sono quasi totalmente amorfi, mentre si possono avere vari gradi di cristallinità per i polimeri a legami incrociati.

Riguardo agli stereoisomeri, i polimeri **atattici cristallizzano difficilmente**, mentre i polimeri **isotattici e sindiotattici cristallizzano molto più facilmente** grazie alla regolarità della geometria dei gruppi laterali che facilita l'avvicinamento di catene adiacenti.

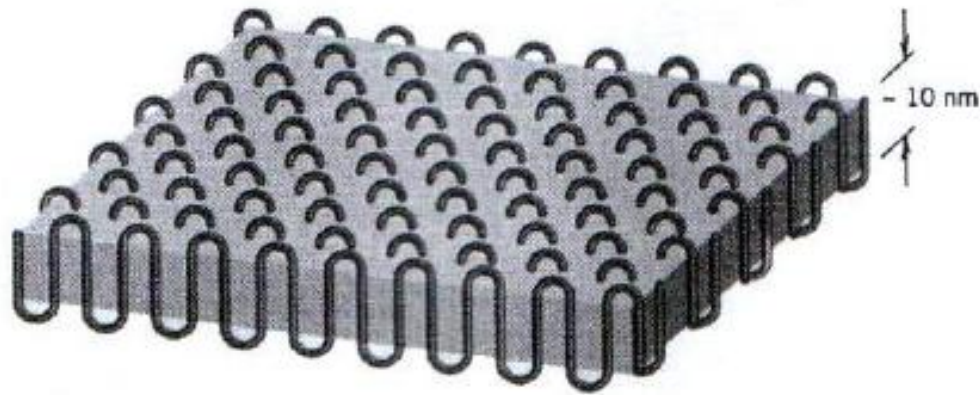
In definitiva, **tanto più i gruppi sono voluminosi, tanto meno si manifesta la tendenza alla cristallizzazione.**

Come regola generale per i **copolimeri**, tanto più irregolari e casuali sono le disposizioni dei monomeri, tanto maggiore è la tendenza alla non cristallinità. Per i polimeri **alternati e a blocchi**, vi è qualche tendenza alla **cristallizzazione**, mentre i **copolimeri casuali** sono di norma **amorfi**.

Modello a Catena Ripiegata

catene molecolari all'interno di ciascuna lamella si ripieghino su se stesse, presentando la piegatura sulla superficie esterna.

Ciascuna lamella è costituita da un certo numero di molecole, ma la lunghezza media di ciascuna catena è molto più grande dello spessore di una lamella.



Rappresentazione a catena ripiegata

Il processo di fusione di un materiale polimerico avviene in un **intervallo di temperatura** e non ad una fissata temperatura.

Il comportamento alla fusione dipende dalla **storia precedente del campione** in esame e, in particolare, dalla **temperatura a cui è avvenuta la sua cristallizzazione**.

Dal momento che lo spessore delle lamelle dipende dalla temperatura di cristallizzazione, tanto **maggiore è lo spessore delle lamelle**, tanto maggiore è anche la **temperatura di fusione**.


Reale comportamento alla fusione di un materiale polimerico dipende dalla **velocità di riscaldamento**, in quanto un riscaldamento più rapido determina un aumento della temperatura di fusione.


A tutto ciò bisogna aggiungere che i materiali polimerici reagiscono ai **trattamenti termici** con **modificazioni della loro struttura e delle loro proprietà**. Ad esempio, si può ottenere un aumento dello spessore delle lamelle ricuocendo il pezzo appena al di sotto della T_m (Temperatura di fusione). La ricottura poi, a sua volta, sortisce come effetto un aumento del valore della stessa T di fusione.

T_f - struttura


$$T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$$

la rigidità delle catene fa aumentare T_f diminuendo ΔS_f (grado di disordine)

polietilene	140°C		aumento rigidità
polipropilene (Isotattico)	170°C		
polistirene (isotattico)	240°C		
PTFE	325°C		

polietilenadipato	50°C		aumento rigidità
polietilentereftalato	265°C		

la polarità delle catene fa aumentare T_f aumentando ΔH_f

polipropilene(iso)	170°C		aumento polarità
polivinilcloruro(sindio)	280°C		
poliacrilonitrile	320°C		

STATO AMORFO

Nei polimeri amorfi il numero di conformazioni possibili (a energia pressoché equivalente) è estremamente elevato per cui, se la temperatura è sufficientemente alta, non è possibile pensare a una catena come congelata in una specifica posizione nello spazio.

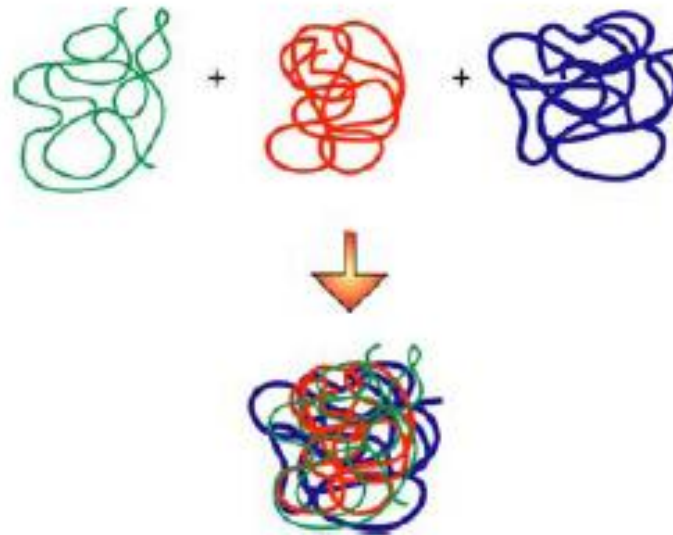
I legami vincolano gli atomi a distanze relative fisse, ma non impediscono la rotazione intorno ai legami stessi.

Tali rotazioni sono rese possibili dal fatto che l'energia cinetica posseduta dai singoli gruppi molecolari che costituiscono la macromolecola è superiore alle barriere di potenziale che ostacolano le rotazioni attorno ai legami chimici.

In questo modo la posizione degli atomi nella catena, e dei gruppi ad essa collegati, si modifica in continuazione col risultato che anche la forma complessiva della macromolecola si modifica continuamente.

E' possibile dimostrare, secondo argomentazioni statistiche, che la forma media delle molecole dei polimeri lineari con catene sufficientemente flessibili è quella di un gomitolo al cui interno al disposizione degli atomi costituenti la catena è casuale e variabile nel tempo.

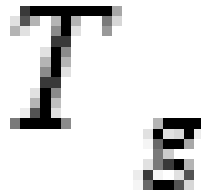
Ogni gomitolo è poi aggrovigliato con tutti i gomitoli adiacenti, per cui le catene risultano fortemente interconnesse. Se i gomitoli sono interpenetrati, la loro separazione è resa difficoltosa dalla presenza di intrecci labili che legano tra loro, temporaneamente, le molecole.



Affinché le lunghe catene polimeriche possano raggiungere la conformazione a gomitolo è necessario che abbiano mobilità elevata, che si ottiene quando il materiale è allo stato fuso oppure in soluzione. Se la temperatura viene ridotta si determina una riduzione di mobilità e una contrazione di volume. Se l'ordine strutturale della catena è sufficiente, il progressivo avvicinamento e la ridotta mobilità delle catene consentono la cristallizzazione del materiale. In caso contrario, si assiste a un progressivo aumento della viscosità del liquido. La diminuzione di mobilità non procede uniformemente durante il raffreddamento. In tutti i polimeri non cristallizzabili la mobilità molecolare si riduce notevolmente in un ristretto intervallo di temperatura.

A temperature inferiori a questo intervallo il polimero si presenta come una sostanza dura, quasi sempre trasparente, di modulo elastico relativamente elevato. Questo stato fisico è detto **vetroso**. Si osserva come i vetri polimerici, contrariamente a quanto possa sembrare, possono essere, oltre che fragili (PS, PMMA) anche tenaci (PVC, ecc.). I valori dei moduli elastici variano tipicamente tra 2 e 5 GPa, mentre per un acciaio si arriva ai 210 GPa.

La **transizione vetrosa** si presenta nei polimeri amorfi e semicristallini, ed è dovuta alla riduzione della mobilità di grandi segmenti di catene molecolari al diminuire della temperatura. Per raffreddamento di polimero fuso si incorre nella graduale trasformazione da un liquido ad un materiale gommoso e quindi a un solido rigido; quest'ultimo passaggio corrisponde alla transizione vetrosa. In particolare, la temperatura alla quale un polimero subisce la trasformazione da uno stato gommoso ad uno rigido è detta temperatura di transizione vetrosa

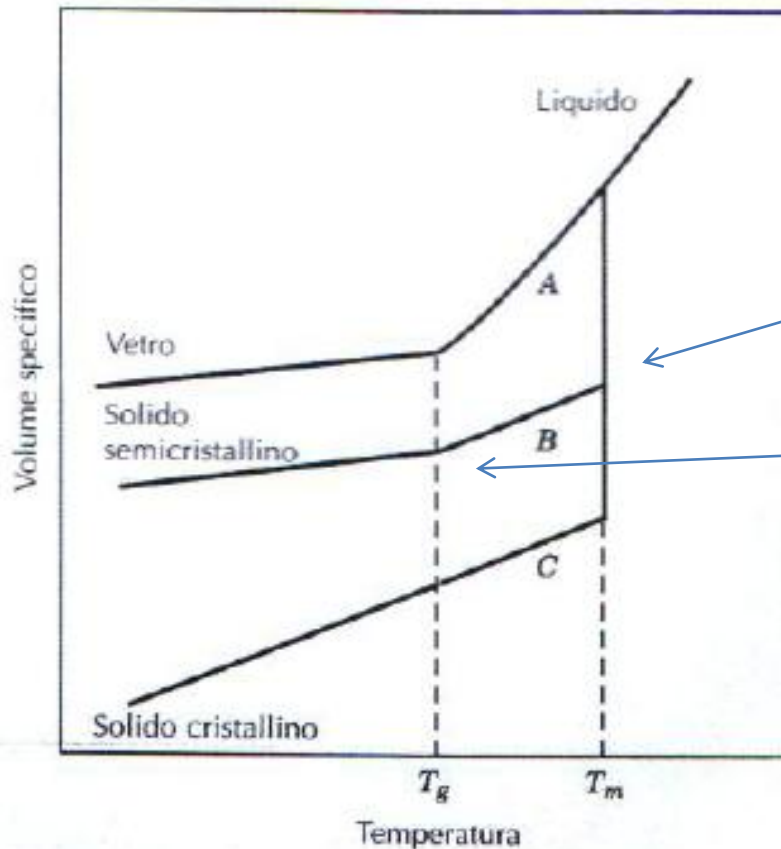


Glass Transition Temperature

Il passaggio attraverso la transizione vetrosa è accompagnato da bruschi cambiamenti di alcune proprietà fisiche dei polimeri, come ad esempio la rigidità, la capacità termica ed il coefficiente di dilatazione termica.

Per il materiale cristallino (curva C) si nota una discontinuità nel volume specifico in corrispondenza al raggiungimento della T_m .

Per il materiale totalmente amorfo (curva A) la curva è continua, ma si rileva sperimentalmente una leggera diminuzione di pendenza in concomitanza della T_g .




