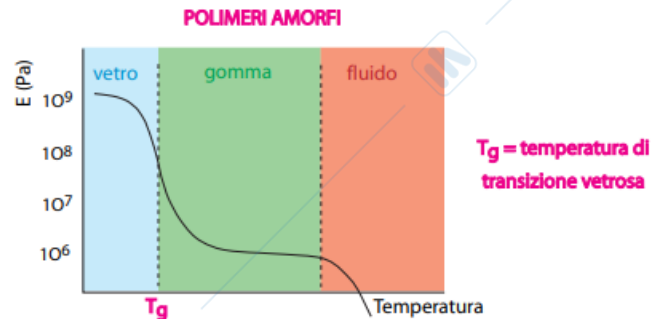


Polimeri amorfi

Da un punto di vista termico sono caratterizzati dalla **temperatura di transizione vetrosa T_g** :

A temperature inferiori il materiale è vetroso, a temperature più alte è *gommoso* e a temperature ancora più elevate ($t_g + 100^\circ\text{C}$) è *fluida*.



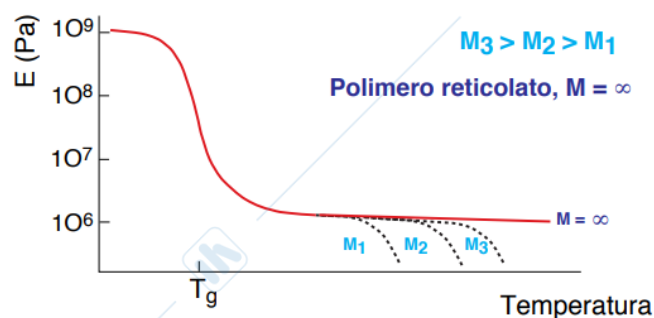
La **transizione non è termodinamica** ma cinetica e quindi non c'è nessun cambiamento nella disposizione degli atomi, **aumenta solo la mobilità delle catene**.

La variazione di mobilità causa una **diminuzione del modulo di elasticità** che, a $t_g + 100^\circ\text{C}$ arriva a non essere più definibile rigidità di materiale.



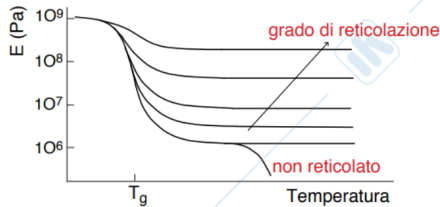
A seconda che T_g sia superiore o inferiore alla temperatura ambiente un materiale sarà gommoso o vetroso.

La **temperatura** alla quale un materiale diventa **fluida** è direttamente **proporzionale** alla lunghezza delle catene o **massa molecolare**.



M influisce sulla possibilità di **formazione e sul numero di agganciamenti tra le catene, entanglements**.

In un **polimero reticolato** M può essere considerata infinita e all'aumentare della temperatura il **modulo rimane costante** fino alla degradazione: **non raggiunge lo stato fluido**.



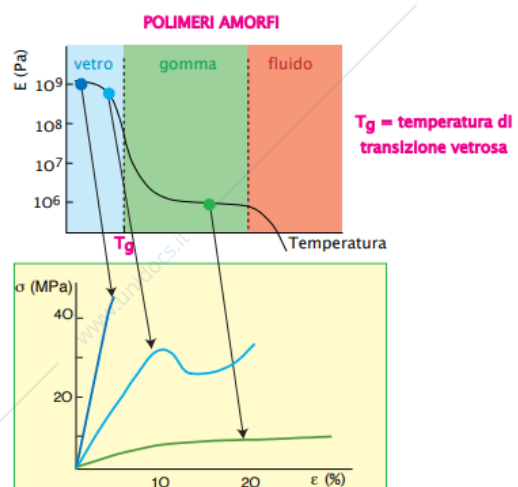
Il **grado di reticolazione** è correlato al numero dei legami e un suo aumento comporta un aumento del modulo a temperature superiori a T_g a causa della **diminuzione della possibilità di movimento**.

