

MACROS

SCIENZA E TECNOLOGIA DEI POLIMERI

2

Direttore

VINCENZO VILLANI
Università degli Studi della Basilicata

Comitato scientifico

Antonietta PEPE
Università degli Studi della Basilicata

Brigida BOCHICCHIO
Università degli Studi della Basilicata

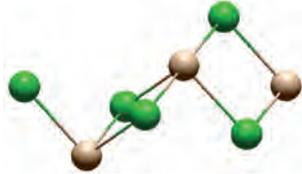
Giovanni VILLANI
Istituto di Chimica dei Composti Organometallici, CNR – Pisa

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, una 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.

We are not concerned with where a new idea comes from, the sole test of its validity is the experiment.

Richard Feynman



Aracne editrice

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

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

www.gioacchinoonoratieditore.it
info@gioacchinoonoratieditore.it

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

ISBN 978-88-255-3529-7

*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: luglio 2020

Vincenzo Villani

**Lezioni di scienza
dei Materiali Polimerici**



Indice

- 13 *Introduzione*
- 15 Capitolo I
 Materiali Polimerici naturali e di sintesi
- 23 Capitolo II
 Legge di Young e curva stress-strain
- 35 Capitolo III
 Poliesteri, Poliammidi e Aramidi
- 43 Capitolo IV
 Flessione
- 53 Capitolo V
 Storia della gomma
- 65 Capitolo VI
 Coefficiente di Poisson
- 75 Capitolo VII
 I materiali ceramici
- 87 Capitolo VIII
 Legge di Laplace
- 95 Capitolo IX
 Legge di Young-Laplace, Equazione di Laplace, Legge di
 Young e angolo di contatto
 9.1. Legge di Young-Laplace, 95 – 9.2. Equazione di Laplace, 97 –
 9.3. Legge di Young e angolo di contatto, 100.

10	Indice
109	Capitolo X <i>Instabilità Euleriana alla compressione</i>
125	Capitolo XI <i>Equazione di Clausius-Clapeyron e resistenza dei materiali</i>
131	Capitolo XII <i>Tensione superficiale e bagnabilità della superficie</i>
145	Capitolo XIII <i>Sforzo di taglio</i>
155	Capitolo XIV <i>Stato generale dello sforzo, torsione e strutture a guscio</i> 14.1. Stato generale dello sforzo, 155 – 14.2. Torsione, 158 – 14.3. Strutture a guscio, 161.
167	Capitolo XV <i>Meccanica della frattura</i>
179	Capitolo XVI <i>Reologia dei fluidi non-newtoniani</i>
197	Capitolo XVII <i>Viscoelasticità dei polimeri</i>
207	Capitolo XVIII <i>Esperimenti Dinamico-Meccanici</i>
215	Capitolo XIX <i>Modello di Maxwell della viscoelasticità</i>
225	Capitolo XX <i>Modello di Kelvin-Voigt della viscoelasticità</i>
233	Capitolo XXI <i>La scoperta del polipropilene isotattico</i>

- 243 Capitolo XXII
Le mascherine chirurgiche e i materiali polimerici
22.1. L'effetto barriera, 243 – 22.2. Il problema della traspirabilità,
244 – 22.3. L'idrorepellenza e la pulizia microbica, 246 – 22.4. Co-
struzione delle mascherine chirurgiche, 247 – 22.5. TNT Spunbond,
248 – 22.6 TNT Meltblown, 249 – 22.7. Gli strati di TNT nelle ma-
scherine chirurgiche, 250.
- 258 Capitolo XXIII
La catena polimerica ideale
- 269 Capitolo XIV
Modelli dinamici di catena polimerica
24.1. Random-coil, 271 – 24.2. Dumbbell e catena di Rouse, 273 –
24.3. Tube model, 275.