Per il polimero semicristallino (curva B) il comportamento risulta intermedio tra questi estremi, in quanto per esso si possono osservare i fenomeni relativi sia alla fusione che alla transizione vetrosa, e le due temperature T_m e T_g sono caratteristiche, rispettivamente, della parte cristallina e di quella amorfa contenute all'interno del materiale semicristallino.

curve A e C, relative rispettivamente a polimeri amorfi e cristallini


Andamento del volume specifico per vari tipi di solido

la rigidità delle catene fa aumentare T_g

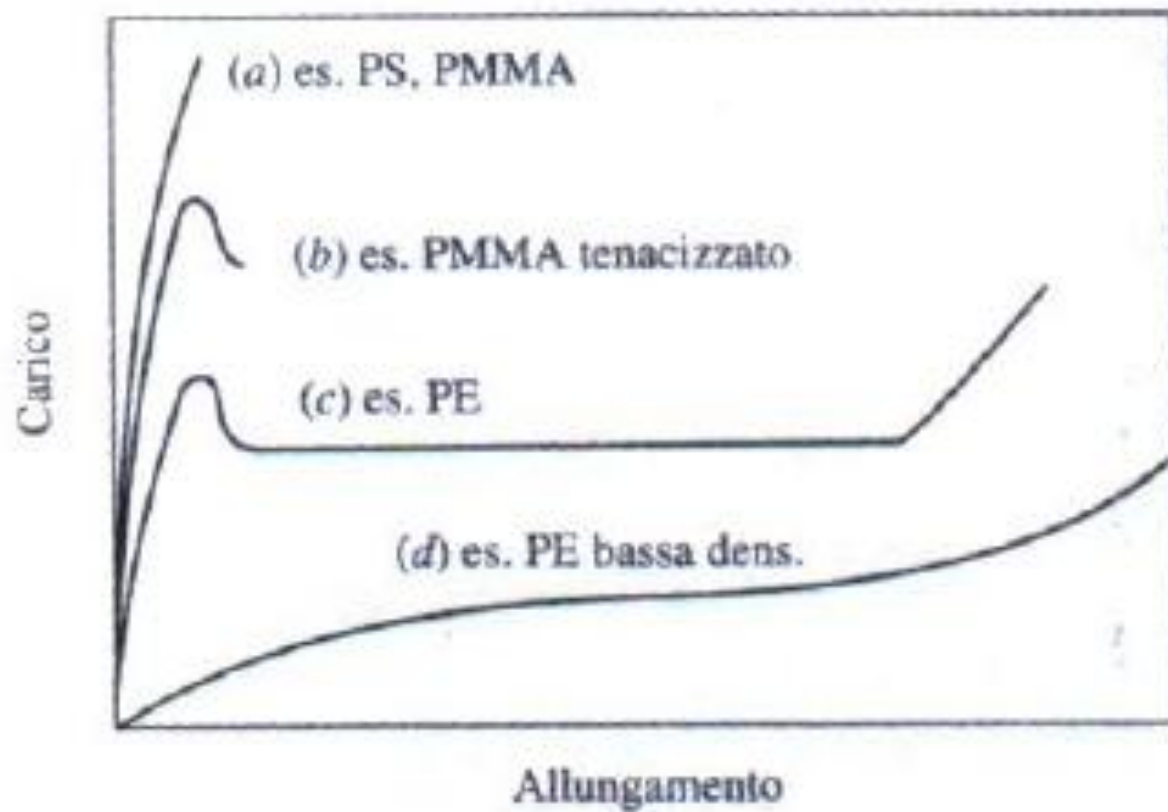
<u>polietilene</u>	-120°C		aumento rigidità
<u>polipropilene</u>	-20°C		
<u>polistirene</u>	90°C		

<u>polimetilacrilato</u>	0°C		aumento rigidità
<u>polimetilmetacrilato</u>	100°C		

la polarità delle catene fa aumentare T_g

<u>polipropilene</u>	-20°C		aumento polarità
<u>polivinilcloruro</u>	80°C		
<u>poliacrilonitrile</u>	100°C		

La temperatura di transizione vetrosa può essere diminuita con l'aggiunta di opportune sostanze plastificanti (aumentano il volume libero)



Metodi di lavorazione industriale di vari polimeri.

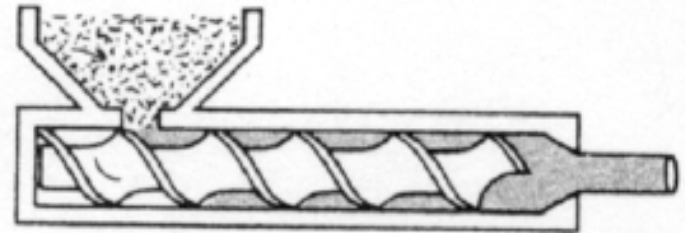
Metodi	Compressione		Iniezione		Estrusione	Trasferimento	
	Pressione (MPa)	Temperatura (°C)	P (MPa)	T (°C)	T (°C)	P (MPa)	T (°C)
<i>Termoplastici</i>							
PE			35-150	130-150	80-100		
PP			70-150	180-290	190-220		
PS	3,5-14		70-170	160-250	90-110		
PVC	3,5-14	140-190	50-100	160-180	160-205		
ABS			40-210	220-260			
Poliammidi			70-140	270-340	270-300		
Acrilici			70-140	160-260	175-230		
<i>Termoindurenti</i>							
Fenoliche	10-14	140-195	22-55	160-170		14-70	135-170
Melamminiche	14-35	150-170				40-140	150-165
Poliesteri insature						7-35	120-180
Epossidiche						0,7-14	140-180

Fonte: Feldman D., "Polymeric Building Materials", Elsevier, 1989, p. 60, Tabella 1.16.

LAVORAZIONE TERMOPLASTICI

Il polimero viene scaldato a T prossima o superiore alla T di fusione in modo da renderlo sufficientemente plastico e deformabile o addirittura portarlo allo stato liquido. A questo punto si può formare tramite:

1) **estrusione.** Il materiale fluido viene forzato tramite un meccanismo a vite attraverso una filiera opportunamente sagomata che produce un manufatto continuo. Permette di ottenere fogli, film, tubi, profilati, pellicole, lastre e anche borse di plastica. L'estrusione è usata anche per ricoprire fili e cavi con guaine di termoplastici o elastomeri.

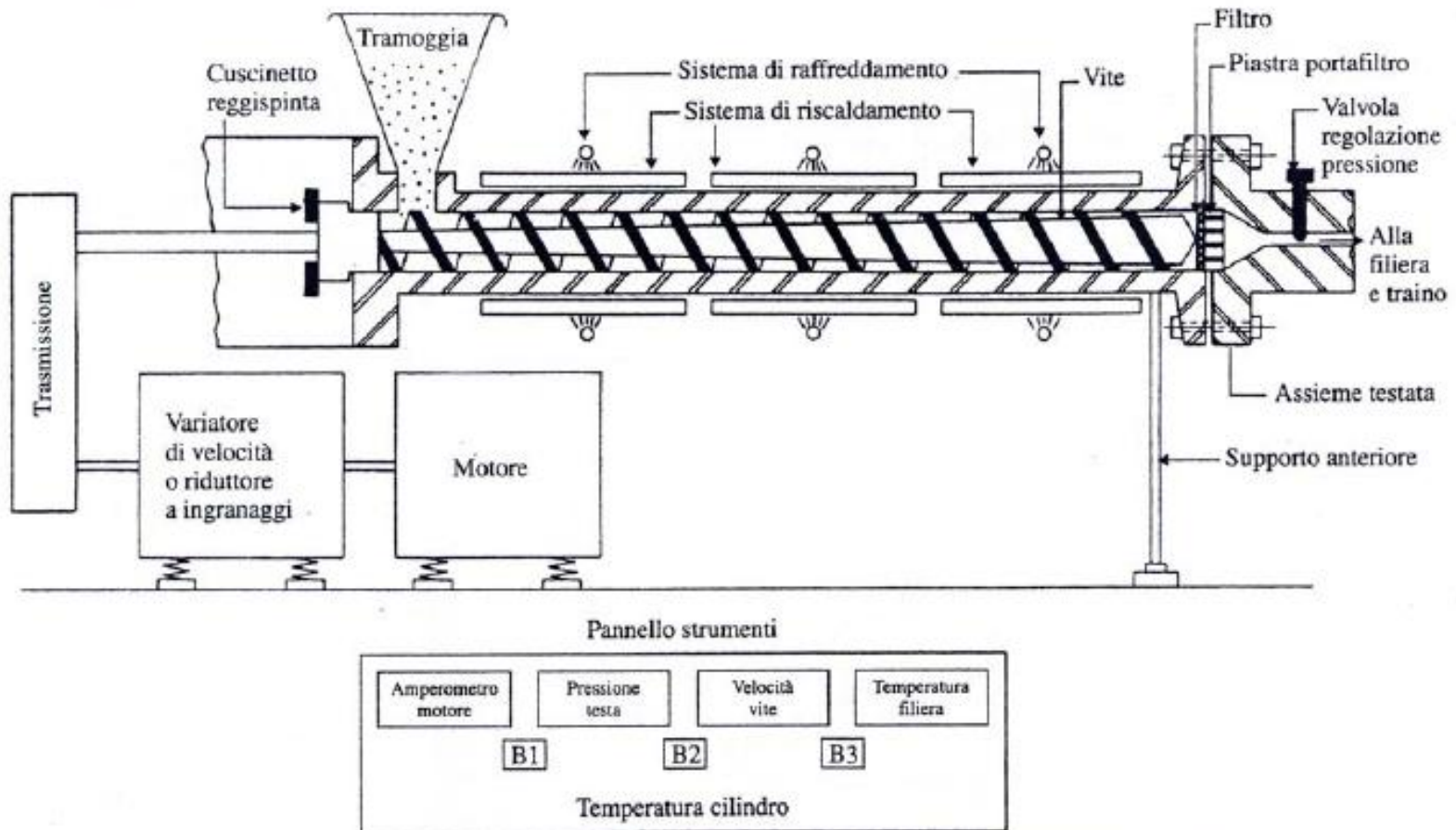


ESTRUSIONE

Metodo di lavorazione per i termoplastici.

Con il processo di estrusione si ottengono tubi, barre, film, fogli e forme di ogni tipo.

La macchina per l'estrusione viene inoltre usata per la produzione di forme grezze in materia plastica, come ad esempio pastiglie, e per il recupero di materiali termoplastici di scarto.



Nel processo di estrusione la resina termoplastica viene introdotta in un cilindro riscaldato, quindi la materia plastica fusa viene spinta da una vite rotante attraverso una o più aperture in una matrice di forma precisa per produrre forme in continuo.

Appena oltre l'ugello è necessario raffreddare rapidamente il manufatto per impedirne la modifica di forma dovuta all'alta deformabilità alle elevate temperature.

La pressione necessaria per vincere la perdita di carico dovuta all'ugello che impartisce la forma al materiale estruso è di circa 8-10 MPa.

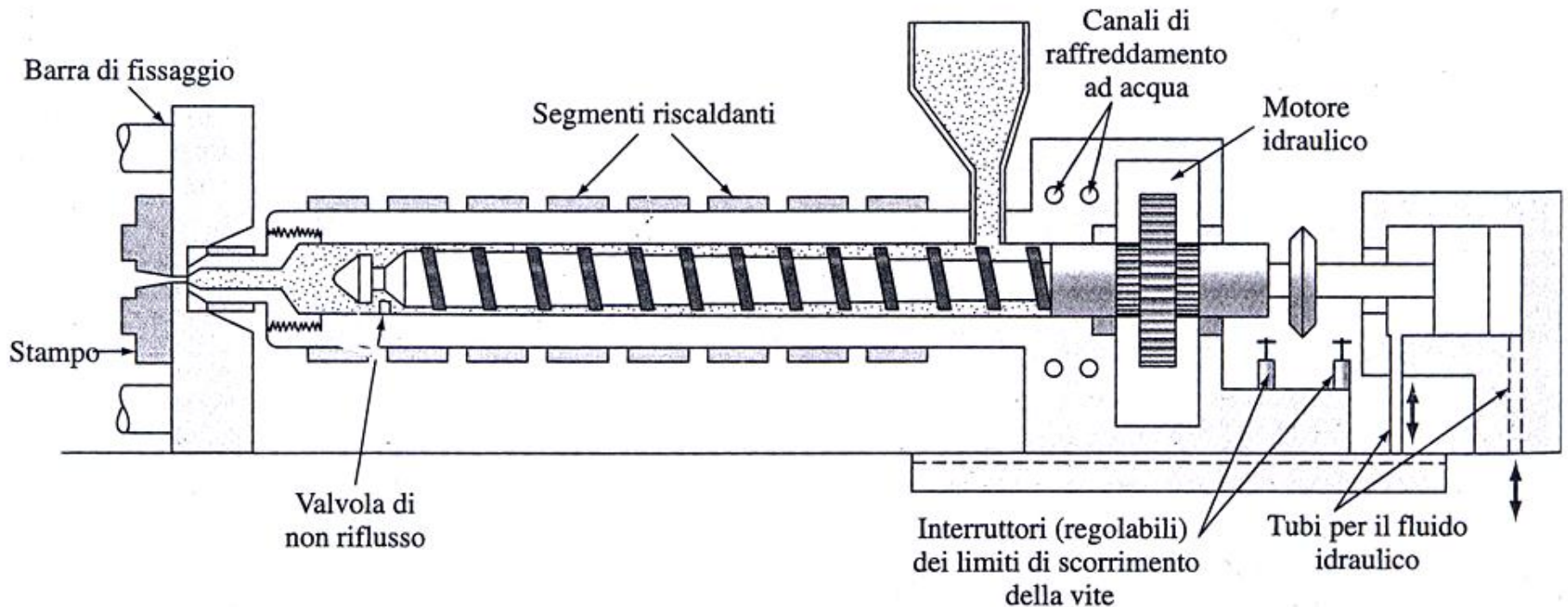
Il calore usato per fondere il polimero viene in parte fornito per conduzione da piastre riscaldate posta a contatto sulla parete esterna del cilindro di forza e, prevalentemente, dalla trasformazione del lavoro meccanico fornito dal motore al materiale polimerico.

