

MACROS

SCIENZA E TECNOLOGIA DEI POLIMERI

I

Direttore

Vincenzo VILLANI

Università degli Studi della Basilicata

Comitato scientifico

Antonietta PEPE

Università degli Studi della Basilicata

Brigida BOCHICCIO

Università degli Studi della Basilicata

Giovanni VILLANI

Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, CNR – Pisa

Rachele PUCCIARIELLO

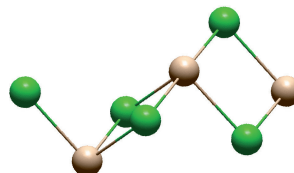
Università degli Studi della Basilicata

Vito LAVALLATA

Università degli Studi della Basilicata

MACROS

SCIENZA E TECNOLOGIA DEI POLIMERI



Our minds, for some convenience, divide this Universe, into parts – physics, biology, geology, astronomy, psychology, and all. Remember that Nature does not know it! So let us put it all back together.

Richard FEYNMAN

Un polimero, dal greco *πολυμερής* (*polymeres*, “che ha molte parti”) composto da *πολύς* (*polýs*, “molto”) e *μέρος* (*méros*, “parte”) è una macromolecola, ovvero una molecola dall’elevato peso molecolare, costituita da un gran numero di monomeri, uguali o diversi, uniti “in catena” mediante legami covalenti.

Questo rappresenta la parte fondante della Scienza e la tecnologia dei materiali polimerici, un materia interdisciplinare che interessa tanto la scienza applicata quanto quella di base.

Il comportamento dei materiali polimerici, infatti, richiede la conoscenza delle leggi della Scienza dei materiali, della Chimica delle macromolecole naturali e di sintesi e delle tecnologie di processing. La trattazione matematica è indispensabile, simulazioni ed elaborazioni grafiche sono introdotte per facilitarne la comprensione.

Macros ospita testi dedicati agli studenti dei corsi di laurea di Chimica e di Ingegneria e a tutti coloro che desiderano approfondire la tematica. L’obiettivo principale della collana, infine, è ridurre il gap che esiste tra la resistenza dei materiali e i materiali polimerici.

Vincenzo Villani

**Introduzione alla Scienza
dei materiali polimerici**





Aracne editrice

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

Copyright © MMXVII
Gioacchino Onorati editore S.r.l. – unipersonale

www.gioacchinoonoratieditore.it
info@gioacchinoonoratieditore.it

via Vittorio Veneto, 20
00020 Canterano (RM)
(06) 45551463

ISBN 978-88-255-0135-3

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: marzo 2017

Ai miei studenti

Indice

- 15 Capitolo I
 Introduzione alla Scienza dei materiali
- 21 Capitolo II
 Introduzione ai materiali polimerici
- 27 Capitolo III
 Storia della gomma
- 35 Capitolo IV
 Dai poliesteri al kevlar
- 43 Capitolo V
 Legge di Young e curva stress–strain
- 53 Capitolo VI
 Flessione
- 59 Capitolo VII
 Coefficiente di Poisson
 7.1. Parte prima, 59 – 7.2. Parte seconda, 60.
- 63 Capitolo VIII
 Sforzo di taglio
 8.1. Parte prima, 63 – 8.2. Parte seconda, 64.
- 69 Capitolo IX
 Instabilità euleriana alla compressione
 9.1. Parte prima, 69 – 9.1.1. *Elaborare strutture reticolari*, 72 – 9.2. Parte
 seconda, 74.

79 Capitolo X

Torsione

10.1. Strutture a guscio, 82.

85 Capitolo XI

Stato generale dello sforzo

89 Capitolo XII

Meccanica della frattura

97 Capitolo XIII

Fluidi newtoniani e non-newtoniani

105 Capitolo XIV

Esperimenti Dinamico-Meccanici

109 Capitolo XV

Viscoelasticità lineare

113 Capitolo XVI

Modelli della viscoelasticità

16.1. Elementi di base, 113 – 16.2. Modello di Maxwell, 114 – 16.3. Modello di Kelvin-Voigt, prima parte, 118 – 16.4. Modello di Kelvin-Voigt, parte seconda, 121.

