

1 Reologia dei polimeri lineari

La risposta alle sollecitazioni esterne dipende dalla struttura e dalla temperatura

Flusso viscoso

Oltre T_m , le molecole si possono muovere e scorrere l'una rispetto all'altra. I polimeri a basso peso molecolare possono avere flusso viscoso newtoniano.

La viscosità aumenta col peso molecolare perché si forma un maggior numero di legami secondari (per molte molecole a peso elevato, la viscosità è proporzionale alla potenza 3.4 del peso molecolare medio, e hanno comportamento dilatante).

2 La viscosità è anche funzione della struttura molecolare: il groviglio, una struttura meno aperta e una limitata rotazione dei segmenti molecolari (minore flessibilità della catena) contribuiscono ad aumentare la viscosità, mentre una maggiore gamma di pesi molecolari (che implica la presenza di catene più corte) porta a una minore viscosità.

La viscosità aumenta esponenzialmente al calare della temperatura a causa della diminuzione di volume libero e della minore mobilità delle molecole.

Come avviene in generale per i processi attivati dalla temperatura, la viscosità è legata mediante un'esponenziale inversa alla temperatura (vedi slide):

dove A è una costante del materiale, E l'energia di attivazione, R la costante universale dei gas, e T la temperatura (K).

3 È utile conoscere le proprietà del flusso dei polimeri in condizioni realistiche per capire come sfruttarle nei processi produttivi (cioè ad alta temperatura).

Per alcuni polimeri viene fornito un indice di fluidità del fuso che è la massa di plastica (in grammi) estrusa in 10 minuti attraverso un orificio standardizzato alla pressione di 300 KPa a una specifica temperatura che dipende dal polimero (190°C per PE e 230°C per PP).

In questo modo, l'indice del fuso è collegato inversamente alla viscosità ed è adatto per confrontare gradi diversi dello stesso polimero (cioè pesi molecolari diversi).

4 Sotto un carico imposto un materiale viscoso si deforma con una velocità che è determinata dalla sua viscosità.

Quando si rimuove la forza di taglio, il materiale rimane nella configurazione deformata, perciò può essere schematizzato con uno smorzatore nel quale un pistone si sposta vincendo la resistenza viscosa di un olio.

Si verifica una deformazione, per quanto lenta, anche sotto un carico minimo. Di conseguenza, la temperatura limite per uso strutturale è sotto T_m per polimeri fortemente cristallini e molto sotto T_g per polimeri amorfi.

5 Deformazione elastica

Quando la temperatura è minore di T_m per polimeri fortemente cristallini e molto sotto T_g per polimeri amorfi, le catene non si muovono (a parte su tempi molto lunghi). Se si impone un

carico, il polimero si deforma in modo solo elastico e recupera le dimensioni originarie dopo la rimozione del carico. Il polimero si comporta come una molla.

Per analogia con $\sigma = E \varepsilon$, (prima formula)

dove G è il modulo di taglio e γ è la deformazione di taglio. Questo è collegato ad E dalla seconda formula:

dove ν è il rapporto di Poisson ed è compreso tra 0.25 per i polimeri rigidi e 0,5 per quelli cedevoli.

6 Poiché la deformazione elastica in un polimero è accompagnata da allungamento dei legami intermolecolari relativamente deboli, la deformazione elastica è molto maggiore che nei metalli. Se la tensione supera la resistenza a trazione, il componente si rompe con frattura fragile. Un tale polimero potrebbe essere utile perché mantiene la forma sotto carico imposto, ma la sua fragilità è un inconveniente in molte situazioni (mancanza di tenacità e bassa resilienza).

In questa gamma di temperature i polimeri possono essere lavorati solo mediante asportazione di truciolo.

7 Flusso viscoelastico

I polimeri amorfi ad alto peso molecolare hanno comportamento viscoelastico in temperature comprese tra sotto T_g fino a oltre T_m .