Sebbene l'estrusione possa sembrare una tecnologia semplice, essa dipende in realtà da un elevato numero di variabili. Uno degli aspetti cruciali risiede nel fatto che il polimero lascia la testa dell'estrusore allo stato liquido e si consolida in aria, essendo sottoposto alla forza di gravità e a quelle che nascono all'interno del polimero a causa della deformazione dei gomitolini statistici prodotta all'interno del canale di estrusione. Questo ultimo aspetto è importante ed è all'origine del rigonfiamento del fuso all'uscita dell'ugello (*die swelling*).

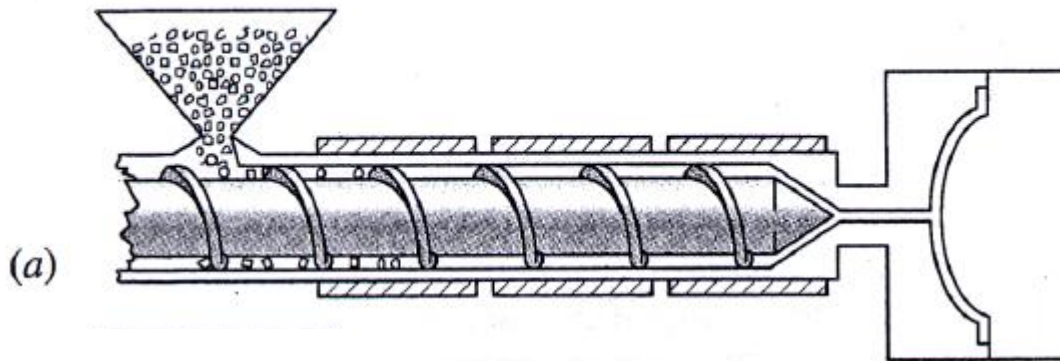
STAMPAGGIO A INIEZIONE

Lo stampaggio a iniezione è uno dei metodi di lavorazione più usati per la formatura dei materiali termoplastici. Le moderne macchine per lo stampaggio a iniezione utilizzano un meccanismo a vite reciproca che consente di fondere la materia plastica e iniettarla in uno stampo. Macchine per lo stampaggio a iniezione di più vecchio stampo utilizzavano un pistone per l'iniezione del fuso.

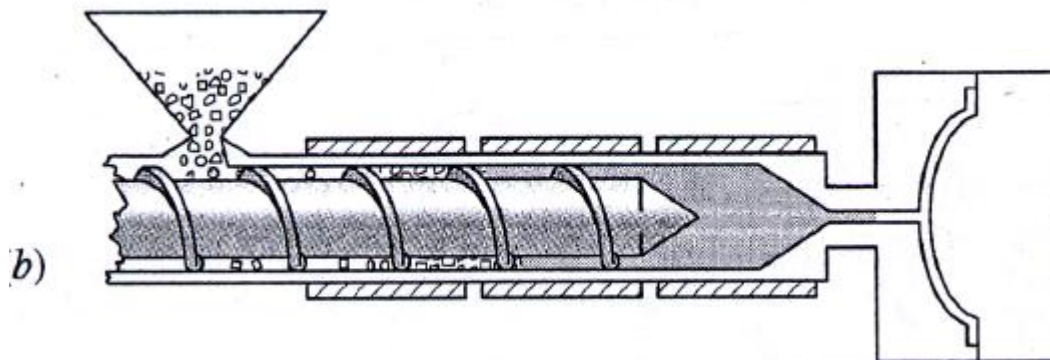
Vite reciproca rispetto a quello a pistone l'avanzamento della vite consente una fusione più omogenea della sostanza da iniettare.



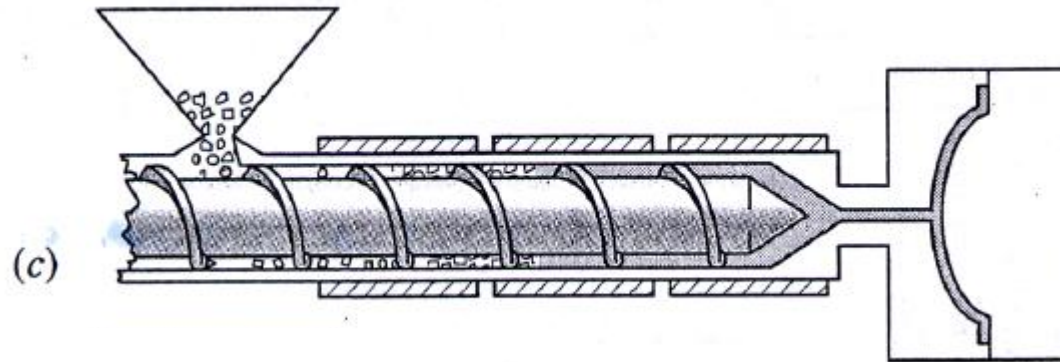
Nel processo di stampaggio a iniezione i granuli di materia plastica vengono caricati da una tramoggia attraverso un'apertura nel cilindro di iniezione, sulla superficie di una vite rotante che li spinge avanti verso lo stampo.



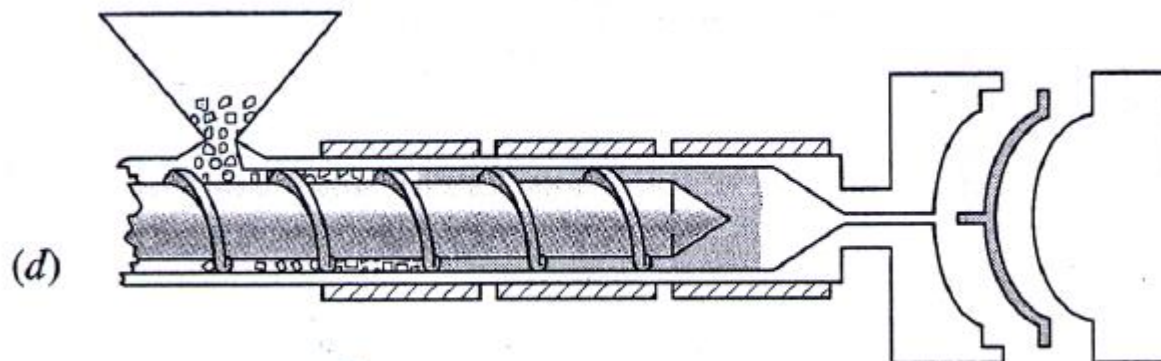
La rotazione della vite forza i granuli contro le pareti riscaldate del cilindro, provocando la fusione a causa del calore di compressione, dell'attrito e del riscaldamento delle pareti del cilindro



Quando una quantità sufficiente di materia plastica fusa arriva alla testa della camera calda, la rotazione cessa e la vite si arresta e viene spinta per traslazione assiale verso l'ugello di iniezione determinando così lo spostamento del fuso polimerico dalla camera calda al canale di alimentazione e successivamente alla cavità dello stampo.



L'albero della vite mantiene in pressione, per breve tempo, il materiale plastico alimentato nello stampo, in modo da permettergli di diventare solido, quindi si ritrae. Lo stampo viene raffreddato ad acqua per far solidificare rapidamente il pezzo in materia plastica. Da ultimo, lo stampo viene aperto e il pezzo stampato viene espulso dallo stampo per mezzo di aria o di perni d'eiezione a molla



La pressione generata sulla testa della vite, nella fase di iniezione, è molto elevata e può raggiungere i 20 MPa. L'uso di elevate pressioni è imposto dalla necessità di trasferire il fuso dalla camera calda allo stampo in tempi brevi: in generale ogni ciclo dura un frazione di minuto. Gli elevati gradienti di velocità sono necessari per impedire l'eccessivo raffreddamento del fuso mentre esso passa nei condotti di iniezione: ciò porterebbe ad arresto del flusso e a un incompleto riempimento dello stampo.

Si è visto che nel passaggio da fluido a solido si hanno diminuzioni di volume variabili tra il 10 e il 20%. Questa diminuzione deve essere compensata se si vogliono evitare difetti dovuti alla formazione di cavità di ritiro, superficiali o interne al pezzo stampato. Se il canale di adduzione del polimero non viene accluso dal polimero che vi si solidifica, l'elevata pressione mantenuta dalla pressa consente un ulteriore ingresso di polimero fuso che annulla le contrazioni interne allo stampo.

L'iniezione, a causa delle elevate velocità di flusso all'interno della forma, soprattutto nel caso di forme complesse e di spessori non elevati, dà facilmente luogo a manufatti orientati e fortemente tensionati. Talvolta i manufatti tendono a deformarsi nel tempo, soprattutto in seguito a riscaldamento anche blando. Questo, insieme all'alto costo dei macchinari per lo stampaggio e alla necessità di un continuo controllo sul processo, è uno dei maggiori svantaggi dello stampaggio a iniezione.