127 Capitolo XVII

Modelli di reologia dei polimeri

17.1. Random-coil, 127 – 17.2. Dumbbell-elastico e catena di Rouse, 130 – 17.3. Tube-model, 132.

135 Capitolo XVIII

Reometro a piatti

139 Capitolo XIX

Viscoelasticità dei fluidi polimerici

143 Capitolo XX

La catena polimerica ideale

149	Capitolo XXI <i>La configurazione delle catene polimeriche</i>
155	Capitolo XXII <i>Teoria dei polimeri lineari</i> 22.1. Flessibilità statica, 155 – 22.2. Flessibilità dinamica, 156 – 22.3. Proprietà locali e globali, 157.
159	Capitolo XXIII <i>L'invenzione del polipropilene</i>
165	Capitolo XXIV <i>Teoria statistica dell'elasticità della gomma</i>

Introduzione

Di cosa è fatto il libro che ho tra le mani? E la maglietta che indosso? La penna che stringo? Ed i tasti del PC?... Come si comporta un pezzo di gomma sotto l'azione di una forza? Ed un righello piegato? L'iPhone quando cade?... A questo tipo di domande risponde la Scienza dei Materiali: "Di cosa è fatto un materiale strutturale e quali sono le leggi che ne governano la resistenza meccanica".

In un certo senso, tutta la materia può essere considerata un materiale strutturale in quanto resiste ad almeno la forza di gravità. Tuttavia, si parla di materiale strutturale quando la funzione di resistere alle sollecitazioni meccaniche, forze e momenti, gioca il ruolo primario; tali sono i metalli, i ceramici ed i polimeri. I materiali polimerici sono costituiti da macromolecole, di origine naturale o di sintesi. Per i biopolimeri la resistenza meccanica è la conseguenza della lunga selezione operata dall'evoluzione biologica; per i polimeri di sintesi è il risultato dello sviluppo storico delle reazioni di polimerizzazione. Pertanto, la Scienza dei materiali Polimerici è necessariamente interdisciplinare, ed interessa tanto la Scienza applicata che quella di base. Il libro che avete tra le mani sviluppa le lezioni che da oltre un decennio l'Autore tiene per gli studenti di Chimica all'Università della Basilicata, ai quali regolarmente si aggiungono quelli di Ingegneria. Il comportamento dei materiali polimerici costituisce il fil rouge dell'opera; le leggi della Scienza dei materiali la matrice attraverso la quale si dipana il discorso. La matematica è utilizzata in abbondanza ma ad un livello di difficoltà intermedia ed una grafica raffinata ne assiste la comprensione per l'intera opera. Sebbene numerosi testi sono disponibili sulla resistenza dei materiali e sui materiali polimerici, un gap continua a sussistere tra i due campi: uno degli obiettivi dell'opera è anche quello di ridurre questa distanza.

Introduzione alla Scienza dei materiali

La resistenza dei materiali attraversa tutta la storia dell'Uomo, con un'importanza non solo scientifica e tecnologica ma anche storica e filosofica, tanto da condizionare tutta l'evoluzione umana.

Cominciamo da lontano... dal Paleolitico. Come è noto, le età preistoriche (da circa 3 Myears fa a 3 000 a.C con l'invenzione della scrittura) sono suddivise in base ai materiali che caratterizzano le diverse fasi. Paleolitico (fino a circa 10 000 anni a.C.), in questa fase fu "addomesticato" il fuoco (circa 40 000 anni a.C.), premessa necessaria alla massima parte degli sviluppi successivi. Quindi, il Neolitico (10 000 – 5 000 a.C.) e l'Età dei metalli: rame (5 000 – 2 500 a.C), bronzo (2 500 – 1 200 a.C) e ferro (1 200 – 0 a.C.).

In tempi più recenti, il XIX secolo fu definito "Età dell'acciaio" e ci ha lasciato straordinarie realizzazioni come torri, ferrovie, ponti, grattacieli,... E che dire dell'Età contemporanea? Secondo alcuni è l'Età dei polimeri data la loro diffusione massiccia e ubiquitaria... nel bene e nel male!

I materiali che utilizzò l'Uomo paleolitico furono il legno, l'osso, le pelli e naturalmente la pietra. I primi sono tutti composti polimerici d'origine biologica, costituiti da un insieme complesso di macromolecole. E la pietra? Ossidiana e selce furono alla base dei primi prodotti litici. Si tratta di minerali costituiti da silice amorfa (SiO_2) ovvero, della stessa natura del vetro. Mentre il quarzo è silice cristallina e si sfalda lungo piani regolari, ossidiana e selce a causa dell'assenza di ordine cristallografico danno luogo alla frattura fragile con superfici a specchio concoidali dal bordo tagliente. In questo modo, fu possibile ottenere manufatti adatti ad essere usati come punte di frecce, coltelli, raschiatoi per tagliare e ripulire le pelli animali.