Introduzione

Il libro nasce dalle lezioni di Didattica a Distanza tenute dall'Autore nell'Anno Accademico 2019-2020 agli studenti di Scienze dei Materiali Polimerici del III anno del Corso di laurea in Chimica dell'Università della Basilicata. L'Emergenza Covid-19 di colpo ha modificato consolidate esperienze, come la lezione in aula. Tra le varie possibilità di lezione a distanza, l'Autore ha optato per il testo scritto, ovvero l'elaborazione di un testo pdf accurato ed equivalente a due ore di lezione frontale, seguito da un set di domande, quindi di risposte e correzioni. Utilizzando le opportune piattaforme tecnologiche, la modalità è risultata vincente: praticamente la totalità degli iscritti ha seguito con profitto le ventiquattro lezioni erogate nei tre mesi previsti. Queste lezioni, completate dalle domande poste e dalle risposte corrette, sono sviluppate nel presente libro e vengono a costituire a Nostro parere un valido strumento didattico per gli studenti e di consultazione per gli studiosi di Scienza dei Materiali Polimerici.

Lezioni di Scienza dei Materiali Polimerici rappresenta uno sviluppo di *Introduzione alla Scienza dei Materiali Polimerici* (2017) pubblicato dallo stesso Editore. Vengono trattati le leggi e i modelli della resistenza elastica, viscosa e viscoelastica dei materiali polimerici termoplastici, termoindurenti o elastomeri allo stato solido, e il fuso polimerico allo stato liquido, esaminando una ricca casistica di casi particolari. Un'attenzione è posta all'approccio storico della scoperta dei polimeri, ai polimeri naturali, alla tensione superficiale e a problematiche poste dall'Emergenza Covid-19, come la struttura del virione SARS-Cov-2 intesa come una complessa macchina supramolecolare e i Dispositivi di Protezione Individuali in tessuto-non-tessuto polimerico con effetto barriera ai germi e alle droplet.

Materiali Polimerici naturali e di sintesi

Che cosa è un ‘Materiale’ e in particolare un ‘Materiale Strutturale’? In un certo senso, tutta la materia può essere considerata un materiale strutturale in quanto resiste ad almeno una forza, quella di gravità. Tuttavia, si parla di materiale strutturale quando la funzione di resistere alle sollecitazioni meccaniche, forze e momenti, gioca il ruolo primario. In questo senso, un materiale strutturale va a costituire una ‘Struttura Meccanica’ il cui scopo è quello di resistere agli sforzi applicati. E che dire dei ‘Materiali Polimerici’? Ovviamente si tratta di quei materiali costituiti da macromolecole, di origine naturale o di sintesi. Per i Biopolimeri la resistenza meccanica è la conseguenza di una lunga selezione operata dall’evoluzione biologica, per i polimeri di sintesi è il risultato dello sviluppo delle reazioni di polimerizzazione.

Il legno del tronco degli alberi è un biomateriale strutturale di grande interesse per le sue proprietà meccaniche; invece, le proprietà viscoelastiche della linfa possono essere di interesse reologico (la resistenza allo scorrimento dei fluidi). Metalli, ceramici e polimeri sono le tre classi fondamentali in cui sono classificati i materiali strutturali. Dunque, definiamo ‘materiale strutturale’ la materia di cui sono fatte le ‘strutture meccaniche’.

I biomateriali delle strutture biologiche sono generalmente compositi polimerici dalla morfologia elaborata. Un composito ha una morfologia eterogenea in cui ad esempio, in una matrice continua sono disperse fibre, a varie scale di grandezza, per aumentarne la resistenza. Polipeptidi e polisaccaridi sono i biopolimeri strutturali fondamentali. I polipeptidi sono distribuiti massimamente nel regno animale nelle ‘proteine strutturali’; i polisaccaridi massimamente nel regno vegetale nelle strutture di sostegno.