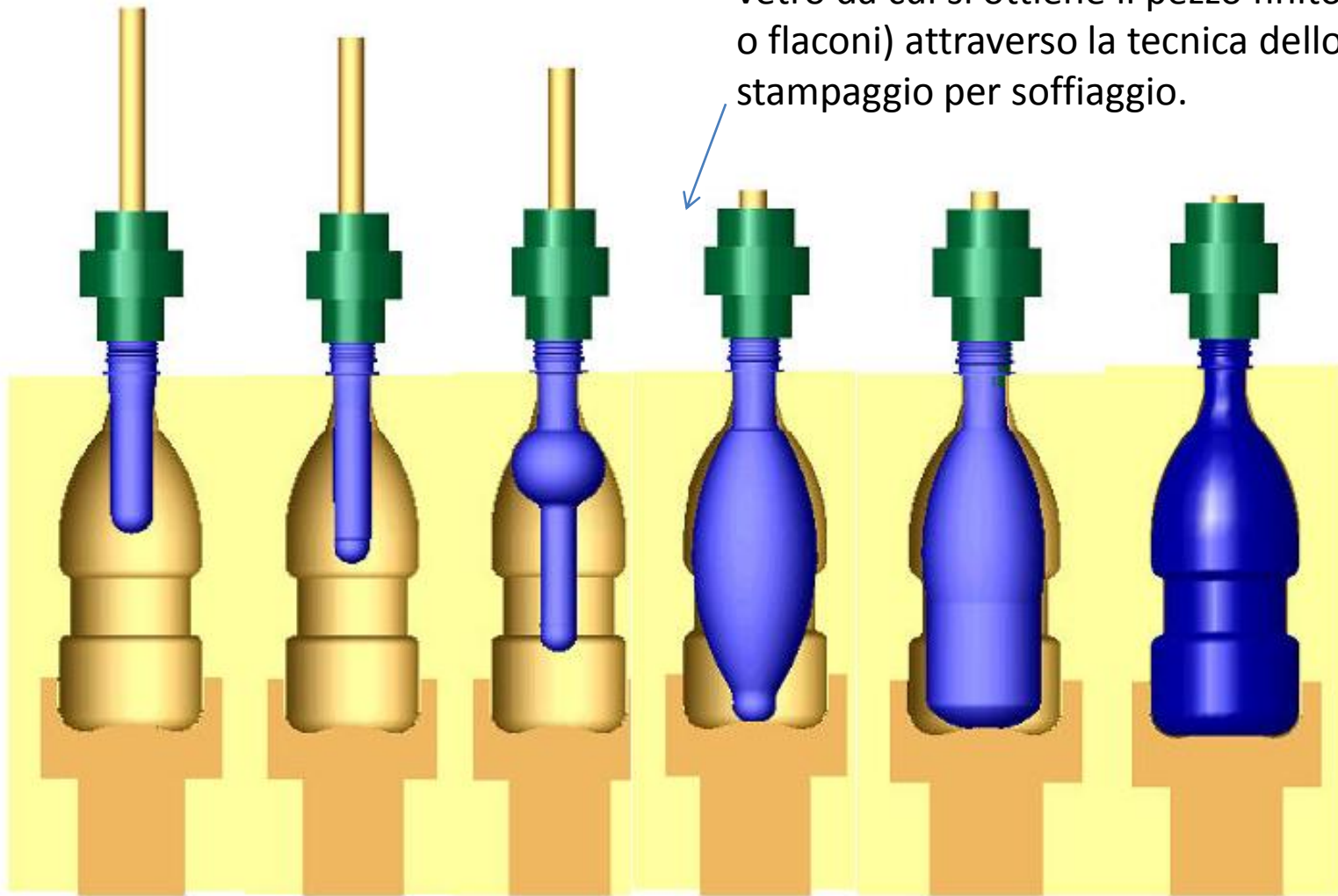
ESTRUSIONE STIRO SOFFIAGGIO BLOW INJECTION MOULDING – BLOW MOULDING

Si tratta, sostanzialmente, di una variante della produzione di tubi. Un ugello anulare è posto verticalmente ed è tipicamente alimentato trasversalmente. Il fluido che esce dall'ugello ha forma cilindrica e, prima che solidifichi, viene fatto espandere tramite una sovrappressione applicata tramite l'ugello stesso. Rulli posti superiormente provvedono a raccogliere il film e a chiudere la sezione del tubo di plastica in modo da mantenere la pressione all'interno della bolla. L'aumento di diametro determina un'orientazione molecolare di tipo biassiale del film; questo migliora notevolmente le caratteristiche meccaniche. Il rapporto tra i diametri di bolla, D_B , e dell'ugello, D_U , è detto rapporto di *blow-up* ed è tipicamente compreso tra 1,5 e 4,5; valori elevati sono possibili solo con polimeri cristallini.

Se la forma è mantenuta fredda (circa 10° C) e il peso molecolare è sufficientemente elevato (M_n circa 24000) il PET resta amorfo. Se invece la forma è riscaldata e il polimero viene stirato con rapporto di stiro superiore a 2, si ha cristallizzazione con conseguente aumento del carico di snervamento che consente di realizzare bottiglie più leggere. Il materiale resta trasparente perché le dimensioni degli sferuliti che si formano sono inferiori della lunghezza d'onda della luce.

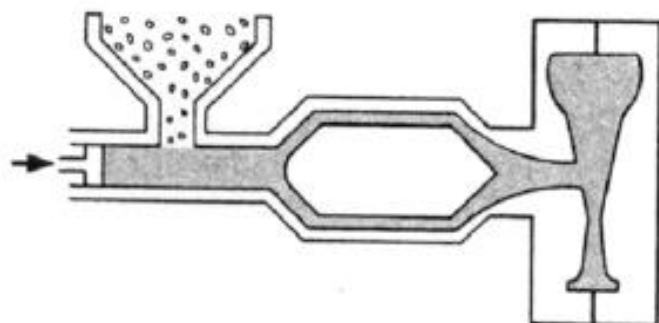
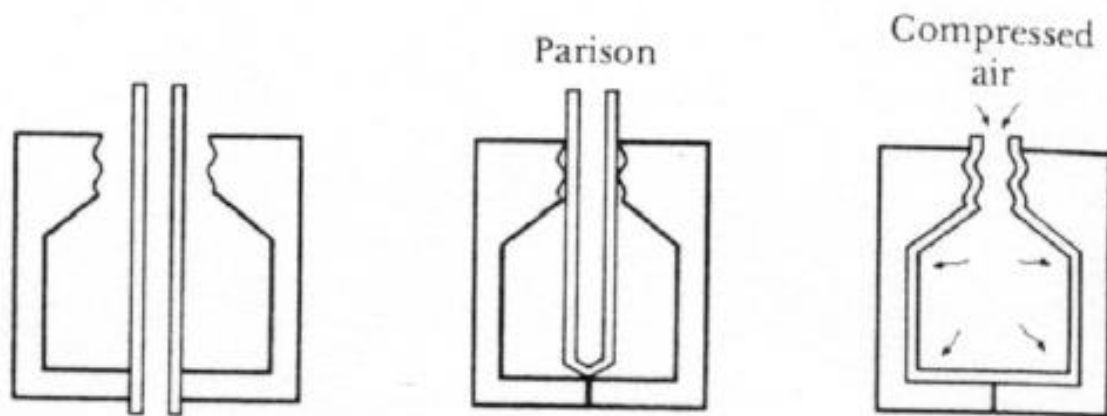
Le parti inferiore e superiore della bottiglia restano amorfe perché in queste zone non si ha stiro del materiale.

PARISON un tubo cavo in materiale plastico o vetro da cui si ottiene il pezzo finito (bottiglie o flaconi) attraverso la tecnica dello stampaggio per soffiaggio.



Estrusione stiro soffiaggio per bottiglie di PET

2) **formatura per iniezione e soffiaggio.** Nella massa plastica fusa viene immerso uno spinotto forellato detto *parison*. Una volta che le sue pareti si sono ricoperte del materiale polimerico, esso viene introdotto nello stampo ed espanso contro le sue pareti per insufflamento d'aria. In questo modo il materiale polimerico viene schiacciato contro le pareti dello stampo e costretto a prendere la sua forma. Questa tecnica è usata per produrre bottiglie di plastica, contenitori e altri oggetti cavi.

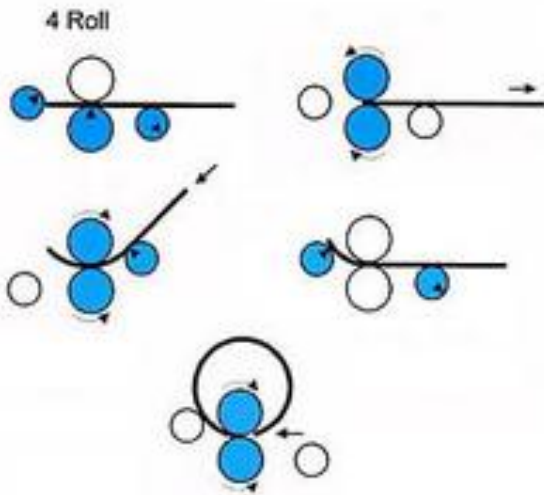


3) **iniezione.** Il polimero fluido viene iniettato a pressione elevata, tramite un meccanismo a vite o un pistone, all'interno di uno stampo ermeticamente chiuso e viene lasciato solidificare al suo interno. In questo modo si possono ottenere oggetti di qualunque forma.

CALANDRATURA

E' usata per produrre film o foglie. Il suo impiego è particolarmente importante nel campo della lavorazione del polivinilcloruro e della gomma non reticolata.

Una calandra è costituita in genere da una serie di tre o quattro cilindri rotanti l'uno in senso opposto all'altro in modo da costringere il polimero fuso a entrare nel meato esistente tra i rulli e a prendere la forma di un foglio il cui spessore viene regolato e controllato attraverso i successivi passaggi tra i rulli. Il film viene compresso tra i rulli a pressioni che possono superare anche i 10 MPa. La superficie dei rulli deve essere a specchio per favorire la formazione di film a superfici lisce. Il controllo dell'uniformità dello spessore viene raggiunto attraverso complessi accorgimenti meccanici. La temperatura dei rulli, nel caso del PVC, è dell'ordine dei 150-200 °C. La calandratura può essere usata anche per produrre compisiti costituiti da carta o da tessuti rivestiti da polimero. La potenzialità produttiva delle calandre è assai elevata (sino a 4000 kg/h). Con questa tecnica è possibile ottenere film multistrato.





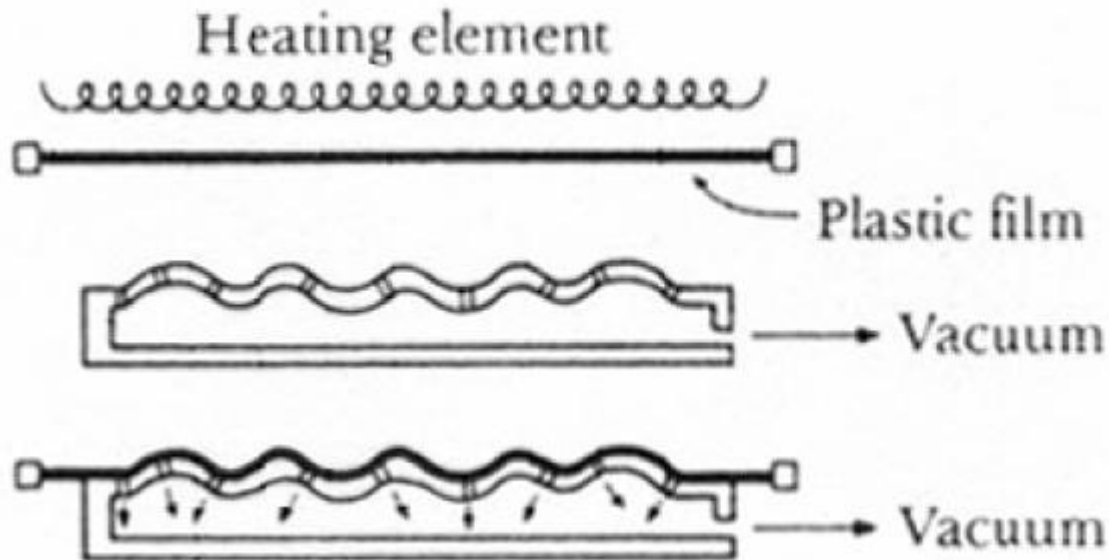
5) **calandratura**. In una calandra , il polimero fluido è inserito è forzato a passare attraverso una serie di rulli successivi e viene schiacciato. I rulli possono riportare sulle pareti dei disegni, che rimangono incisi sui fogli di polimero in uscita, in modo da decorarli. Si ottengono ad esempio tende per le docce e ricoprimenti per i pavimenti.



Sebbene appaia molto semplice, la calandratura è un'operazione difficile se si desiderano variazioni minime di spessore. Oggi questa tecnica si presta egregiamente alla produzione di film, particolarmente di PVC, con tolleranze di spessore di circa $5 \mu\text{m}$. Nella zona in cui i due rulli principali sono affacciati e comprino il polimero si generano pressioni così elevate da far flettere i rulli stessi. Per compensare questo effetto, che provocherebbe una variazione di spessore in senso trasversale, si possono sagomare i rulli in modo tale che il loro diametro sia leggermente superiore a quello delle estremità (profilo a barile).

TERMOFORMATURA

E' largamente usata nel settore dell'imballaggio. I continui perfezionamenti hanno consentito di estendere la gamma di prodotti ottenibili (interni di frigoriferi, pennellature, paramenti per auto ecc.). Sostanzialmente essa consiste nel riscaldare fino al rammollimento dei fogli piani di polimero (spessore da 0,025mm a 6,5 mm) e nel forzarli contro uno stampo che può essere concavo o convesso. La forma più semplice è la termoformatura negativa sotto vuoto. In questa versione il rapporto di stiro (dato dal rapporto profondità/lunghezza della forma) è basso (circa 1/3 1/2).



Valori più elevati potrebbero a un eccessivo assottigliamento del polimero e alla rottura. L'inconveniente può essere evitato mediante la formatura positiva nella quale il film è schiacciato contro uno stampo convesso. Si possono così raggiungere rapporti di stiro di circa 1. Una variante al metodo prevede che, prima che si applichi il vuoto, un pistone provveda a deformare il polimero. I più recenti sviluppi di questa tecnica tendono a usare una sovrappresione, piuttosto che il vuoto, per schiacciare il polimero contro lo stampo. In alcuni casi la termoformatura a pressione è diventata competitiva con l'iniezione.

