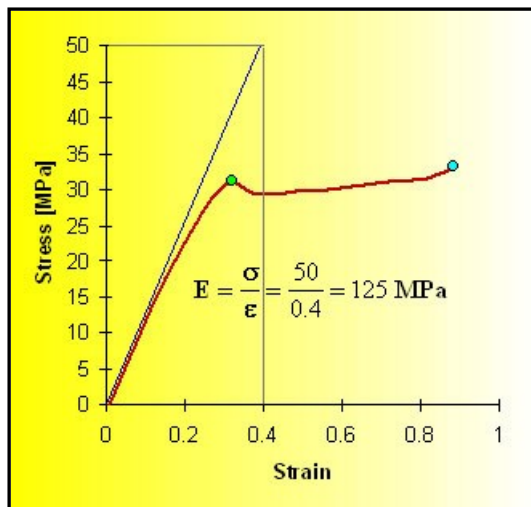


Proprietà meccaniche dei polimeri

Le materie plastiche vanno incontro al **rammollimento**, cioè la variazione di durezza e resistenza meccanica a caldo.

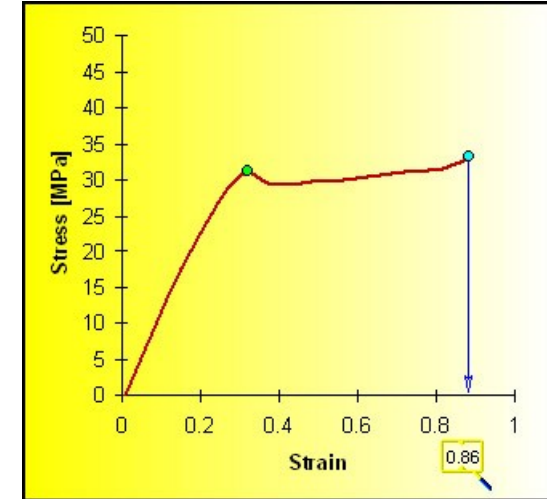
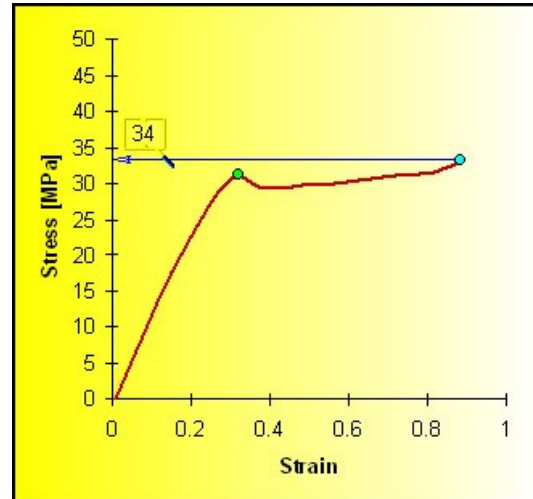
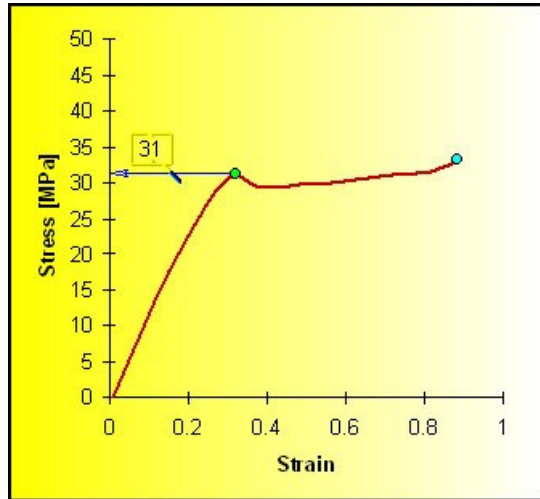
Molte materie plastiche, essendo costituite da polimeri lineari, sono termoplastiche e rammolliscono ad alta temperatura. Questa caratteristica risulta vantaggiosa nei processi di fabbricazione (estrusione, stampaggio, ecc.), ma interviene negativamente sulle applicazioni, in quanto impone un limite per le temperature massime di impiego. Ad esempio, un cucchiaino di plastica per gelato diviene tenero e perde addirittura la forma se usato per mescolare lo zucchero in una tazza di tè caldo. La plastica del cucchiaino è stata scelta correttamente per il primo uso e non permette l'impiego in condizioni di temperatura più elevate.

Anche nel caso dei polimeri si fa ricorso alle curve sforzo-deformazione (*stress-strain* o σ vs ε) per definirne le proprietà meccaniche. Queste consentono di ottenere varie informazioni, come elencato di seguito.



Il “**modulo elastico**” (o *modulo di Young*, E), che è una misura della rigidità del polimero, è ottenuto dalla pendenza del tratto iniziale della curva σ vs ε . Il modulo di Young è il rapporto tra stress applicato ($\sigma = F/A$, ovvero forza applicata per unità di area) e deformazione ($\varepsilon = \Delta l/l_0$, o $\tan \gamma \approx \gamma$ nel caso di sforzo di taglio).

La relazione $E = \sigma/\varepsilon$ (Legge di Hooke) vale solo per deformazioni al disotto del limite elastico, che è dell'ordine di 0,1-1 % per la maggior parte dei materiali. I valori di E variano da $\approx 0,01$ GPa per le gomme a circa 1-10 GPa per i materiali ceramici sino a 1000 GPa (= 1 TPa) nel caso del diamante.



Il “**carico di snervamento**” (31 MPa, figura in alto a sinistra) rappresenta il valore di stress a cui inizia la deformazione plastica (irreversibile). Il “**carico di rottura**” (34 MPa, figura al centro) rappresenta il valore limite al termine della prova. L’ “**allungamento a rottura**” è la deformazione (86 % nell’esempio in alto a destra) che si ha a rottura.

Comportamento viscoelastico dei polimeri

Un solido perfettamente elastico obbedisce alla Legge di Hooke e lo stress σ è direttamente proporzionale alla deformazione, ε : $\sigma = E \varepsilon$. Nella sua formulazione più generale, la Legge di Hooke (1679) afferma che, per un certo intervallo di stress, la deformazione è proporzionale allo stress medesimo, è indipendente dal tempo e scompare completamente dopo rimozione dello stress.

In un fluido perfettamente viscoso (Newtoniano) lo stress è direttamente proporzionale alla velocità di deformazione: $\sigma = \eta \, d\varepsilon/dt$, in cui η è la viscosità del fluido.

