

Termoindurenti ed elastomeri

1 Polimeri termoindurenti

Nei polimeri lineari i legami covalenti sono solo interni alle molecole, queste sono tenute insieme da legami secondari che possono essere rotti e riformati durante la deformazione. Quando si formano legami covalenti tra molecole, il collegamento è forte e la rottura porta alla rottura del componente.

I polimeri termoindurenti sono così chiamati perché quando la polimerizzazione è completa (il polimero è stato trattato, p.es., con calore o un catalizzatore) non può essere deformato ulteriormente.

2 La densità dei legami è così alta che anche la deformazione elastica non è possibile; il polimero è fragile ma ha un modulo elastico e una resistenza alla temperatura abbastanza alti.

I legami covalenti formano una rete spaziale, come nelle resine poliestere, che stabilizzano la forma del componente.

Il prolungato riscaldamento di un polimero trattato in precedenza a temperatura abbastanza bassa provoca la formazione di ulteriori legami; in un polimero completamente reticolato, la struttura non cambia.

3 Quando un termoindurente è stato trattato, il solo possibile cambiamento è la distruzione dei legami col surriscaldamento che provoca la formazione di una massa carbonizzata.

Lo scarto può essere riciclato solo con tecniche antieconomiche, oppure può essere usato come riempitivo dopo macinazione.

Non è necessario completare la polimerizzazione e la reticolazione in un'unica fase.

1. è possibile polimerizzare parzialmente i materiali di partenza di alcuni termoindurenti e trattarli per trasformarli in resine allo stadio A lineari, principalmente monomeriche.

4 2. dopo aver aggiunto riempitivi, coloranti e alcuni reagenti (chiamati anche catalizzatori), si forma un prepolimero parzialmente polimerizzato (stadio B) utilizzabile in ulteriori lavorazioni.

Questa resina è stabile a temperatura ambiente e può essere termoplastica per un certo tempo ad alta temperatura.

3. la polimerizzazione finale e il completo collegamento tra molecole (stadio C) si verifica durante lo stampaggio nella forma voluta, sotto l'effetto della temperatura e di reagenti.

Il grafico mette in evidenza la relazione tra la durata della fase di reticolazione o cura, cioè il passaggio allo stadio C, con la resistenza meccanica del materiale per 3 livelli di temperatura di processo. Se la temperatura è troppo bassa, il tempo necessario per completare la trasformazione diventa estremamente lungo. Se è troppo alta, addirittura con

una permanenza molto lunga la resistenza meccanica si può abbassare in modo consistente.

5 La viscosità dei monomeri e delle resine allo stadio B normalmente non è molto alta, ma aumenta rapidamente quando, sotto l'influenza di reagenti o del calore, si formano molte grandi molecole (Fig. 13-12a)

Poiché i legami secondari e la polimerizzazione hanno luogo contemporaneamente mentre la viscosità tende a diminuire a causa dell'incremento di temperatura, la reologia dei termoindurenti diventa complicata e la massima fluidità nel riempimento di uno stampo si ha a una temperatura intermedia (Fig. 13-12b).

La differenza principale tra termoplastici e termoindurenti è che i termoindurenti vengono scaldati per stabilizzare la forma, mentre i termoplastici vengono scaldati per renderli stampabili e devono essere raffreddati per stabilizzarne la forma.

6 Gli elastomeri sono una classe speciale di polimeri. Sottoposti a carico di trazione, possono raggiungere valori di deformazione di almeno 2, fino oltre 5.

Alla rimozione del carico, tutta la deformazione viene recuperata: si comportano come molle. Sono sostanzialmente di 2 tipi.

7 Elastomeri termoindurenti

Sono polimeri lineari amorfi usati oltre T_g .

L'unità ripetuta deve contenere un legame doppio che può essere aperto per produrre la reticolazione.

Una volta formati tali legami, questi elastomeri non possono essere ulteriormente deformati: la struttura è una sola molecola gigante, come è mostrato in figura.

Le proprietà dipendono dall'unità di partenza e dalla completezza della reticolazione.

8 Il gruppo $-CH_3$ nel poliisoprene è caratterizzato da una certa resistenza alla deformazione e quando le catene sono reticolate (vulcanizzate) con zolfo, si ottengono proprietà interessanti (nel 1839 la scoperta fortuita di Charles Goodyear dei legami secondari della gomma naturale con lo zolfo ha segnato l'inizio dell'industria della gomma).

Quando si formano pochi legami secondari, p.es. ogni 500-1000 unità, le molecole avvolte non solo si svolgono, ma si possono anche muovere tra loro, per quanto lo consentono i legami secondari (guanti di gomma)

Un aumento dei legami secondari (ogni 20 o 50 monomeri) rende la gomma più dura e adatta, p. es., per i pneumatici d'auto

9 Elastomeri termoplastici

Lo sviluppo di elastomeri termoplastici è più recente. Essi devono le loro proprietà elastiche non alla reticolazione covalente ma alla presenza di regioni amorfe in una matrice amorfa,

come nel caso del copolimero a blocchi stirene butadiene. I segmenti di stirene si aggregano per formare regioni vetrose di polistirene caratterizzate da T_g elevata che si comportano come punti di ancoraggio simili a legami trasversali nelle regioni gommosi di polibutadiene. La situazione è mostrata in figura.

Per quanto riguarda il processamento e il riciclaggio, questi elastomeri possono essere ripetutamente scaldati e raffreddati e gli scarti sono riciclabili. Non possono essere usati oltre la T_g della fase vetrosa.