Una applicazione della termoformatura si ha nel confezionamento di contenitori (blister) per oggetti e per pillole nell'industria farmaceutica.



Stampaggio rotazionale

Lo **stampaggio rotazionale** è un processo tecnologico che permette di produrre corpi cavi in un solo pezzo senza necessità di saldature.

Questa tecnologia permette di ottenere pezzi privi di tensioni interne e con spessore uniforme. Possono essere stampati articoli di grosse dimensioni con contorni molto complicati nei più svariati colori e materiali.

E' una tecnica tipicamente usata per la produzione di corpi cavi (valigie, recipienti, taniche, palloni), anche di notevoli dimensioni e con elevati spessore.

A causa delle dimensioni dei manufatti, molta cura deve essere posta nella definizione del ciclo di raffreddamento per evitare distorsioni. Numerosi polimeri possono essere formati con questa tecnica: nylon, policarbonato, ABS, polistirolo antiurto, poliolefine. I manufatti possono raggiungere dimensioni notevoli (anche superiori ai 10 m³).

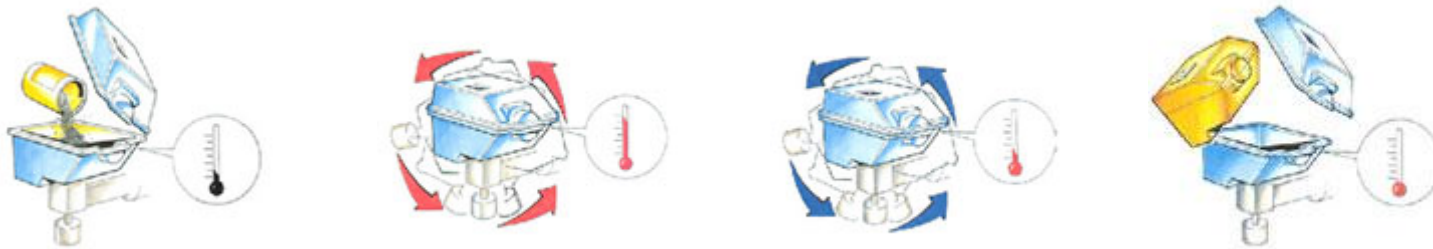
È possibile costampare diversi tipi di inserti e ottenere sul prodotto finito con differenti tipi di finiture superficiali. I costi di investimento in attrezzature sono decisamente più contenuti di quelli di altre tecnologie di produzione prodotti plastici.

Attualmente la maggior parte della produzione viene effettuata con polietilene lineare e reticolato quali **pvc, polipropilene, poliammide, policarbonato**.



E' basata su uno stampo, diviso in due, al cui interno viene posta una quantità opportuna di polimero in polvere. Dopo la chiusura, la forma è posta in rotazione intorno a due assi ortogonali e riscaldata (**20 minuti** a circa **250°**). Il polimero rammollisce e si adagia sulla superficie interna della forma di cui riproduce con grande precisione i dettagli. Raffreddamento (20 min) dello stampo sempre ruotando,

E' importante mantenere bassa la velocità di rotazione (tipicamente meno di 20 giri/min) per impedire accumuli di materiale, causati dalla forza centrifuga, nei punti distanti dagli assi di rotazione.

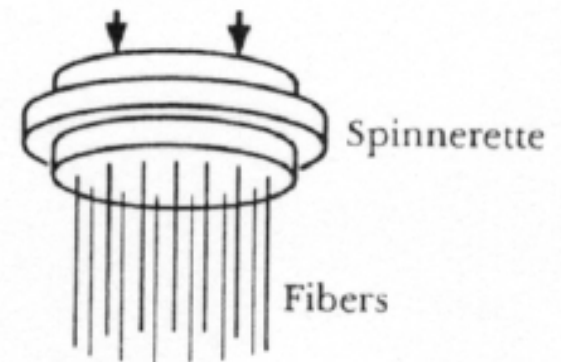


La particolarità di questa tecnologia risiede nella movimentazione dello stampo su due assi: uno primario, a direzione fissa, ed uno secondario, a direzione variabile.

Grazie ai due movimenti il polimero investe tutte le superfici interne dello stampo, le quali una volta scaldate in forno, fondono il polimero che vi aderisce sopra ricoprendole. Così facendo, strato dopo strato viene fuso tutto il polimero caricato precedentemente come polvere, originando il pezzo finito.

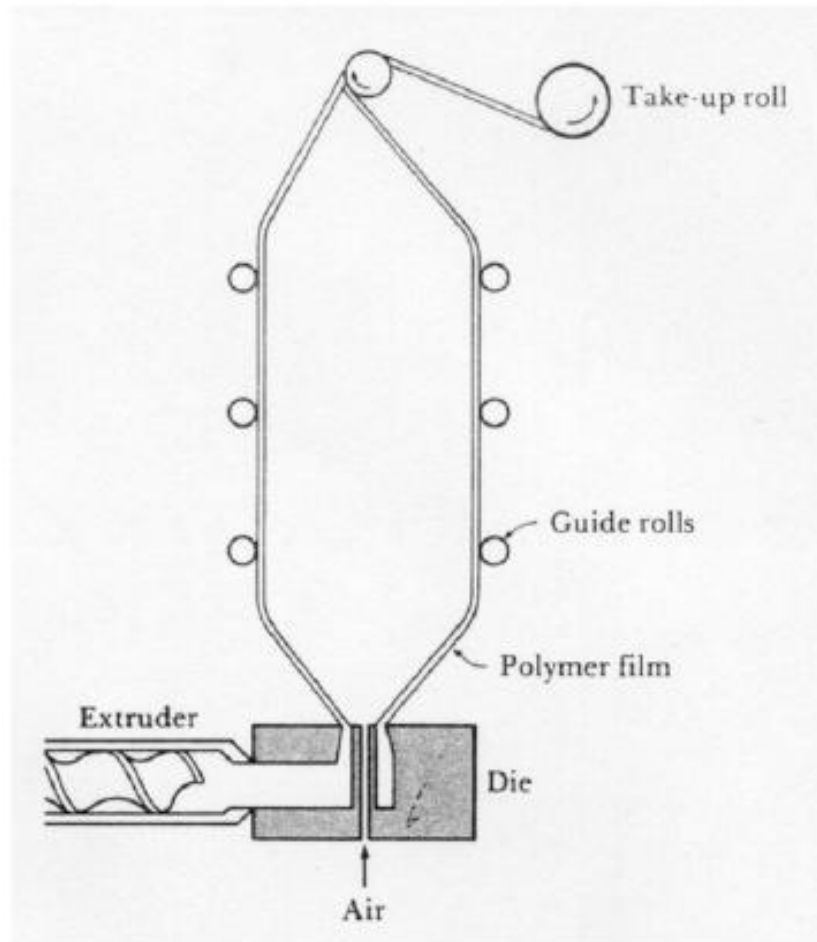
Essendo lenta la rotazione, il polimero non ricopre lo stampo grazie alla forza centrifuga generata dalla rotazione ma soltanto perché viene fuso quando entra in contatto con le pareti calde dello stampo.

6) **spinning**. E' un processo di estrusione che consente di ottenere filamenti, fili e fibre. Il polimero fluido viene forzato ad attraversare uno stampo, detto *spinnerette*, recante sulla superficie inferiore un numero molto elevato di fori di piccole dimensioni. Lo stampo può anche ruotare per fare intrecciare le fibre e produrre un filato. Per alcuni materiali come i nylon la fibra viene successivamente stirata per allineare le catene parallelamente all'asse della fibra, per aumentarne la resistenza.



7) **Schiumatura meccanica**. Il polimero viene portato allo stato di goccioline e miscelato con un agente schiumogeno (che ad alta T decompone a dare N_2 , CO_2 e altri gas) a dare un'emulsione. Si ha un primo processo di pre-espansione, ad opera di gas ad alta pressione o aria compressa, durante il quale le gocce aumentano fino a 50 volte di dimensioni. A questo punto esse vengono iniettate in uno stampo dove coagulano a dare oggetti leggerissimi, con densità eccezionalmente basse (0.015 Mg m^{-3}). Questo metodo è usato per produrre imballaggi e isolanti.

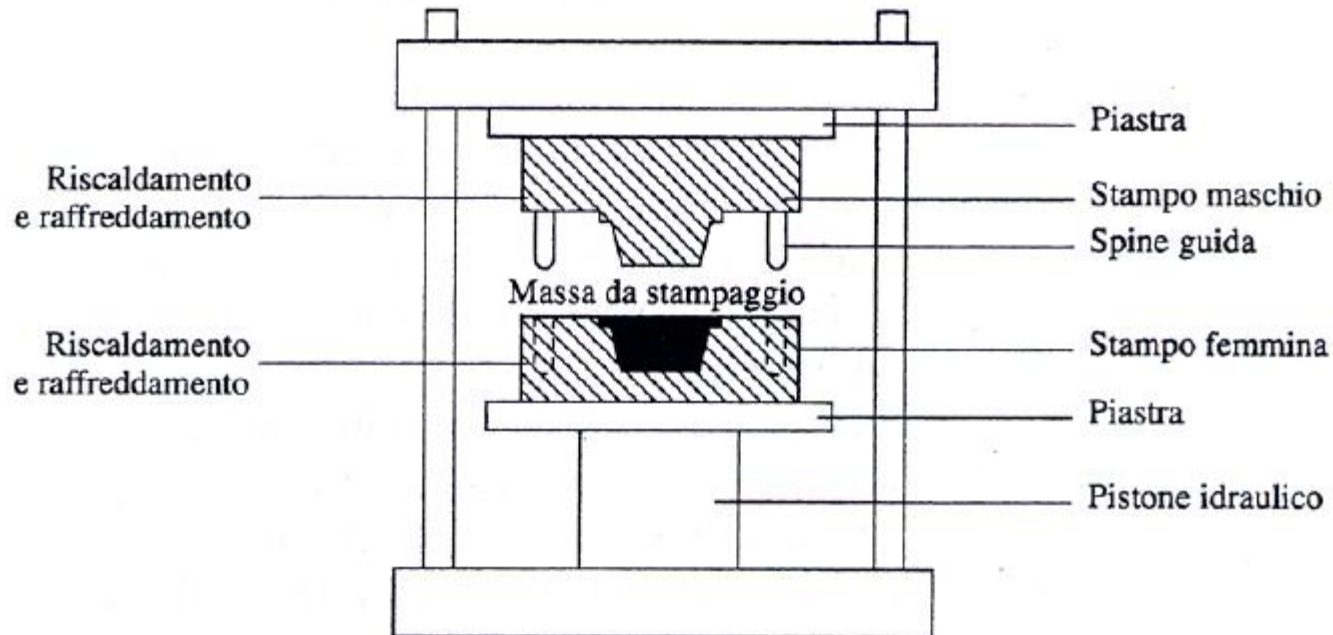
8) Estrusione per la produzione di film (Figura a lato). Il film viene estruso in forma di sacchetto e le sue due superfici sono separate con getti di aria compressa.