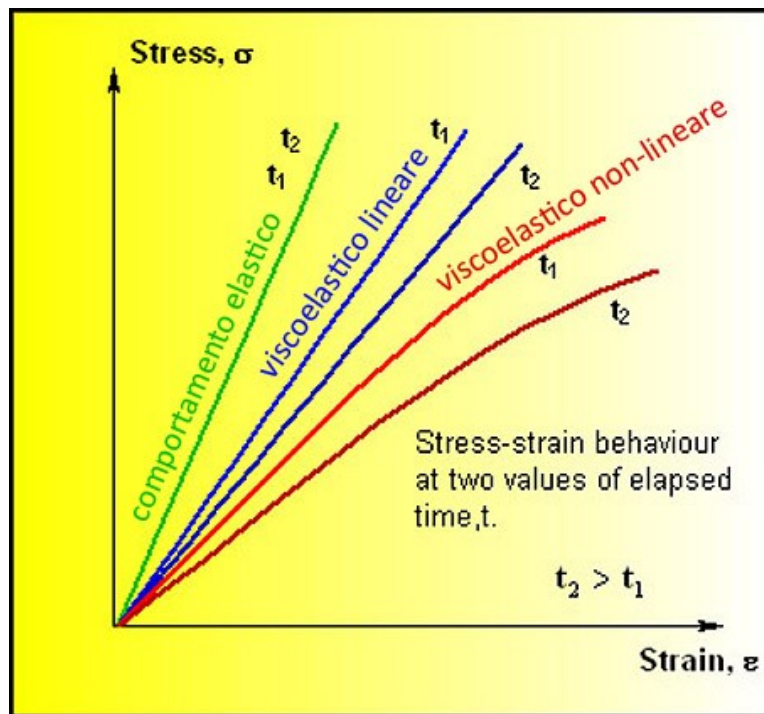
I materiali polimerici hanno proprietà meccaniche intermedie tra questi due casi ideali e vengono pertanto definiti come **viscoelastici**.

In un materiale viscoelastico, lo stress è funzione sia della deformazione, sia del tempo e si può pertanto scrivere:

$$\sigma = f(\varepsilon, t)$$

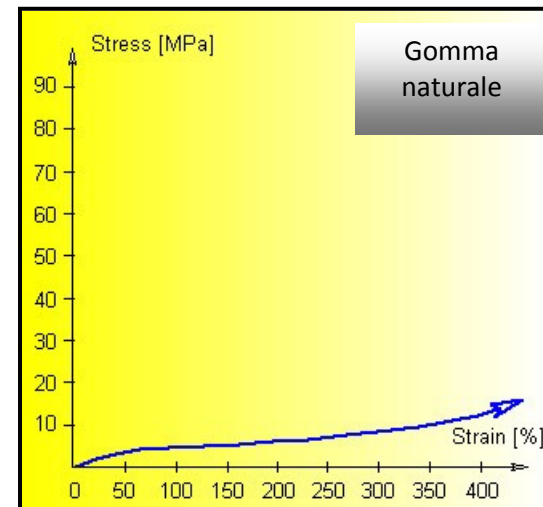
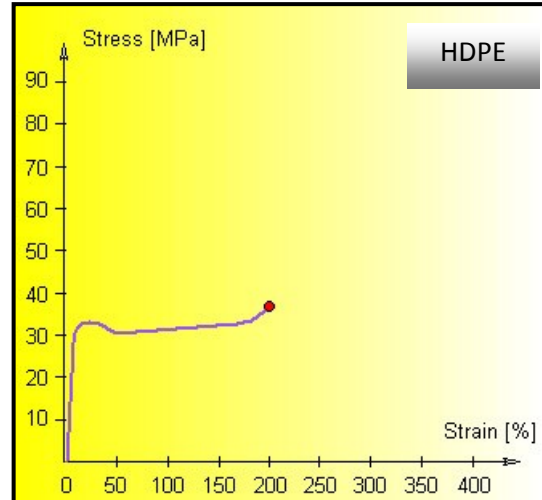
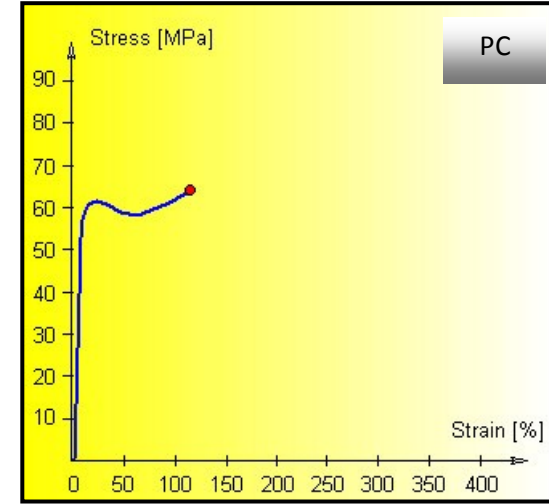
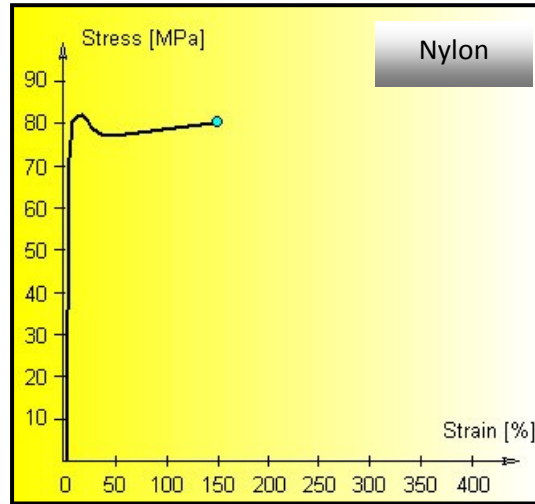
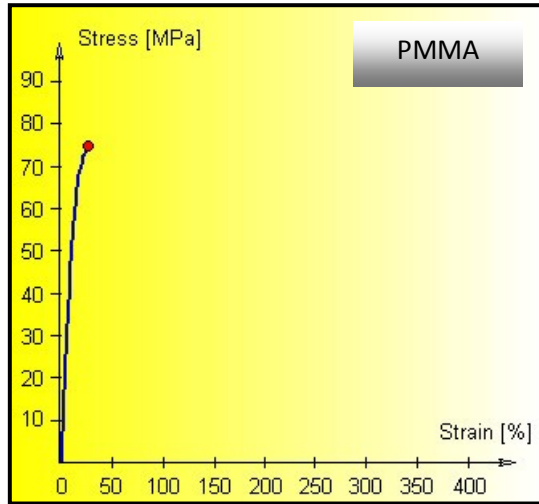
Questo tipo di risposta del materiale alla sollecitazione esterna viene definito comportamento **viscoelastico non lineare**. Ciononostante, per semplicità, l'equazione precedente può riscriversi come:

$$\sigma = \varepsilon \cdot f(t)$$

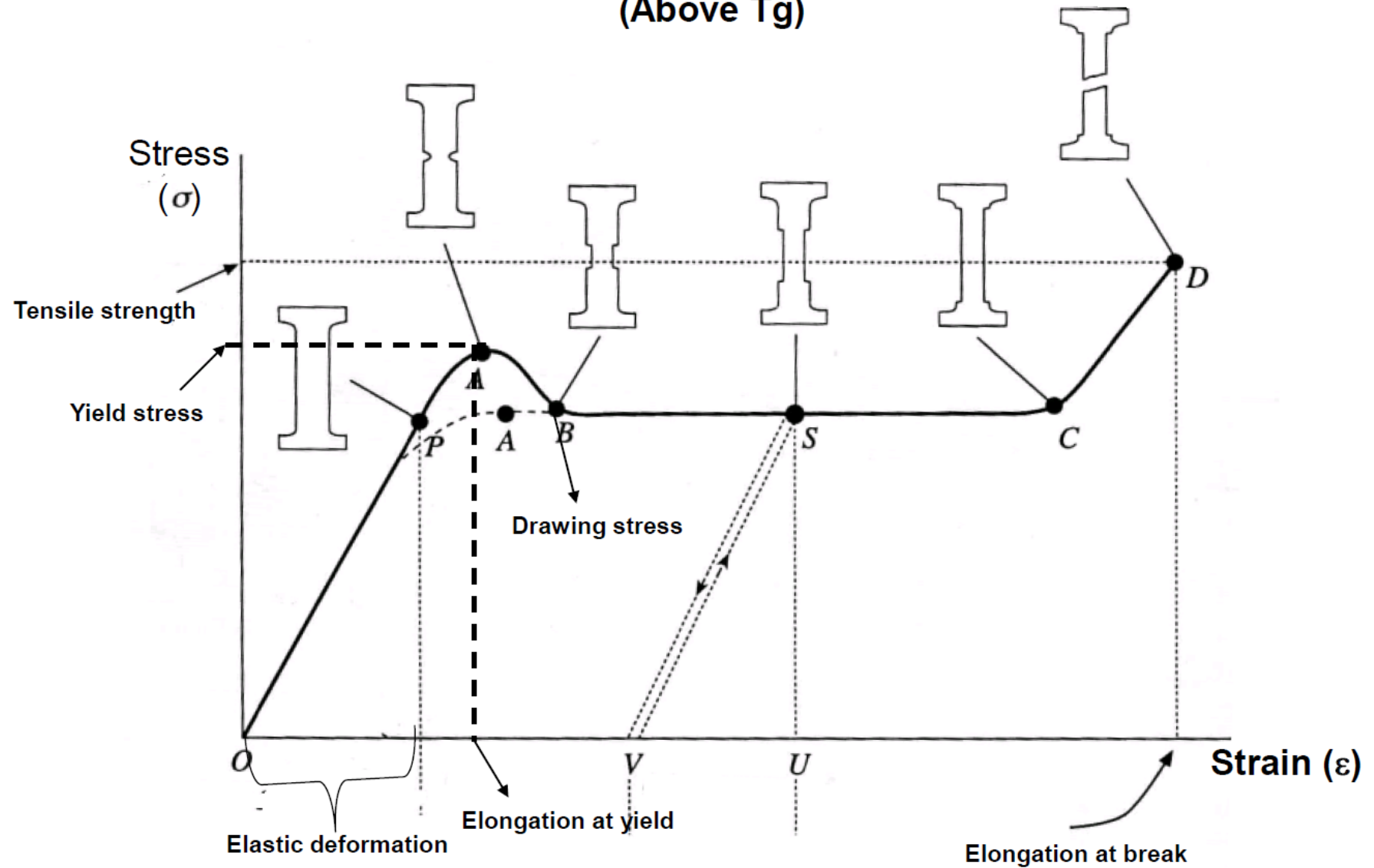


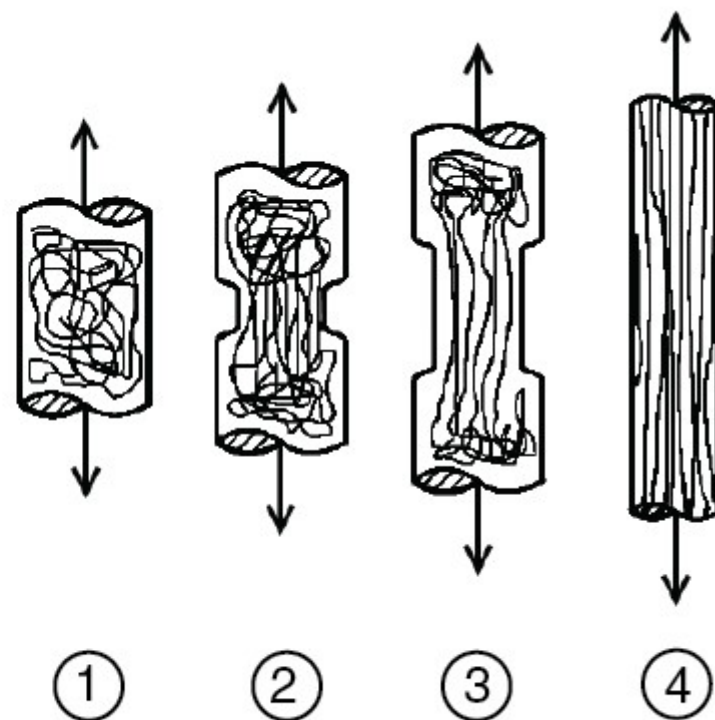
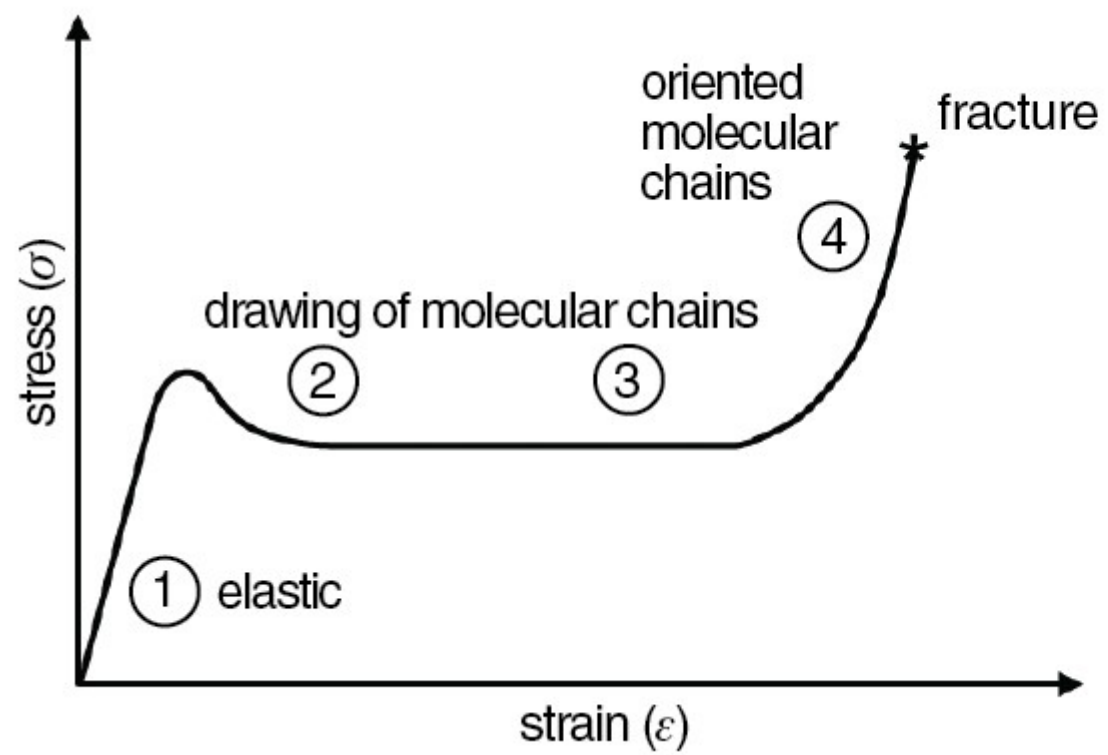
che è alla base della **viscoelasticità lineare** e implica che, in una prova di trazione, fissato il valore del tempo di esecuzione della prova, lo stress sarà comunque proporzionale alla deformazione, e viceversa. Le caratteristiche principali dei materiali viscoelastici sono:

- sottoposti a stress costante (σ_0) si ha una deformazione dipendente dal tempo del tipo $\varepsilon(t) = \sigma_0 \cdot C(t)$,
- quando viene rimossa la sollecitazione (stress), il materiale recupera nel tempo la sua forma originale,
- quando il materiale è sottoposto ad una deformazione costante (ε_0), lo sforzo (stress) necessario per mantenere tale deformazione varia nel tempo (rilassamento dello stress) come: $\sigma(t) = \varepsilon_0 \cdot M(t)$, dove $M(t)$ è il **modulo di rilassamento dello stress**. Il fenomeno si spiega con lo *sgrovigliamento* delle catene macromolecolari, che necessita di un certo tempo per compiersi.

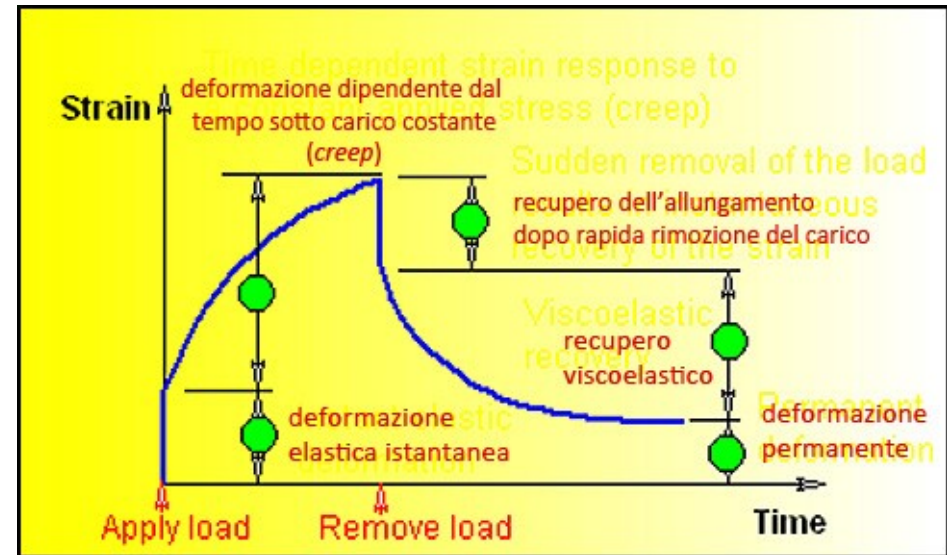


**Schematic tensile stress–strain curve for a semicrystalline polymer.
(Above T_g)**



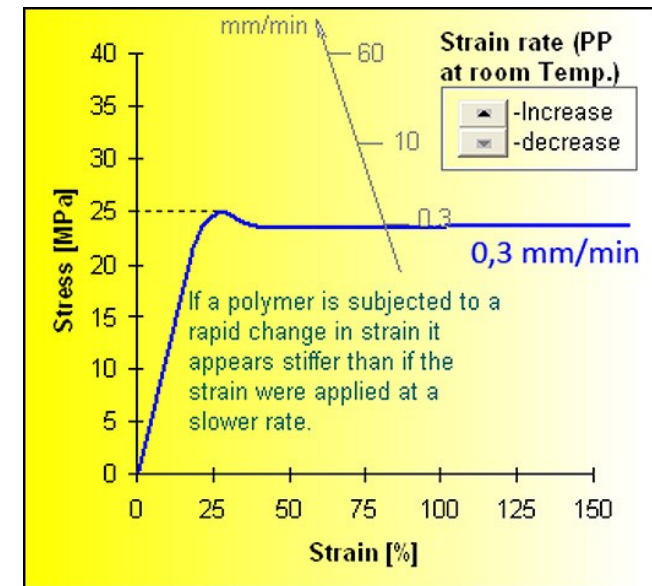
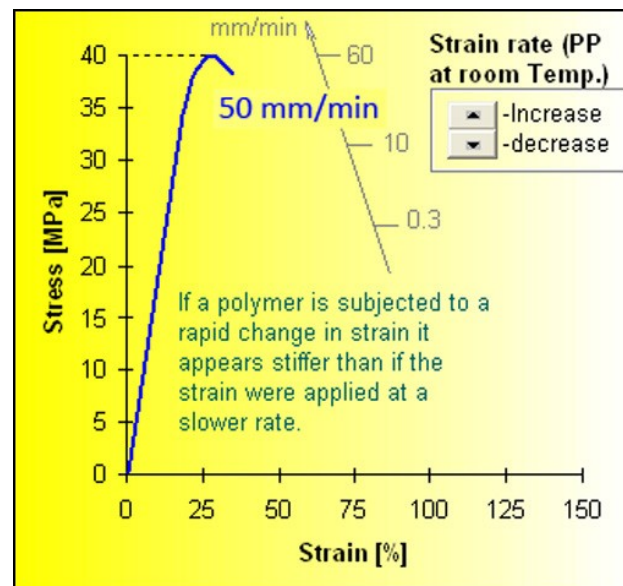


La risposta dei polimeri ad una sollecitazione dipende da **velocità, temperatura e tempo di applicazione del carico**. La figura a destra mostra la risposta nel tempo sotto un carico costante (σ_0). La deformazione totale non risulta istantanea e, in genere, non viene riassorbita del tutto dopo rilascio del carico. Tale comportamento viscoso può manifestarsi in molti polimeri amorfi, in quanto essi si trovano allo stato di liquido sotto raffreddato, essendo utilizzati ad una temperatura intermedia tra quella di fusione e quella di transizione vetrosa (v. avanti).