A temperature inferiori a T_g il modulo non è influenzato dalla reticolazione.

In questi polimeri T_g è sempre **superiore** alla **temperatura ambiente** e superata questa hanno modulo di circa 3 ordini inferiori (da 1 a 4 Mpa) caratteristici dei *materiali gommosi*.

Nei **polimeri amorfi**, che a 23° sono gommosi con modulo nell'ordine dei Mpa, si osservano i seguenti comportamenti a **seguito delle sollecitazioni**:

1. per $T \ll T_g$ (*vetroso*) il materiale è fragile e snerva per **crazing**, modulo e sforzo elevati, deformazione modesta.
2. per $T < T_g$ (*vetroso*) il materiale snerva per **scorrimento**, sforzo ridotto, maggiore deformazione, non fragile, più tenace.
3. per $T > T_g$ (*gommoso*) **non snervano** e si osservano modulo e deformazioni elevate con resistenza modesta.



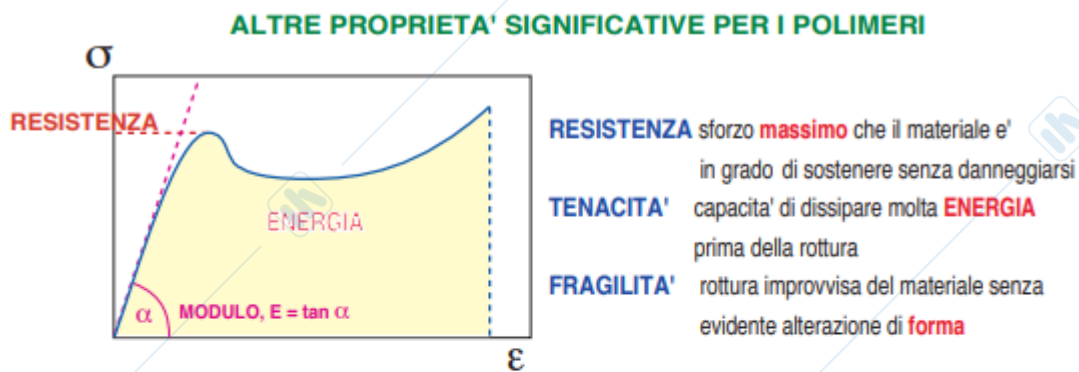


1 Rimosso carico prima di rottura recupera completamente la forma, 2 rimuovendo il carico recupera parzialmente la forma, 3 recupera totale solo nel caso di **polimero reticolato**.

Polimeri amorfi termoplastici devono essere utilizzati a $T < T_g$ limitandolo di 20° la temperatura di utilizzo sarà quindi **$T_a = T_g - 20^\circ\text{C}$** e inferiormente limitati dalla *temperatura di infrangimento*.

Essi possono essere utilizzati, per scopi non strutturali anche a $T > T_g$ limitati da **$T_b = T_g + 20^\circ\text{C}$** e superiormente dalla temperatura di fusione.

Polimeri amorfi reticolati possono essere utilizzati allo stato gommoso anche per scopi strutturali sempre limitati da **$T_b = T_g + 20^\circ\text{C}$** e superiormente dalla temperatura di degradazione.



SENSIBILITA' AI RAGGI ULTRAVIOLETTI

L'esposizione prolungata ai raggi solari puo' provocare reazioni chimiche che alterano l'aspetto (ingiallimento) e le proprieta' meccaniche.

SENSIBILITA' AI SOLVENTI

Alcuni solventi sono in grado di penetrare all'interno del materiale e/o di provocare una significativa diminuzione della resistenza meccanica

INVECCHIAMENTO

Effetto di diminuzione della tenacita' con il trascorrere del tempo.