POLIMERI TERMO INDURENTI

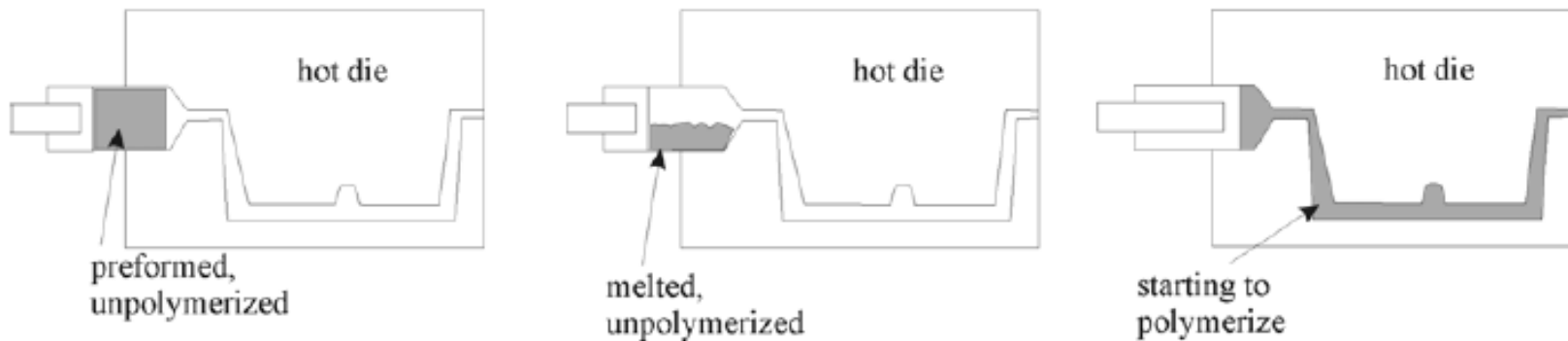
Stampaggio per compressione

Molte resine termoindurenti come la fenolo-formaldeide, l'urea-formaldeide e la melanina-formaldeide, vengono lavorate in forme solide col processo di stampaggio per compressione. Con questo metodo la resina, che può essere eventualmente preriscaldata, viene introdotta in uno stampo riscaldato, contenente uno o più cavità. La parte superiore dello stampo viene forzata contro la resina e la pressione e il calore applicati provocano la liquefazione della resina, spingendola dentro la o le cavità. Continuando il riscaldamento (in genere uno o due minuti) si ottiene la completa reticolazione della resina termoindurente. Il pezzo viene quindi espulso dallo stampo. Le sbavature vengono eliminate dal pezzo in un tempo successivo. Gli stampi hanno costi iniziali relativamente bassi e vista la bassa velocità del flusso polimerico sono poco soggetti a usura e abrasione. Per contro è difficile ottenere pezzi con configurazioni complicate e inserti con buone tolleranze.



Stampaggio per Trasferimento

Lo stampaggio per trasferimento è usato per stampare plastiche termoindurenti come le resine fenoliche, le ureiche, le melamminiche e le alchiliche. Lo stampaggio per trasferimento differisce dallo stampaggio per compressione per il modo in cui viene introdotto il materiale nelle cavità dello stampo. Nello stampaggio per trasferimento la resina non è caricata direttamente all'interno della cavità dello stampo, ma in una camera al di fuori di questa. Quando lo stampo è chiuso, un pistone spinge la resina (che solitamente è preriscaldata) dalla camera esterna attraverso un sistema di canali e aperture nelle cavità dello stampo. Dopo che il materiale ha avuto il tempo di indurire in modo da formare un rigido reticolo tridimensionale polimerico, il pezzo stampato viene espulso dallo stampo.



Rispetto allo stampaggio per compressione non si ha formazione di bave durante lo stampaggio e quindi il pezzo finito richiede meno operazioni di finitura; inoltre il sistema ben si presta alla fabbricazione di piccoli pezzi complessi.

Stampaggio a iniezione

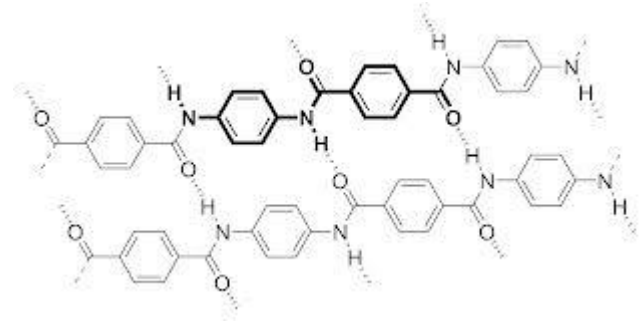
Avvalendosi della moderna tecnologia, alcuni preparati termoindurenti possono essere stampati per iniezione per mezzo di iniettori a vite reciproca. Le macchine di base per lo stampaggio a iniezione sono dotate di apposti camicie di riscaldamento e raffreddamento, cosicché la resina si può essere indurita durante il processo. Per le resine termoindurenti che rilasciano prodotti di reazione durante l'indurimento è richiesta una buona evacuazione dei gas dalle cavità dello stampo. Grazie all'efficienza di questo processo in futuro lo stampaggio a iniezione assumerà probabilmente maggiore importanza per la produzione di pezzi in materiale termoindurente.

Stampaggio per iniezione reattiva.

I due componenti liquidi della resina vengono iniettati in un miscelatore per dare inizio alla reazione e poi direttamente nello stampo riscaldato per l'indurimento e la formatura, che avvengono simultaneamente. Con questa tecnica è possibile ottenere anche i materiali compositi, introducendo nella miscela delle resine il materiale rinforzante in forma di particelle o fibre.

Principali tipi di fibre

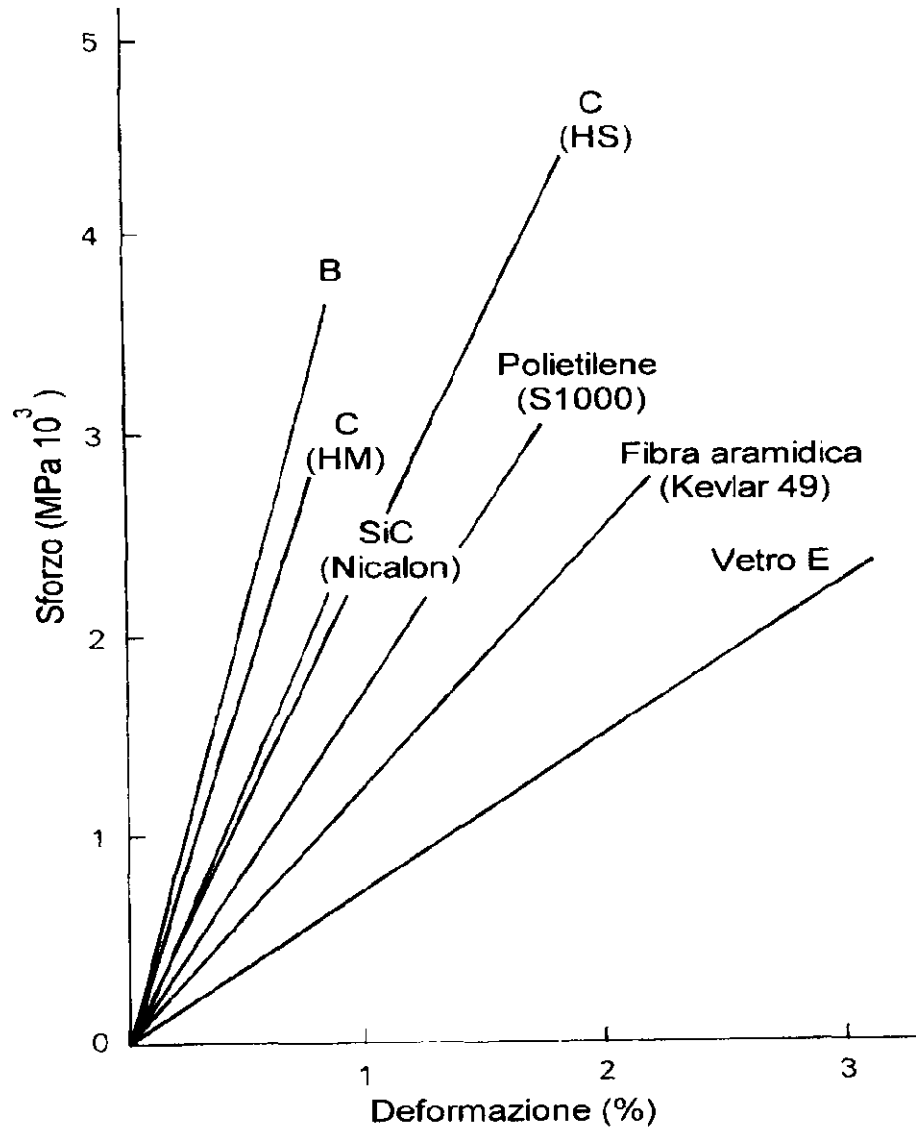
- Fibre aramidiche
Kevlar (*p*-fenilen tereftalamide)



Nomex (*m*-fenilen isoftalamide) (resistenti al fuoco, isolanti elettrici)

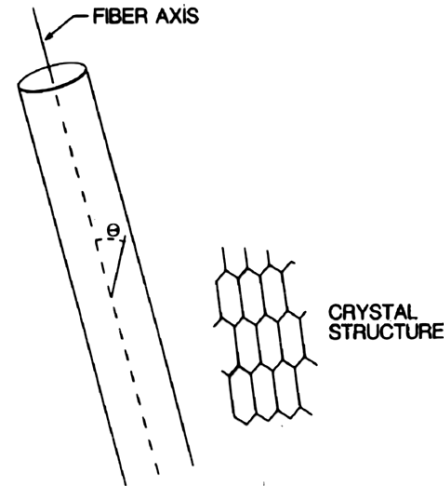
- Fibre di carbonio
- Fibre di vetro

Il comportamento sforzo- deformazione delle principali fibre adoperate è riportato in fig.



Fibre di Carbonio

- Fra le fibre più usate nella produzione di compositi
- Carbonio nella forma grafitica (anisotropo)
- Buone proprietà meccaniche ad alte T
- Ossidabili sopra i 400 °C



Orientazione dei piani basali rispetto all'asse della fibra

- La IUPAC classifica le fibre di carbonio in base al loro modulo
 - UHM, $E > 500$ GPa
 - HM, $E > 300$ GPa, $\sigma/E < 1\%$
 - HT, $\sigma > 3$ GPa, σ/E compreso tra 1,5 e 2 %
 - IM, $E < 300$ GPa, $\sigma/E > 1$ %
 - LM, struttura non orientata, modulo basso (min.100 GPa)

Fibre di carbonio: processi di produzione

- Da cellulosa o Rayon (metodo obsoleto: bassa qualità della fibra ottenuta)
- Da poli(acrilonitrile) (PAN)
- Da pece

Le caratteristiche finali della fibra, all'interno di ciascuna categoria di precursore, variano in funzione dei parametri adottati nel processo produttivo.

Fibre di vetro

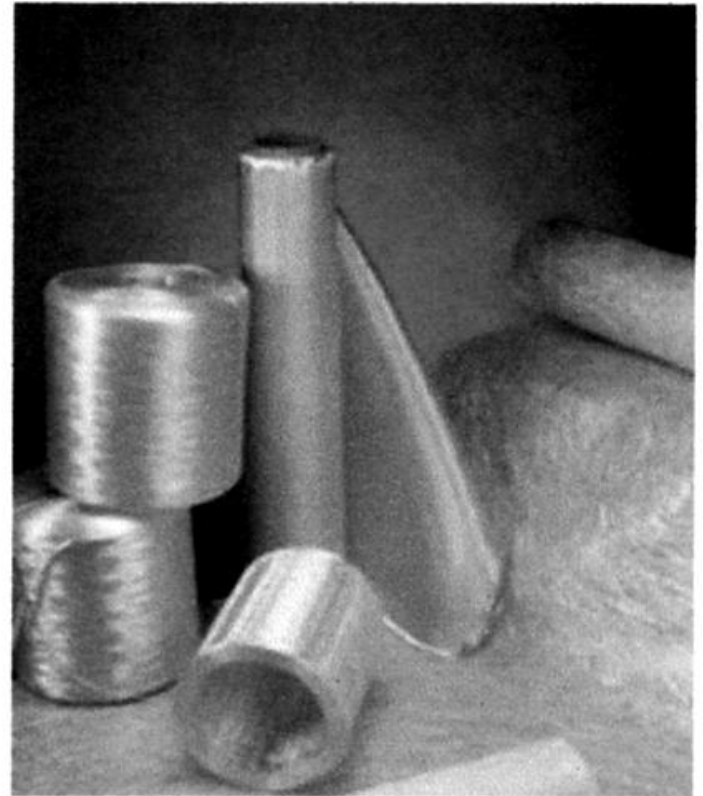
- Resistenti, rigide e poco costose
- Da vetri del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Composizione di alcuni vetri usati per fibre