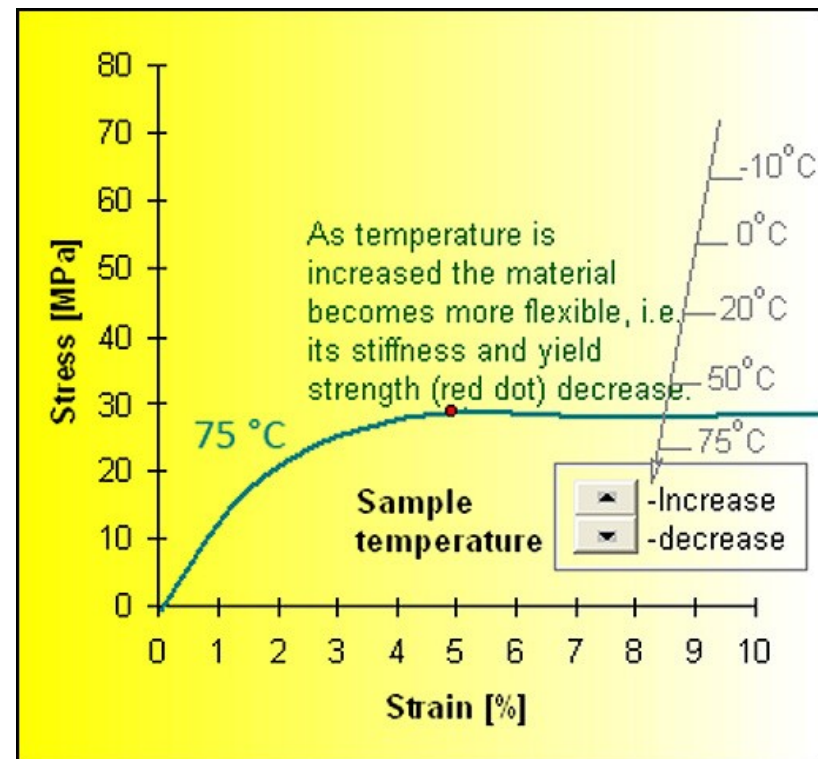
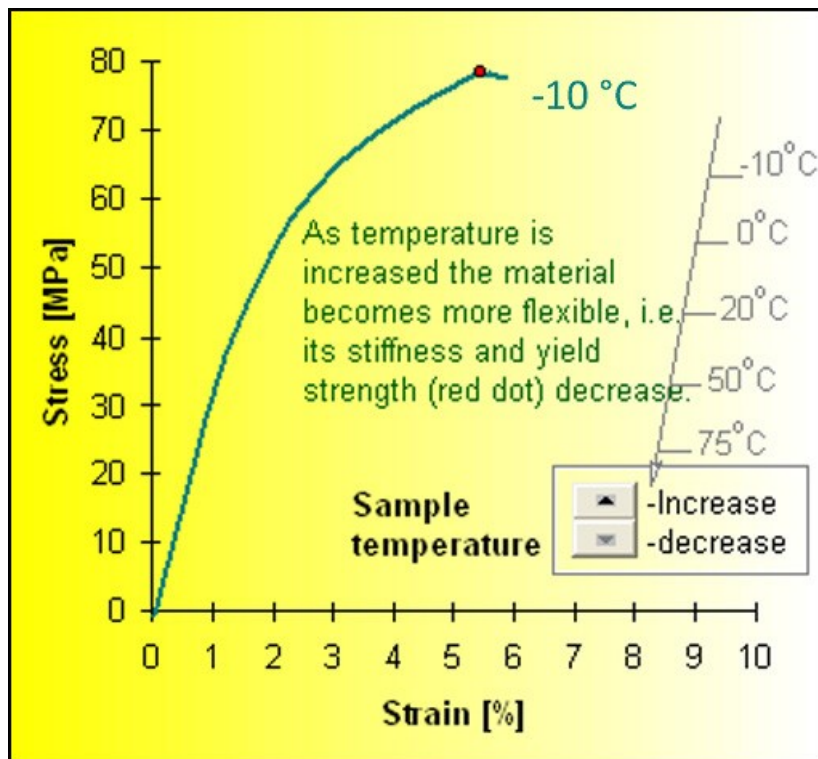


Le figure a lato mostrano invece l'effetto della velocità di deformazione sulla risposta del polimero (polipropilene, PP, a T ambiente).

Se il polimero è deformato velocemente, esso risulta più rigido che nel caso in cui la deformazione sia applicata con una velocità inferiore.



Anche la T esercita un notevole effetto sulla risposta meccanica dei polimeri. Le immagini seguenti mostrano le curve sforzo-deformazione di un polimero termoplastico a -10°C e a $+75^{\circ}\text{C}$. All'aumentare della temperatura, il polimero diventa più flessibile, ossia diminuiscono sia la sua rigidità sia la sua resistenza meccanica.

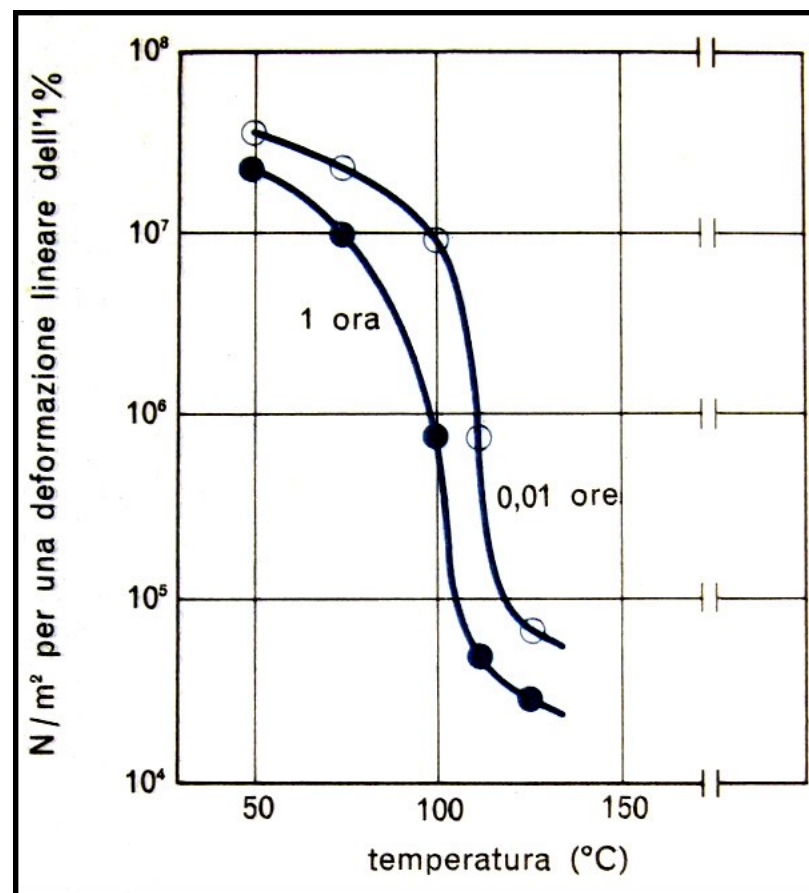


Effetto della T sui polimeri termoplastici

Con l'innalzamento della temperatura, il polimero diviene meno rigido, ossia il suo modulo viscoelastico si riduce ed aumenta la sua formabilità. La figura mostra lo scadimento delle proprietà meccaniche del PMMA (polimetilmetacrilato) al variare della temperatura. Lo sforzo necessario per deformare dell'1 % il PMMA crolla appena al di sopra di una temperatura caratteristica, detta **temperatura di transizione vetrosa** (T_g , circa 100 °C nell'esempio qui riportato). Si noti anche come le tensioni necessarie risultino minori allungando i tempi di deformazione (ossia, nel caso in esame, il tempo per produrre un allungamento dell'1 % del nostro provino).

Al di sopra di T_g le molecole hanno libertà sufficiente per dare luogo a circonvoluzioni e involuppi a seguito dell'agitazione termica; è quindi ben individuabile un punto di discontinuità nel comportamento del materiale al variare di T .