Tra le proteine strutturali ricordiamo la cheratina dei capelli, delle unghie, nonché delle piume degli uccelli. Il collagene della pelle e dei tendini; l'elastina (la 'gomma dei vertebrati' che assieme al collagene forma 'elastomeri tenacizzati') della pelle, delle arterie e dei polmoni. Al contrario, la chitina è il β -polisaccaride alla base dell'esoscheletro degli artropodi comprendendo insetti e crostacei. Il polisaccaride strutturale più diffuso nel regno vegetale è la cellulosa che rappresenta il polimero più abbondante sulla Terra (Fig. 1.1).

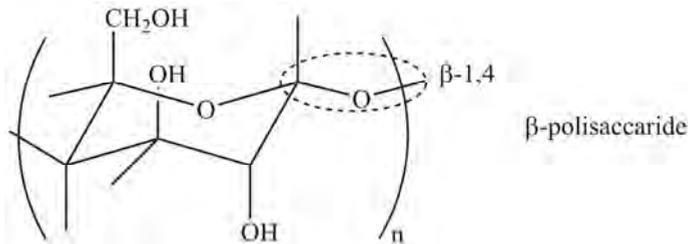


Figura 1.1.

Nel legno le fibre di cellulosa sono immerse in una matrice polimerica amorfa a base di lignina (un polifenolo che funge da legante) ed emicellulosa dalla struttura ramificata. Il legno, tra i più nobili biomateriali, utilizzato dall'uomo sia come materiale da costruzione che come fonte di energia dagli alberi della civiltà, è un composito polimerico dalla struttura cellulare altamente elaborata in fibre, lamine, fibrille, ... cristalliti, macromolecole (Fig. 1.2).

Polipeptidi e polisaccaridi formano la matrice extracellulare nei vertebrati: il tessuto connettivo. Le principali proteine in questione sono collagene ed elastina, interfacciate da proteoglicani (una macromolecola dallo scheletro proteico con catene laterali di polisaccaridi) e acido ialuronico (Fig. 1.3).

L'acido ialuronico è presente nell'umore vitreo, nel liquido sinoviale delle articolazioni, pelle (la cui carenza partecipa alla formazione delle rughe) conferendo a questi fluidi proprietà reologiche uniche.

Spesso i biomateriali negli organismi viventi sono associati a una componente (matrice) inorganica. È quanto avviene nelle ossa, nei denti, conchiglie, corallo... in cui le proteine sono associate all'idrossiapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), all'aragonite (carbonato di calcio, CaCO_3).

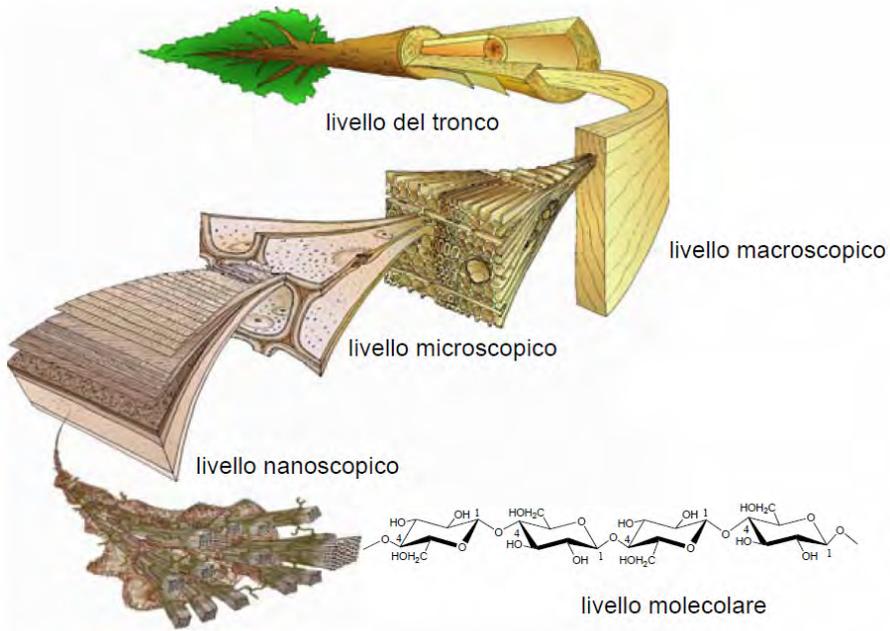


Figura 1.2.