Dal punto di vista molecolare, tanto il quarzo che il vetro, presentano una struttura covalente continua in cui tetraedri di SiO_4 sono legati

a formare una rete molecolare indefinita... A rigore si tratta di un polimero reticolato. Tuttavia, per convenzione, i materiali inorganici di questo tipo non sono classificati come polimerici ed appartengono all'ampia classe dei "materiali ceramici". In generale, i materiali strutturali sono raggruppati in polimeri, metalli e ceramici: in questo capitolo parleremo di questi ultimi.

Le proprietà di taglio dell'ossidiana sono così spiccate che tutt'oggi si adoperano talvolta bisturi con punta d'ossidiana. Inoltre, la silice trova i suoi corrispondenti nella "germania" cristallina GeO_2 e recentemente nella "carbonia" amorfa CO_2 . In particolare quest'ultima è stata realizzata nel 2006 nei laboratori del LENS di Firenze comprimendo a pressioni fantascientifiche di circa 500 kbar (in fondo alla Fossa delle Marianne abbiamo una pressione di 10 kbar ed in un pneumatico di circa 2.5 bar), comprimendo tra incudini di diamante il "ghiaccio secco" (anidride carbonica allo stato solido) e quindi "cuocendolo" (a quelle pressioni) a circa 600 °C. Si ottiene un materiale ceramico durissimo, con modulo elastico secondo solo al diamante! Tuttavia, in condizioni normali la carbonia è instabile e si trasforma spontaneamente in anidride carbonica. Al contrario, la lega silice-carbonia risulta stabile ed è suscettibile di sviluppi tecnologici.

Dalla silice otteniamo, invece, un materiale prodigioso. Si tratta di una spugna solida con pori nanometrici, il materiale tecnologico più leggero in assoluto (99.8% di aria) con proprietà meccaniche e

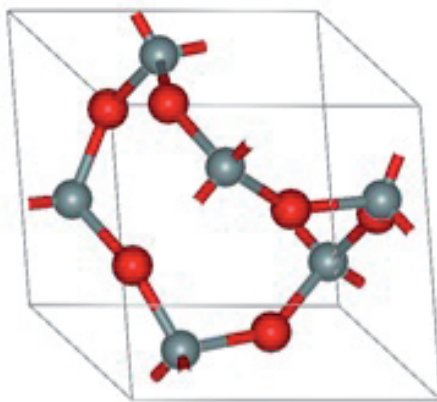


Figura 1.1. Struttura cristallina dell'α-quarzo.

termiche importanti, è l'aerogel. Il “fumo blu”, come talvolta è detto, si ottiene attraverso un processo di sublimazione dell'anidride carbonica supercritica adsorbita in un gel di silice amorfa.

Nel 2006 la sonda spaziale “Stardust” raccolse particelle di polvere dalla coda della cometa Wild mediante un raccoglitore (grande come una racchetta da tennis) composto da blocchi di aerogel. Le particelle catturate, impattando l'aerogel, scavarono micro-fori in fondo ai quali rimasero intrappolate.

L'uomo inventò la ceramica durante il neolitico. Si tratta, come è noto, di un materiale enormemente diffuso in tutte le epoche storiche e tutt'oggi di grande importanza tecnologica. Si parte dall'argilla, un minerale litico plastico, generato dal dilavamento delle rocce, plasmabile nel modo più vario ed artistico, con l'ausilio del tornio a partire dal 500 a.C. Dal punto di vista chimico, si tratta di allumino-silicati idrati in cui tetraedri di SiO_4 ed AlO_4 si legano a formare strutture bi-dimensionali che coordinano tra gli strati cationi metallici (tipo Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+}) ed acqua.

L'argilla asciugata al sole si trasforma in “terra cruda”, sagomata sin dai tempi più remoti, in vasi o mattoni (resi resistenti con paglia o fibre naturali a formare un materiale composito). Durante l'essiccamento, l'acqua è espulsa ma la struttura molecolare a strati conservata. Invece,



Figura 1.2. Un blocco di aerogel.

durante il processo di cottura (a circa 1000°C) l'argilla è trasformata in "terracotta": l'acqua è eliminata e si forma una struttura tridimensionale covalente (tipo silice amorfa) ma porosa. I cationi vengono ossidati, ad esempio Fe^{2+} a ematite Fe_2O_3 , conferendo al manufatto il caratteristico colore rossastro. Dal punto di vista morfologico, la ceramica è un solido cellulare a celle aperte, permeabile ai liquidi, ma utile come contenitore di granaglie e simili.