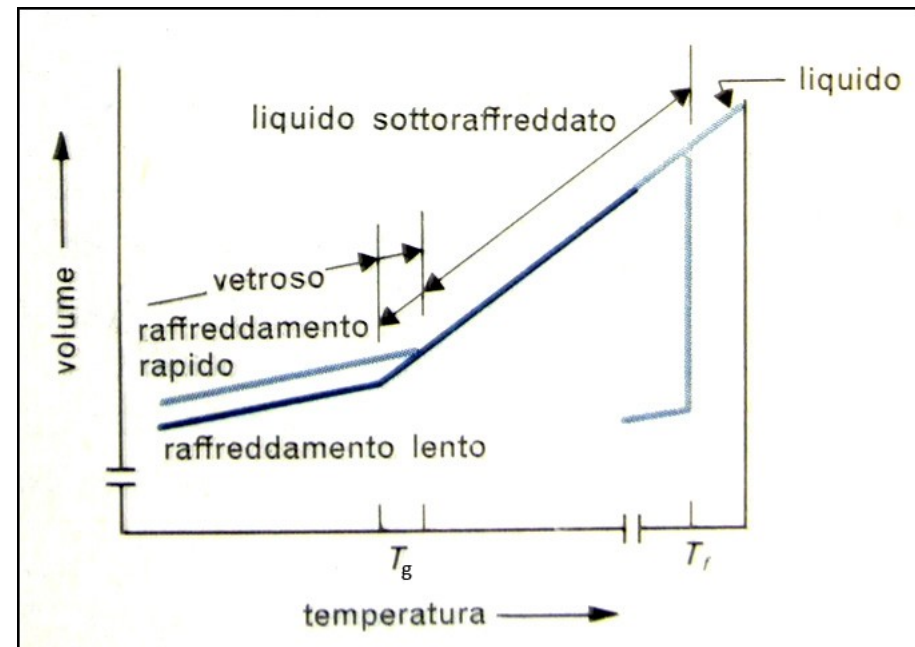
La tensione necessaria a produrre la deformazione voluta varia di ben due ordini di grandezza alla T_g , a riprova dell'importanza di questo parametro. Le due curve, inoltre, indicano come sia necessaria una tensione minore quando il tempo di applicazione del carico passa da 36 s (0,01 h) a 1 h. La T_g a sua volta subisce una variazione di 5-10 °C nelle due diverse condizioni.

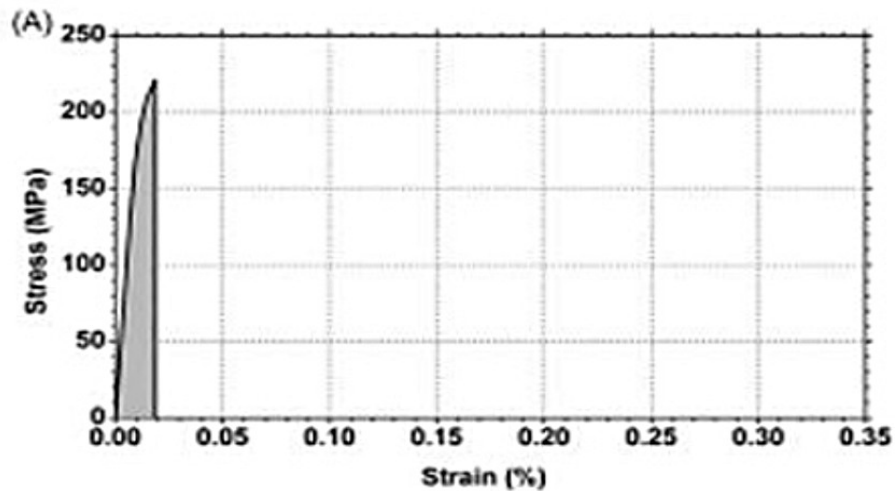


Il polimero amorfo può considerarsi come un liquido sottoraffreddato.

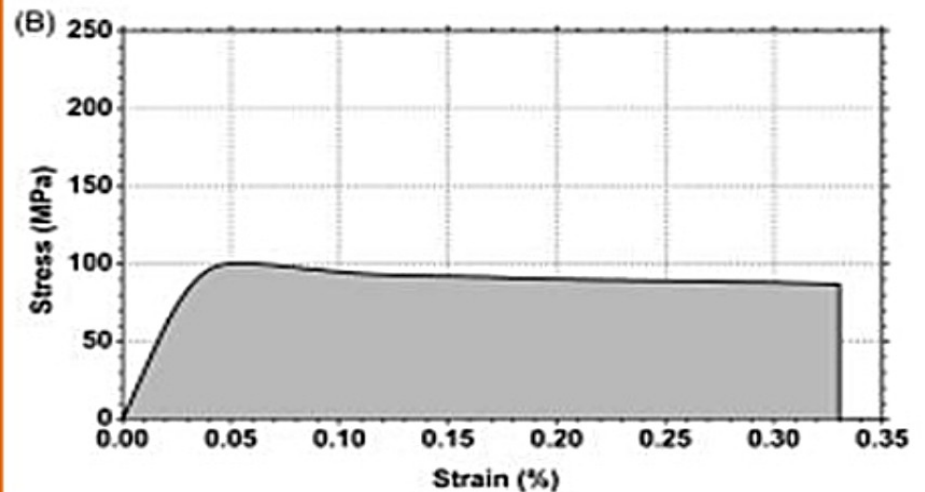
Quando il polimero è in fase liquida, le molecole, benché si presentino aggrovigliate, in condizioni di agitazione termica sono soggette a continui mutamenti di posizione reciproca e a variazioni della posizione degli atomi al loro interno. Al diminuire della T anche l'agitazione termica decresce e si verifica una diminuzione di volume (v. Figura), che continua al di sotto della temperatura di fusione (T_f) in condizione di sottoraffreddamento, ossia allo stato liquido pur trovandoci al di sotto del punto di fusione. Nel liquido sottoraffreddato possono ancora

verificarsi movimenti delle molecole, ma con maggiore difficoltà per via della accresciuta viscosità. Le molecole dei polimeri, nei quali la cristallizzazione non si verifica al momento del raffreddamento sotto il punto di solidificazione, si trovano ad un certo punto del raffreddamento con una agitazione termica insufficiente per consentire il loro ordinamento (la loro struttura può essere approssimata come un groviglio disordinato di spaghetti). Il materiale diviene più rigido (e più fragile) e la diminuzione di volume non si può ascrivere ad altro se non alla minore ampiezza delle vibrazioni delle molecole. Questo spiega la variazione di pendenza della curva in figura a partire da T_g . La temperatura di transizione vetrosa è altrettanto importante, per i polimeri, della temperatura di fusione (T_f). Infatti il polistirene (PS) è vetrificato e fragile a temperatura ambiente, in quanto T_g per questo polimero è di circa $100\text{ }^{\circ}\text{C}$; la gomma invece rimane flessibile anche alle più basse temperature invernali in quanto T_g è di circa $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$.