L'aumentata mobilità delle molecole consente una certa deformazione, in aggiunta allo scorrimento relativo delle molecole: svolgimento e allungamento delle molecole, rotazione di segmenti molecolari attorno a legami singoli (p. es. un legame C-C) e il movimento coordinato di segmenti di molecole.

La conseguenza è che alla rimozione del carico, parte della deformazione si annulla con un recupero di tipo elastico e una parte rimane come flusso viscoso.

Il flusso viscoelastico può essere descritto tramite vari modelli, a volte molto complessi.

8 Tra i più semplici è l'elemento di Maxwell (uno smorzatore e una molla in serie, Fig. 13-8c), in cui la deformazione elastica iniziale (molla) è seguita dal flusso viscoso e la componente elastica è recuperata immediatamente allo scarico.

In alternativa, il polimero può essere descritto da un elemento di Voigt (uno smorzatore e una molla in parallelo, Fig. 13-8d), in cui la deformazione elastica è smorzata dal flusso viscoso e viene recuperata gradualmente allo scarico.

I modelli realistici dei polimeri di solito richiedono vari elementi di Maxwell and Voigt agenti in serie e/o parallelo. Questo spiega perché il modulo G è funzione non solo della temperature ma anche del tempo; quando il carico è rapido c'è meno tempo per il flusso viscoso e il modulo è più alto.

9 Grazie alla componente viscosa del flusso, i polimeri possono essere processati in regime viscoelastico. Il comportamento dei polimeri amorfi al di sopra di T_g talvolta è detto gommoso.

È importante che questi polimeri siano raffreddati ben al di sotto di T_g prima di separarli dallo stampo, in modo che la nuova disposizione molecolare rimanga congelata. Questo vuol dire che in esercizio il componente non deve arrivare oltre T_g , perché avrebbe luogo la distorsione dovuta al recupero della deformazione elastica.

Nei polimeri parzialmente cristallini, la deformazione provoca la frammentazione delle regioni cristalline, allungamento delle molecole e allineamento dei frammenti cristallini; questo ostacola la deformazione oltre T_g . Di conseguenza, i polimeri con almeno il 50% in fase cristallina possono essere usati oltre T_g (p. es., PE e PP).

10 Dal punto di vista delle lavorazioni, i comportamenti viscoso e viscoelastico sono molto importanti. In trazione sono possibili grandi allungamenti.

Anche se la strizione può avere luogo dopo solo il 2-15% di allungamento uniforme, è resistente alla frattura a causa degli effetti della velocità di deformazione e alla maggiore resistenza dovuta all'allineamento delle molecole.

Possono verificarsi ulteriori strizioni e si possono raggiungere valori di deformazione di decine prima della frattura.

11 Polimeri termoplastici

Da quanto detto è evidente che il comportamento dei polimeri lineari è molto influenzato dalla temperatura.

Quando un polimero amorfo è scaldato sopra T_g (o uno cristallino oltre T_m), diventa deformabile e manterrà la forma al raffreddamento al disotto di quella temperatura.

La sequenza di riscaldamento e raffreddamento può, in linea di principio, essere ripetuta, perciò si parla di polimeri termoplastici.

Si possono produrre tali materiali in forme prefinite (pellet, barre, tubi, lastre o film) che vengono raffreddate e in seguito rilavorate nella forma finale

Il materiale di scarto pulito può essere riciclato aggiungendolo a materiale nuovo, entro certi limiti, perché si ha un certo degrado

La reticolazione di polimeri termoplastici già formati è possibile mediante applicazione di radiazione ad alta energia come raggi UV, fasci elettronici, raggi gamma, raggi x e fasci di particelle. La reticolazione tramite irraggiamento è usata per aumentare la resistenza, come nell'isolamento di fili e cavi o per permettere al polimero grandi cambi di forma, come nelle guaine termorestringenti e nei film. Se l'esposizione è eccessiva, si verificano degradazione delle catene, ossidazione, formazione di gas.