Elastomeri

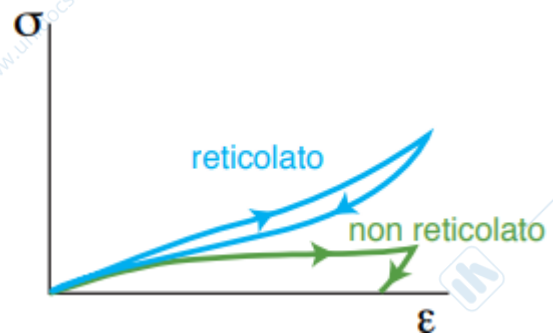
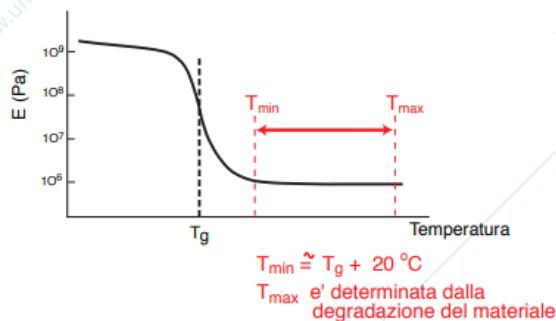
Le **gomme o elastomeri** sono polimeri amorfi (o copolimeri a blocchi) con **T_g inferiore a T_{amb}** e di conseguenza con **E nell'ordine dei MPa**.

Sono caratterizzati dal **recupero totale** e istantaneo della deformazione, questo tipo di comportamento può essere ottenuto da due tipi di struttura chimica

- *polimeri amorfi* reticolati chimicamente, **elastomeri**
- *copolimeri a blocchi* con reticolazione fisica, **elastomeri termoplastici**



I **polimeri amorfi** reticolati chimicamente hanno una temperatura di applicazione compresa tra **T_g** inferiormente e superiormente dalla **degradazione fisica**.



Per **reticolazione chimica** si intende la formazione di **legami covalenti** tra le diverse catene che comporta un passaggio da catene singole legate da legami deboli a catene indistinguibili in quanto legate tra di loro da **forti legami**.

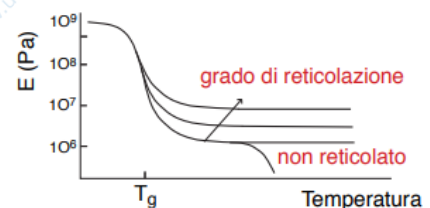
catene non reticolate



catene reticolate poco



aumenta il grado di reticolazione

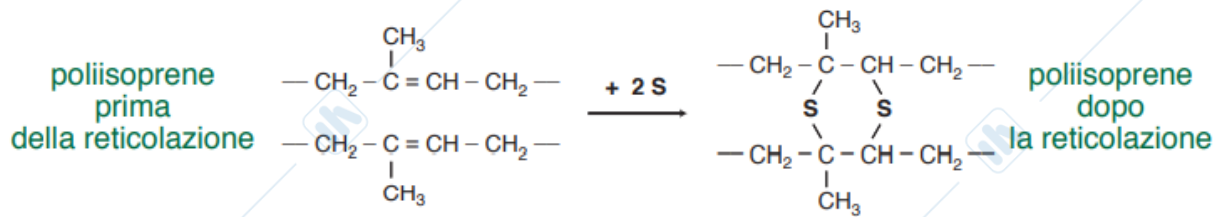


La reticolazione **impedisce il flusso plastico** eliminando la zona a comportamento fluido.

All'aumentare del grado di reticolazione otteniamo quindi un aumento del modulo.

Uno dei più comuni metodi di reticolazione è la **vulcanizzazione** delle gomme che viene utilizzato sui polimeri *'insaturi'* e che contengono **doppi legami sulla catena**.

La vulcanizzazione comporta il **riscaldamento** del polimero in presenza di **zolfo** che comporta la rottura dei legami e la **formazione di ponti di zolfo** tra due catene.



La principale differenza tra elastomeri è data dai seguenti **comportamenti meccanici**:

- **Resistenza alla lacerazione**, misurata dal livello di carico necessario alla propagazione di un taglio fatto in un provino in cui i bracci vengono tirati da direzioni opposte
- **Resistenza all'abrasione**, misurata dalla variazione di peso a seguito dell'asportazione di materiale mediante lo strofinamento con un corpo più duro