	Percentuale in peso (%)						
	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	CaO	Na_2O	MgO	Altri
E	52-56	12-16	5-13	16-25	0-2	-	0-1,5 TiO_2
AR (resistente agli alcali)	71	1	-	-	11	-	16 ZrO_2 ; 2 TiO_2
M (alto modulo)	53,7	-	-	12,9	-	9	2 ZrO_2 ; 8 BeO ; 8 TiO_2 ; 3 CeO_2
S (alta resistenza)	65	25	-	-	-	10	-

Vantaggi delle fibre di vetro

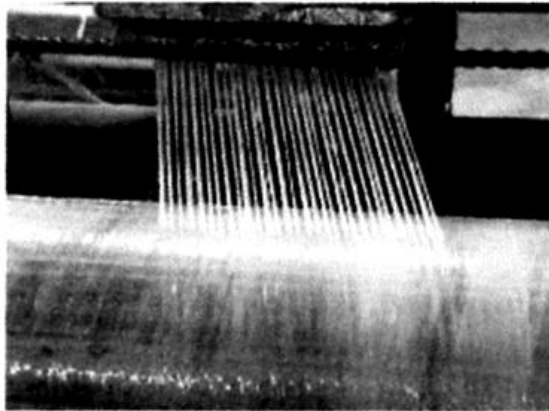
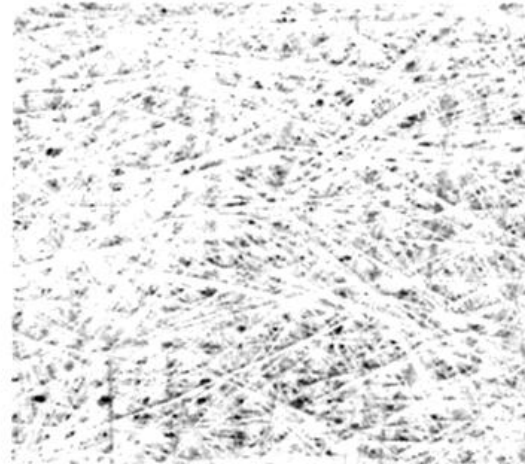
- Poco costose
- Resistenti ad altissime temperature
- Non infiammabili
- Non assorbono umidità
- Basso coefficiente di espansione termica
- Buon isolamento termico



Classificazione dei compositi fibrosi in base alla geometria

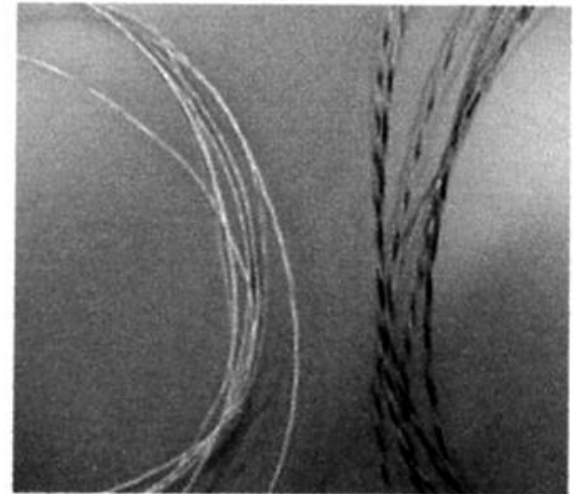
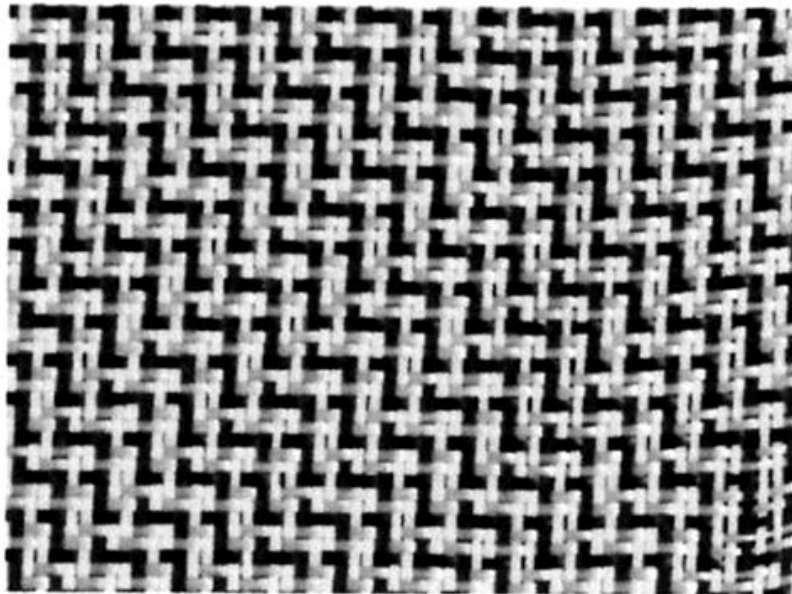
Le fibre nella matrice possono essere:

- Corte o discontinue e disposte omogeneamente (come nei feltri o “mats”)



- Filamenti continui disposti parallelamente l'uno all'altro

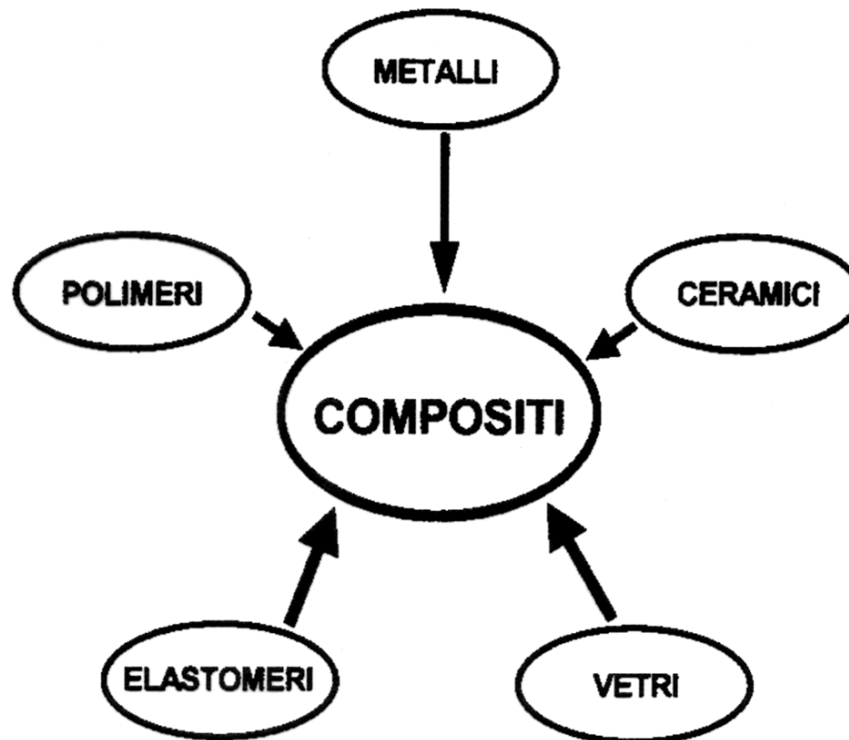
– Superfici tessute di fibre



– Fasci intrecciati di fibre lunghe

I MATERIALI COMPOSITI

Si definisce Materiale Composito la combinazione di due o più materiali che pur rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un nuovo materiale con proprietà globalmente superiori a quelle di ciascuno dei componenti di partenza.



Molteplici sono i motivi che spingono ad adoperare materiali compositi piuttosto che i semplici polimeri omogenei.

Alcuni di questi sono:

- ◆ l'aumentata rigidità, resistenza e stabilità dimensionale
- ◆ l'aumentata tenacità o resistenza all'urto
- ◆ l'aumentata temperatura di distorsione
- ◆ un diverso meccanismo di perdita meccanica (damping)
- ◆ ridotta permeabilità a gas e liquidi
- ◆ modifica delle proprietà termiche ed elettriche
- ◆ riduzione del costo

Ovviamente non è possibile trovare tutti questi benefici effetti in un unico composito, ma occorre trovare un giusto bilanciamento tra le proprietà che maggiormente interessano ed eventuali effetti indesiderati, quali, ad es., un più complesso comportamento reologico ed una maggiore difficoltà di lavorazione.

Va inoltre notato che anche nei polimeri usati come "puri" è comunque necessario introdurre una piccola quantità di additivi di vario genere

Coadiutori di processo



- Lubrificanti
- Agenti distaccanti

Modificanti di proprietà chimiche



- Antiossidanti
- Stabilizzanti termici ed UV

Modificanti di proprietà fisiche e meccaniche



- Plastificanti
- Tenacizzanti
- Agenti rigonfianti

Esistono tre categorie generali di compositi:

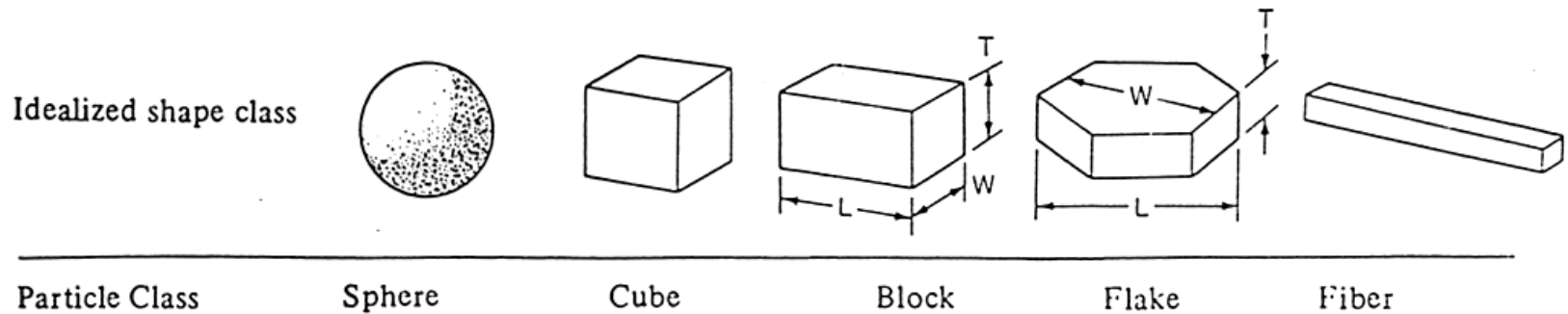
- Materiali contenenti cariche particellari formati da un'unica matrice continua contenente una o più fasi disperse costituite da particelle discrete.
- Compositi caricati con fibre.
- Sistemi costituiti da due o più fasi continue formanti dei reticoli interpenetranti. (Es. Schiume a celle aperte, eventualmente riempite con un altro materiale.)

Da notare che per i compositi, in generale, non vale la regola delle fasi, con i relativi diagrammi, in quanto non vi è equilibrio fisico-chimico.