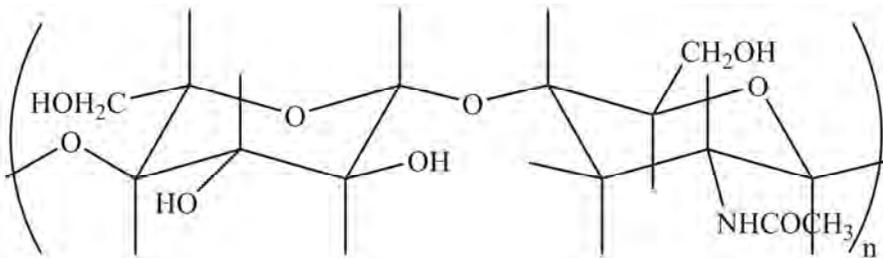


Figura 1.3.

Per quanto concerne i Materiali polimerici di sintesi, la bachelite fu il primo a essere completamente polimerizzato in laboratorio a partire da composti a basso peso molecolare, i monomeri. I materiali polimerici sono raggruppati in due grosse classi, i termoplastici e i termoindurenti. I termoplastici possono essere amorfi (come il polimetilmetacrilato) o semicristallini (come il polipropilene), la loro struttura molecolare può essere lineare o ramificata. I termoindurenti sono polimeri amorfi caratterizzati da una struttura molecolare reticolata. A loro

volta i termoindurenti si presentano come elastomeri o resine a seconda del grado di reticolazione, basso o alto rispettivamente.

La bachelite è una resina fenolica reticolata ottenuta dalla polimerizzazione per condensazione di fenolo e formaldeide (Fig 1.4).

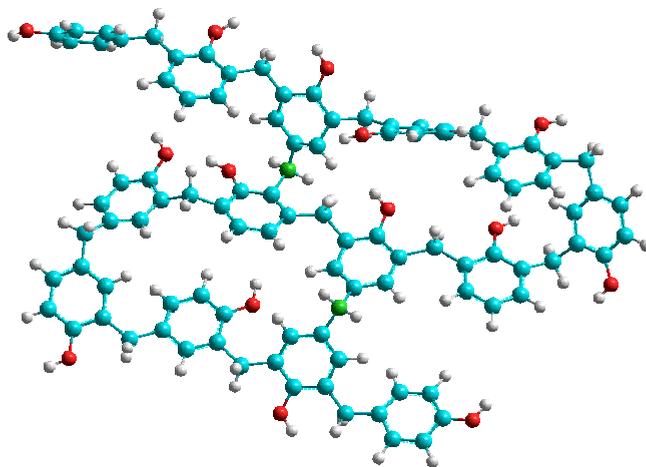
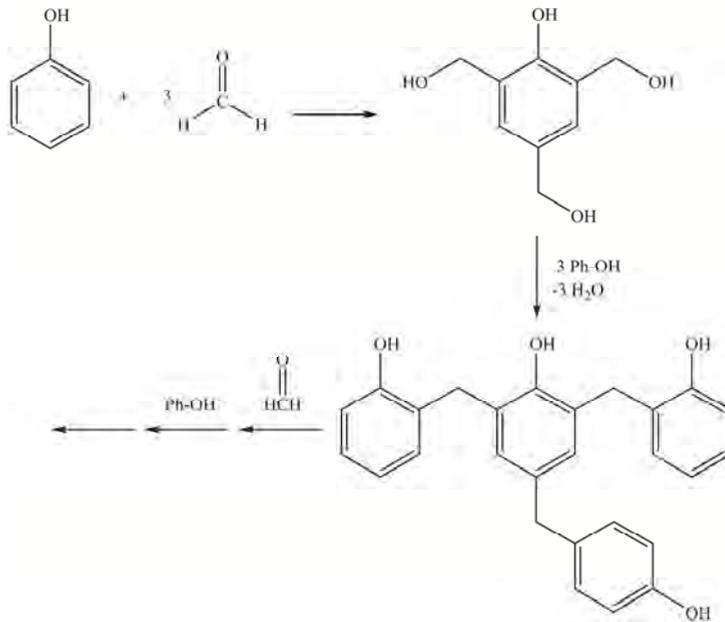