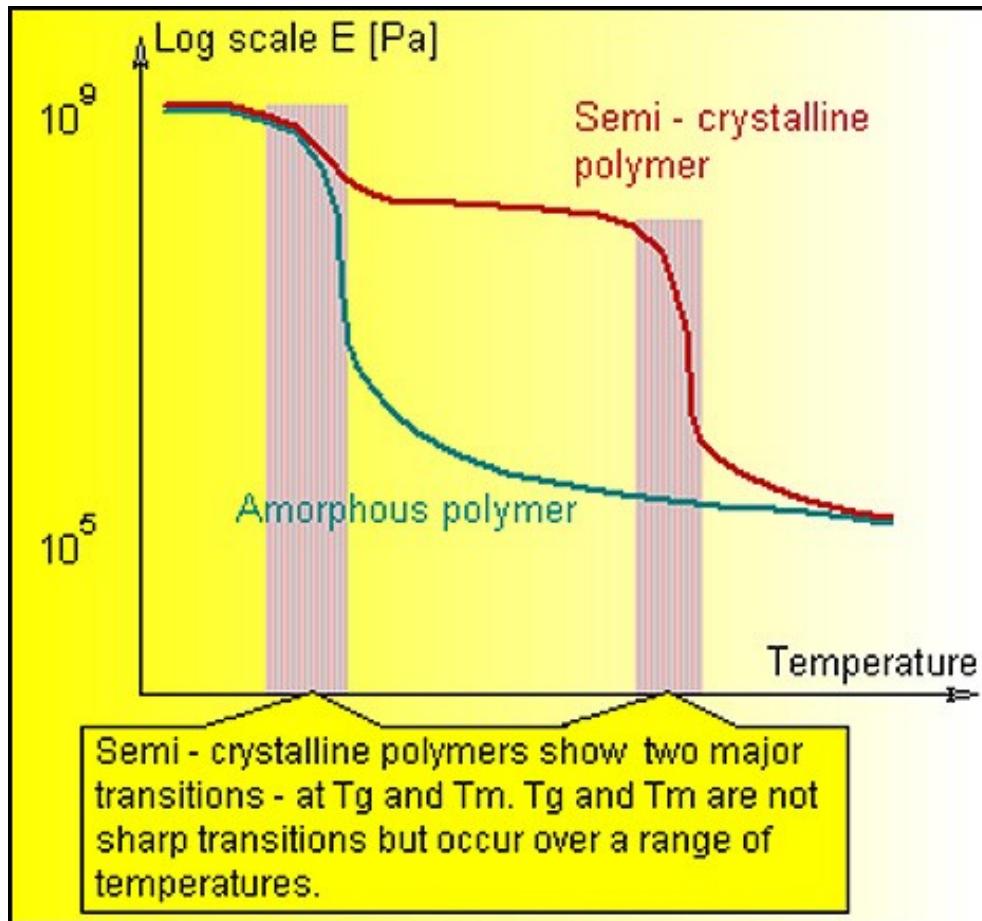




Polimero rigido a $T < T_g$: si noti l'alta resistenza a trazione, ma la scarsa area sotto la curva σ - ϵ (scarsa tenacità e duttilità).



Polimero amorfo a $T > T_g$: si noti la scarsa resistenza a trazione, ma l'elevata area sotto la curva σ - ϵ (alta tenacità e duttilità).



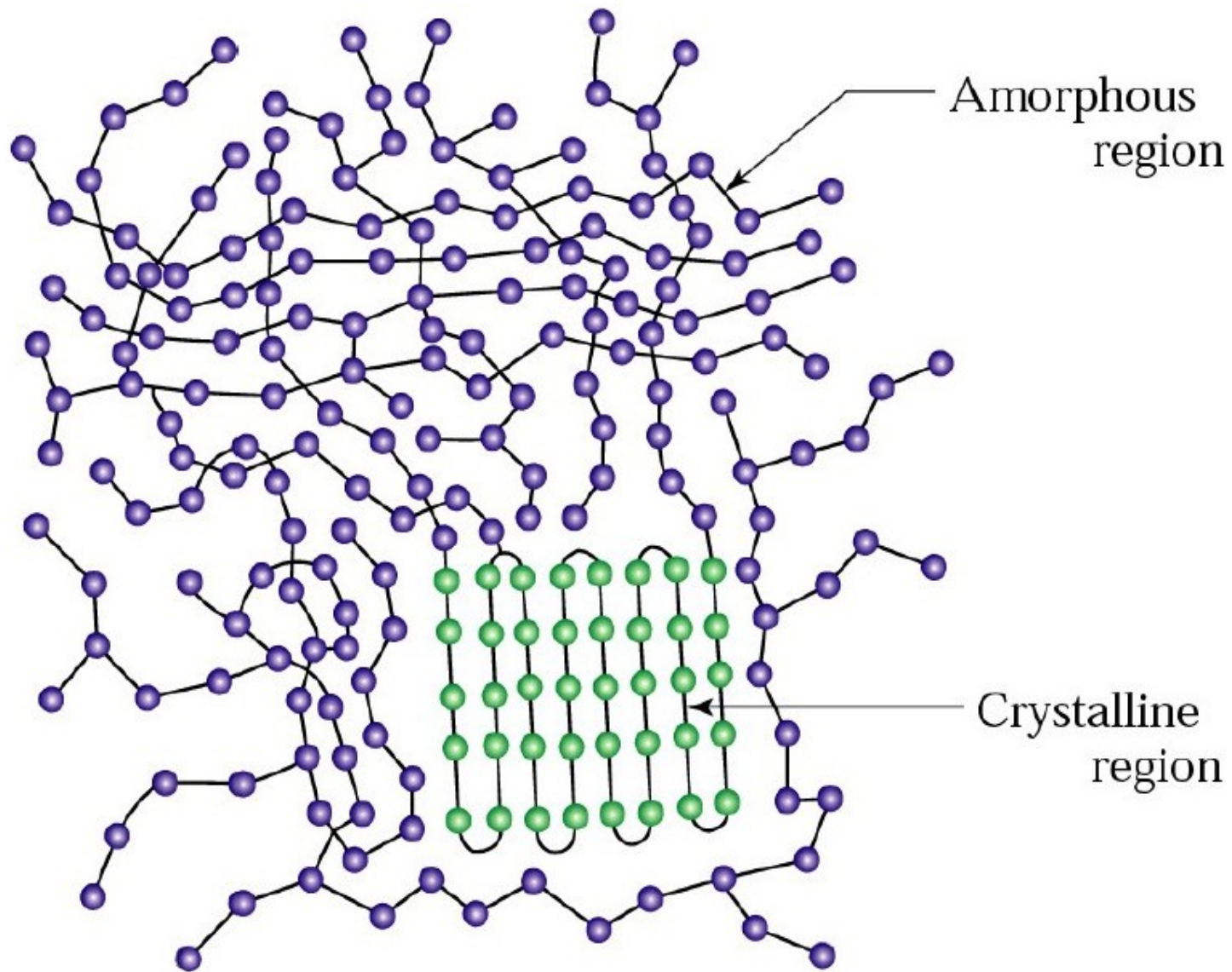
Il grafico a sinistra mostra la riduzione del modulo con la temperatura nel caso di un polimero amorfo e di un polimero semi-cristallino.