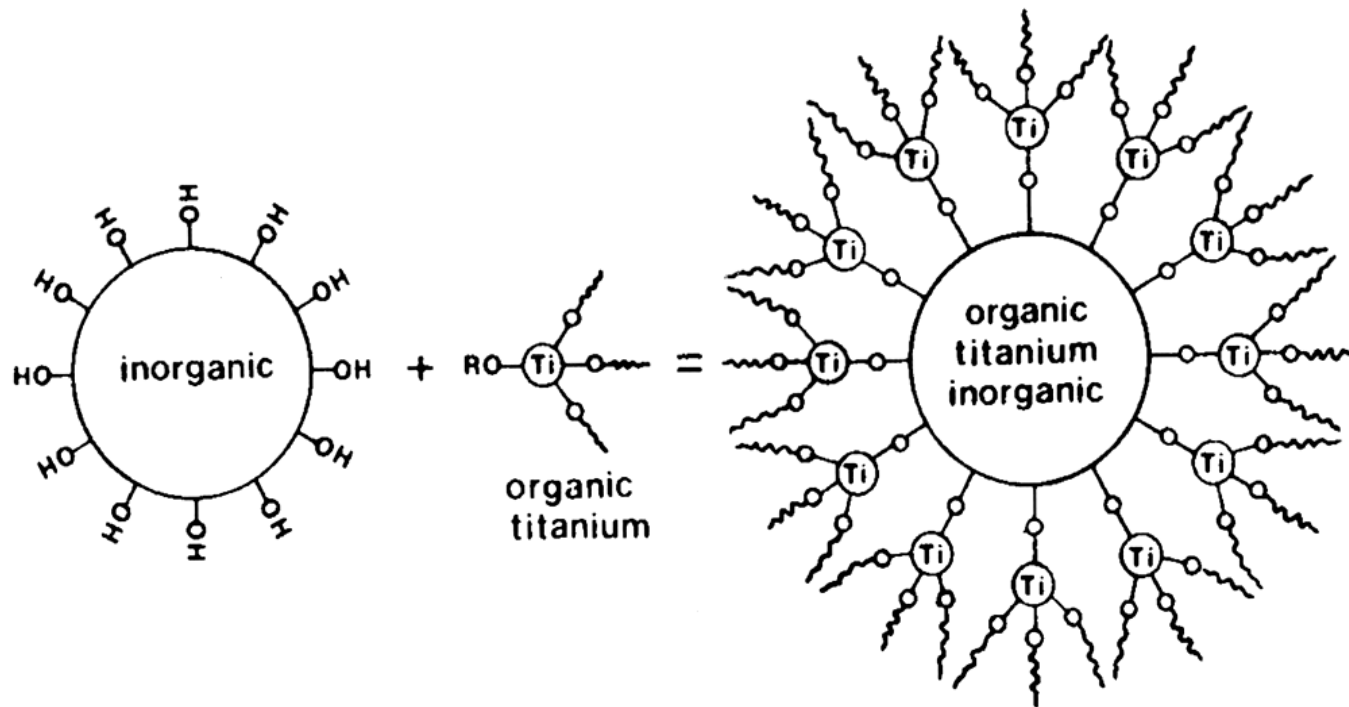
La caratteristica dimensionale più importante di un filler è la sua "geometria" o più precisamente il suo rapporto di forma a (aspect ratio) che è definito dal rapporto tra la dimensione maggiore e quella minore.

È infatti il rapporto di forma che condiziona l'eventuale effetto di rinforzo che un filler può conferire al composito.

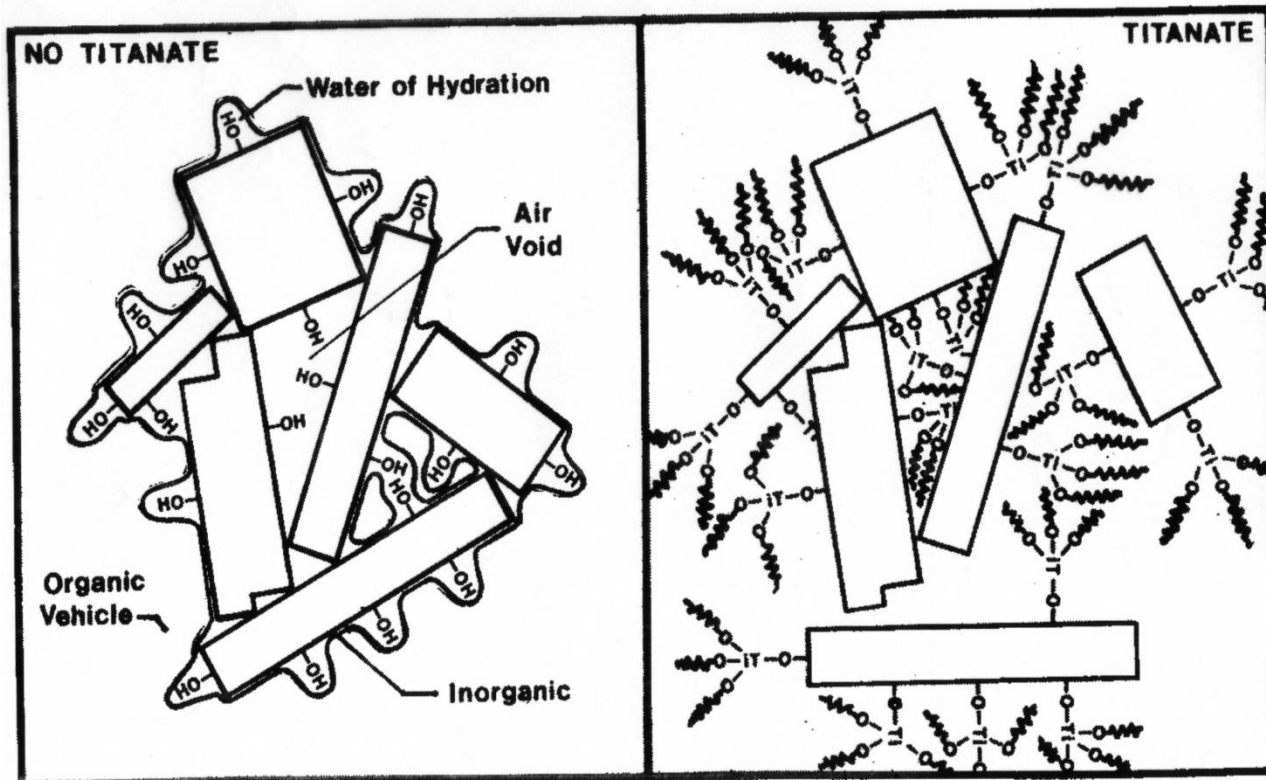
Per fibre corte è dato dal rapporto lunghezza/diametro, per le scagliette o flakes dal rapporto tra il diametro medio e lo spessore.



La viscosità del composito può essere ridotta con l'uso di dispersanti (o compatibilizzanti) come i titanati che portano alla formazione di uno strato organofilo monomolecolare sulla superficie del filler inorganico



L'effetto disperdente dei titanati è dovuto all'eliminazione sia dei vuoti d'aria tra le particelle, che all'acqua adsorbita sulla superficie delle particelle.



STIMA DELLE PROPRIETÀ'

Nel caso di proprietà estensive, come la densità, è facile stimare il valore del composito a partire da quelli delle singole fasi, attraverso quell'espressione normalmente nota come regola delle miscele

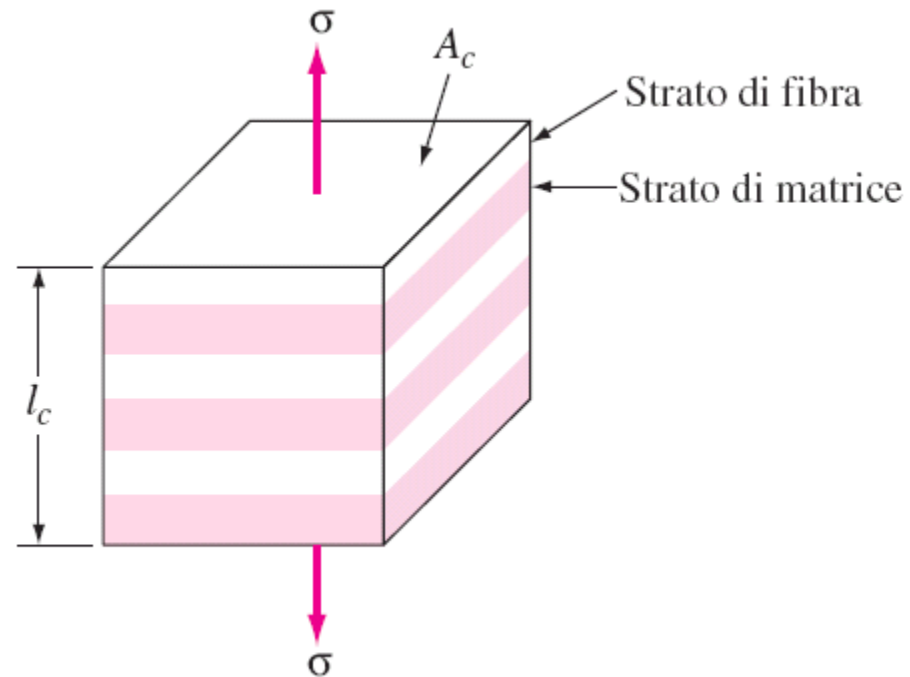
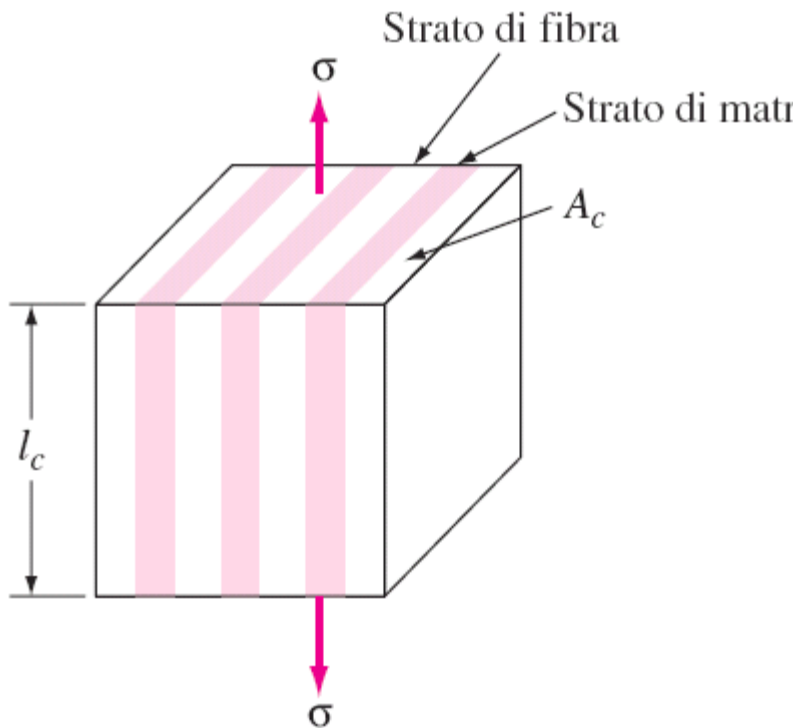
$$\rho_C = f_m \rho_m + f_f \rho_f$$

dove il pedice m si riferisce alla matrice ed f alla fibra (o particella).

Nello stesso modo si calcolano la conducibilità termica ed elettrica nel caso di fibre continue unidirezionali.

Per la stima del modulo elastico occorre conoscere il modo di sollecitazione delle due fasi del composito.

I limiti estremi sono la condizione di **isodeformazione** e la condizione di **isosollecitazione**.



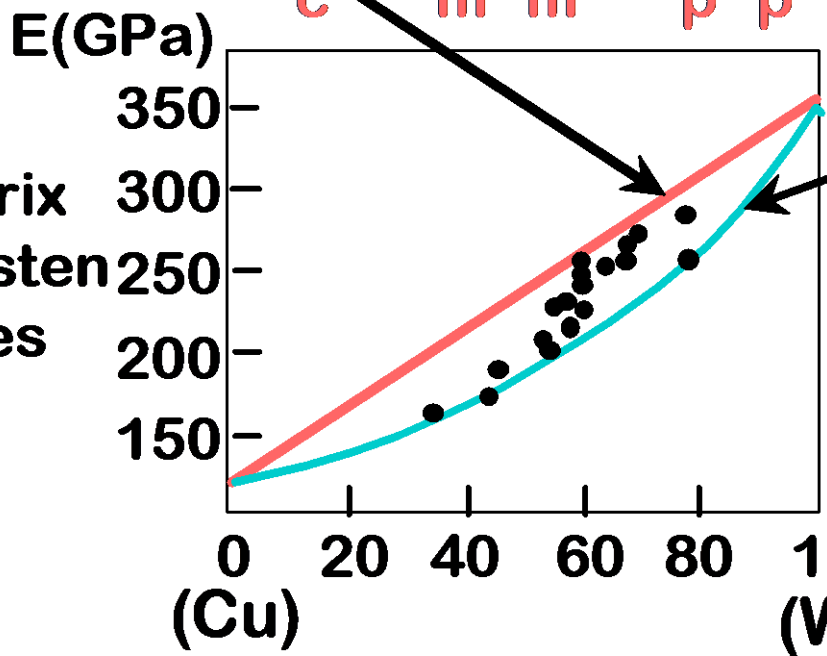
upper limit: "rule of mixtures"

$$E_c = V_m E_m + V_p E_p$$

lower limit:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_p}{E_p}$$

Data:
Cu matrix
w/tungsten
particles



0 20 40 60 80 100 vol% tungsten
(Cu) (W)