Nel III millennio a.C., età del bronzo, fu inventato il vetro. Verosimilmente fu osservato per caso tra la cenere di un falò in riva al mare: in presenza dei carbonati si ottenne la fusione alcalina della sabbia silicea.

La ceramica smaltata o "invetriata" (che nella Porta di Ishtar in Babilonia circa 600 a.C. raggiunge il suo apogeo) è resa impermeabile trattando il manufatto prima della cottura con una vernice a base di quarzo e un "fondente" Na_2CO_3 , K_2CO_3 o PbO che abbassano il punto di fusione della miscela eutettica a circa 1000°C .

Oggi la ceramica è utilizzata per piastrellare le nostre abitazioni e... come "scudo termico" e meccanico dello Space Shuttle, costituito da "mattonelle" composite a base di fibre ceramiche in silice amorfa, legate da una sospensione colloidale di silice, il tutto racchiuso in un

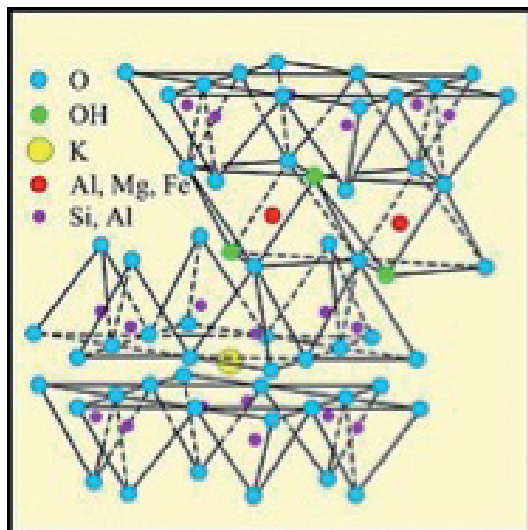


Figura 1.3. Struttura molecolare di un materiale argilloso tipo fillosilicato (con struttura laminare a fogli).

involucro di vetro borosilicato! A differenza della ceramica, la nobile porcellana è una ceramica compatta e semicristallina, ottenuta dalla fusione a circa 1500°C di una miscela a base di caolino (idrossi-silicato di alluminio $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$) ed alabastro (idrossi solfato di Calcio). Nella struttura del reticolo cristallino si distinguono due stati, uno costituito da tetraedri SiO_4 , l'altro da ottaedri con ossigeno od ossidrile ai vertici ed alluminio al centro.

È stata prodotta in Cina sin dal 600 d.C. Finalmente, la porcellana dura di alta qualità, fu prodotta in Europa per la prima volta a Meissen (in Sassonia, Germania) nel 1708 dal genio di Ehrenfried Walther von Tschirnhaus (matematico, inventore, fisico, medico e filosofo, 1651 – 1708) e dall'alchimista Johann Friedrich Böttger (1682 – 1719).

Von Tschirnhaus raggiunse l'obiettivo sperimentando la cottura ad alte temperature delle miscele di minerali usando potenti lenti convergenti e specchi ustori come “fornaci solare” (conservate oggi al museo della ceramica di Dresda). Osserviamo che nel 1774, Joseph Prisley (1733 – 1804) utilizzerà lo stesso metodo per calcinare HgO e PbO sotto una campana di vetro, scoprendo l'ossigeno che interpretò come “aria de-flogisticata”.

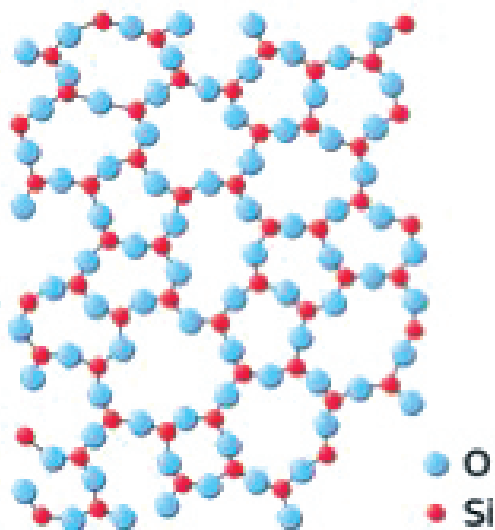


Figura 1.4. La struttura amorfa (in 2D) del vetro a base di SiO_2 .