Figura 1.4.

Le sue qualità meccaniche sono modeste, bassa resistenza alla frattura (tenacità). Tuttavia, sin dall'inizio furono incrementate per aggiunta di un componente in fase eterogenea (filler) sotto forma di particelle (grafite, mica, farina fossile, ...) o fibre (di vetro, carbonio,...) preparando un materiale composito tenacizzato.

La bachelite fu sintetizzata da Leo Baekeland nel 1907. Baekeland, trasferitosi dal Belgio negli USA, si dedicò alla sintesi di un materiale completamente artificiale per sostituire la gommalacca necessaria alla nascente industria dell'elettricità. La lacca indiana è un biopolimero prodotto dalla *Kerria lacca*, una cocciniglia parassita degli alberi della foresta indo-tailandese. Il parassita succhia la linfa e secerne la lacca che utilizza per aderire alla corteccia. La gommalacca è un polimero termoplastico dalla composizione complessa non completamente caratterizzata (a base di terpeni e carboidrati, essenzialmente).

All'inizio del Novecento con lo sviluppo impetuoso dell'industria elettrica, i materiali dielettrici divennero molto richiesti e la disponibilità di gommalacca insufficiente. La bachelite risultò essere un ottimo isolante e si affermò in moltissime componenti elettrotecniche. Baekeland ideò uno specifico reattore (un'autoclave) per condurre con successo la policondensazione. Il "Bakelizer" operava ad alta temperatura e a pressione ridotta, distillando l'acqua di condensazione e spostando l'equilibrio verso il polimero.



Figura 1.5. Baekeland e il suo assistente durante il lavoro al bakelizer.

Gioielli, telefoni, penne stilografiche, radio, palle da biliardo, posacenere, macchine fotografiche, parti di automobili e infiniti altri oggetti d'uso comune furono preparati (Fig. 1.6).

La sua fragilità fu risolta realizzando il primo composito polimerico. La bakelite rappresentò lo sviluppo di resine semisintetiche come la celluloid e la galalite ottenute rispettivamente a partire dalla cellulosa e dalla caseina. A sua volta è stata seguita dalle resine melamminiche (la celebre fòrmica), ureiche, uretaniche... che hanno permesso l'ottenimento di compositi laminati (costituiti di molteplici strati sovrapposti) resistenti e tenaci di ampia diffusione (Fig. 1.7).



Figura 1.6. Il classico telefono in bachelite.

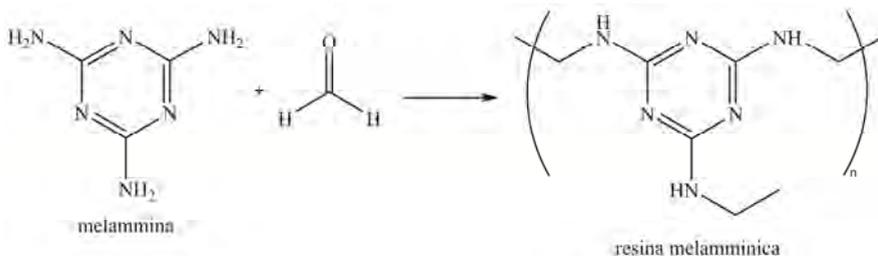


Figura 1.7.