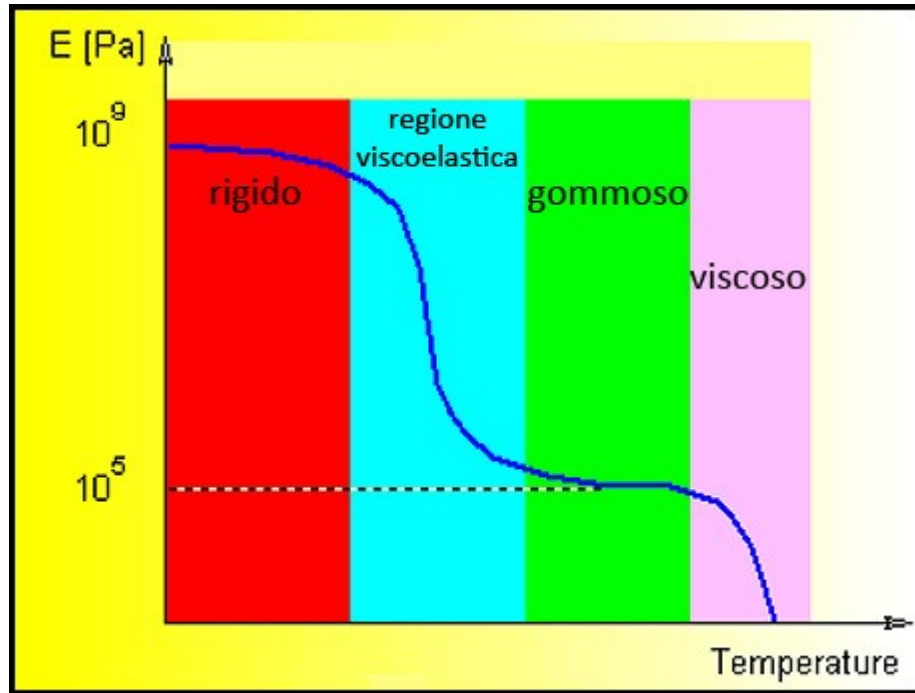
I **polimeri semi-cristallini** sono generalmente plastiche rigide; le catene di polimero, ripiegandosi, riescono a disporre regolarmente loro tratti più o meno lunghi gli uni a fianco degli altri formando regioni cristalline regolari (*cristalliti*).

Il *grado di cristallinità* è tipicamente 30-80 %; il resto del materiale è amorfo. Il grado di cristallinità ha un notevole effetto sulle proprietà dei polimeri. Al suo aumentare aumentano il modulo, la tensione a rottura e la durezza.

I grafici $\log E$ vs T mostrano entrambi una caduta del modulo in corrispondenza di T_g . Tale caduta è però significativamente più accentuata per i polimeri amorfi ed è attribuibile al rammollimento della fase amorfa.

Nei polimeri semi-cristallini si osserva una ripida diminuzione del modulo in corrispondenza della fusione dei cristalliti.



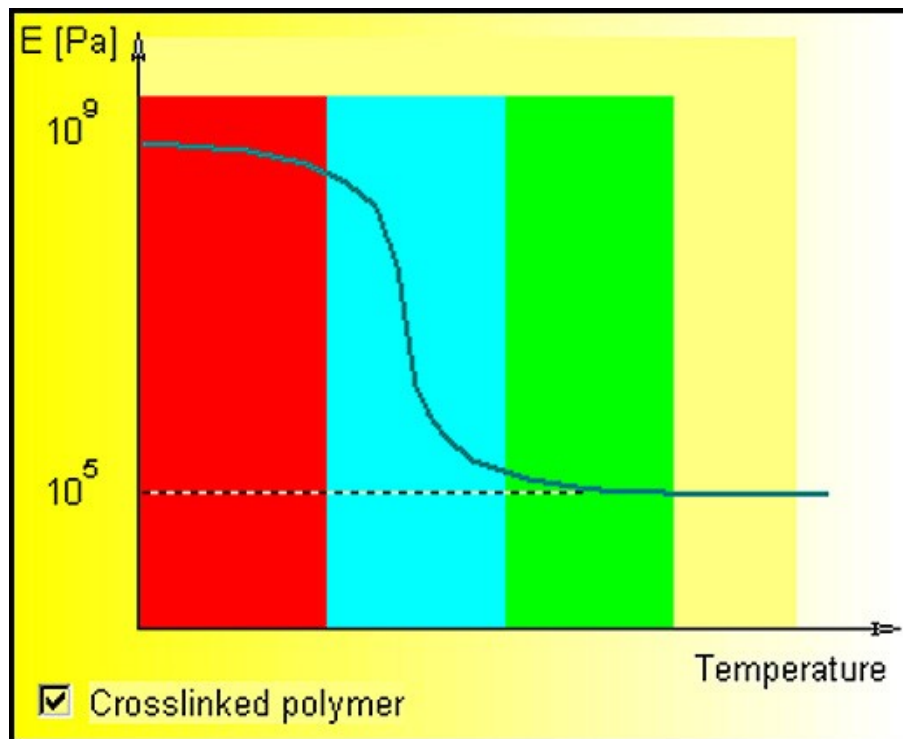


I diversi tratti della curva $\log E$ vs T possono essere messi in relazione con le caratteristiche di deformazione dei materiali polimerici. Al di sotto della T_g può verificarsi solo la deformazione elastica e il materiale appare *rigido*. Un esempio di questo comportamento è dato dal materiale che compone una squadra o una riga per disegno.

Attorno alla temperatura di transizione vetrosa il materiale appare *coriaceo*, può essere deformato e perfino piegato, ma dopo queste manipolazioni non riprende la conformazione originale con la prontezza di un materiale elastico.

In corrispondenza del tratto piano il materiale ha un comportamento *gommoso*, cioè simile a quello della gomma e si deforma facilmente, ma riacquista rapidamente la forma originaria appena viene rimosso il carico che l'ha deformato; per richiamare questo comportamento con un esempio pratico basta ricordare una palla di gomma o una bottiglia di polietilene comprimibile. Alle T superiori, o sotto carichi notevoli, sopravviene la deformazione plastica a seguito dello *scorrimento viscoso*.

Da rilevare che un polimero reticolato (*cross-linked*) non mostra una regione di flusso viscoso. Il grafico corrispondente di un polimero reticolato è pertanto il seguente:



Un polimero reticolato è generalmente una plastica rigida, che per riscaldamento decompone o brucia, anziché rammollirsi e fondere come un polimero lineare o ramificato.

Un polimero lineare (a sinistra) e uno reticolato (a destra) messi a confronto. I cerchi neri indicano i punti di reticolazione.

Un polimero viene detto "reticolato" se esistono almeno due cammini diversi per collegare due punti qualsiasi della sua molecola; in caso contrario viene detto "lineare" o "ramificato", a seconda che sulla catena principale siano innestate o meno catene laterali.

Un polimero reticolato si può ottenere direttamente in fase di reazione, miscelando al monomero principale anche una quantità di un altro monomero simile, ma con più siti reattivi (ad esempio, il co-polimero tra stirene e 1,4-divinilbenzene) oppure può essere reticolato successivamente alla sua sintesi per reazione con un altro composto (ad esempio, la reazione tra lo zolfo ed il polimero del 2-metil-1,3-butadiene, nota come vulcanizzazione).

