

Struttura e resistenza dei polimeri

1 La grande lunghezza delle molecole dei polimeri combinata con altre caratteristiche spaziali, consente una grande varietà di strutture.

Le molecole dei polimeri lineari non sono catene diritte perché ci sono molti fattori che interferiscono con la regolarità del processo di polimerizzazione:

1. I legami sono caratterizzati da valori caratteristici degli angoli (il legame C-C forma un angolo di 109.5°); inoltre le molecole possono avvolgersi e torcersi liberamente e difficilmente assumono una configurazione ordinata, perciò il polimero sarà amorfo.

2 2. Le molecole di alcuni polimeri hanno dei gruppi in alcune posizioni. L'ordine di questi gruppi determina se il polimero è isotattico (tutti i gruppi sullo stesso lato), sindiotattico (posizioni alternate) o atattico (posizioni casuali).

La compattazione delle molecole diventa più difficile e il materiale è meno flessibile, soprattutto se il gruppo è grosso.

Di conseguenza, per esempio, il polipropilene (PP) atattico è amorfo e ha scarse proprietà meccaniche, il PP isotattico può essere altamente cristallino e si usa in applicazioni ingegneristiche.

3 3. Anche le molecole più semplici hanno ramificazioni che aumentano ulteriormente la difficoltà di compattazione e l'avere una struttura ordinata. Solo con speciali catalizzatori non ne hanno.

4. La presenza dell'anello di benzene (polimeri aromatici) permette di avere una catena doppia (scala a pioli), perciò per decomporre la molecola bisogna rompere 2 legami e il materiale ha buona resistenza ad alta temperatura.

4 5. Quando è una unità che si ripete, si parla di omopolimeri.

6. È possibile polimerizzare insieme 2 tipi di monomero per ottenere un copolimero binario (l'ABS è un copolimero ternario formato da acrilonitrile, butadiene e stirene).

I monomeri possono ripetersi in modo casuale; alternato, o a blocchi,

5 oppure un monomero può ramificare dando un polimero aggraffato.

7. Due polimeri miscibili o un polimero e un monomero possono essere combinati in una lega polimerica omogenea. C'è una sola temperatura di transizione vetrosa (vedremo più tardi che cosa sia) e le proprietà spesso sono migliori di quelle dei costituenti.

8. È anche possibile avere 2 polimeri che non formano una catena unica, mescolati con un terzo che funge da matrice. Sono chiamati polimeri miscelati, in modo simile alle leghe metalliche bifasiche. Si hanno 2 diverse Tg. Le proprietà dei costituenti sono combinate, ma non necessariamente superate, come nel caso degli elastomeri termoplastici.

Quando i 2 reticoli si compenetrano, le proprietà possono migliorare molto.

6 Un componente è formato da molte macromolecole.

Ogni molecola è tenuta insieme dagli elettroni condivisi tra atomi adiacenti (legame covalente).

L'energia di legame (necessaria per rompere una mole) è dell'ordine di 350-830 kJ/mol, rendendo la molecola molto forte.

La resistenza di un polimero è determinata dai legami tra molecole. Il groviglio contribuisce, ma la fonte di resistenza sono i legami secondari.

7 1. Le forze di Van der Waals sono sempre presenti, anche se molto deboli.

2. Quando si formano legami polari, la carica degli elettroni non è distribuita in modo uniforme e si instaurano dei dipoli, più resistenti.

Molecole polari si formano quando Cl, F o O hanno valenze libere, come nel PVC.

3. Il legame idrogeno, che si forma tra idrogeno e O, N, o F, è un caso particolare di dipolo. L'energia di legame è alta (13-30 kJ/mol), come nel nylon-6,6.

8 Il numero di legami secondari aumenta con la lunghezza della catena, aumentando la resistenza del componente.

Ad alta temperatura, l'agitazione termica provoca la rottura e il riformarsi di questi legami e le molecole si possono spostare le une rispetto alle altre. La facilità di movimento dipende dal numero di legami.

Sostanze caratterizzate da catene molto lunghe (UHMWPE e PTFE) possono bruciare prima di raggiungere lo stato fuso.