

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE TERMICA DEI MATERIALI POLIMERICI

Carlo Santulli

Università di Roma – La Sapienza

SOMMARIO

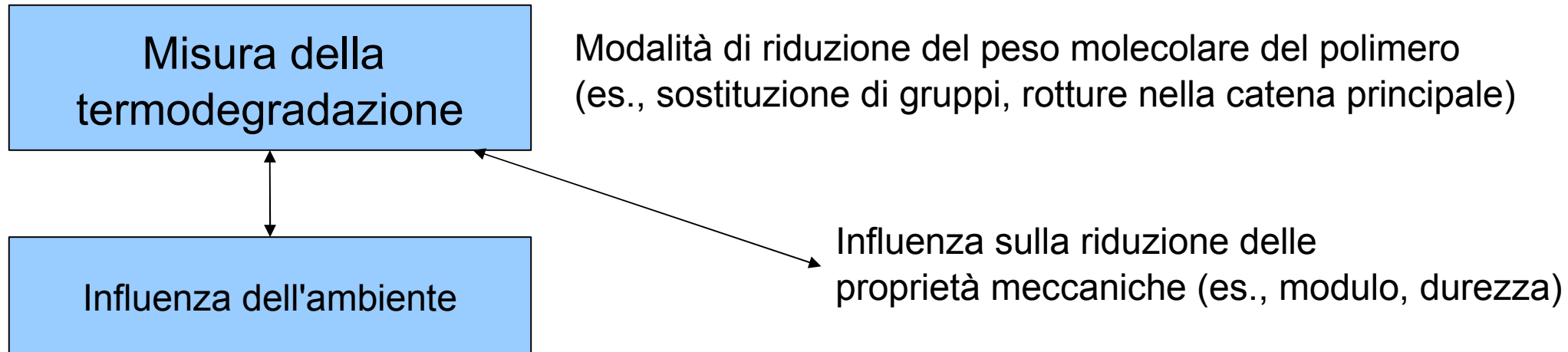
Obiettivi dell'analisi termica

Viscoelasticità e transizione vetrosa/gommosa

Tecniche di analisi e loro descrizione

Alcune applicazioni

SIGNIFICATO DELL'ANALISI TERMICA SUI POLIMERI



L'analisi termica determina l'effetto della temperatura sulla manifestazione delle caratteristiche intrinseche del polimero (viscoelasticità, percentuale di cristallinità).

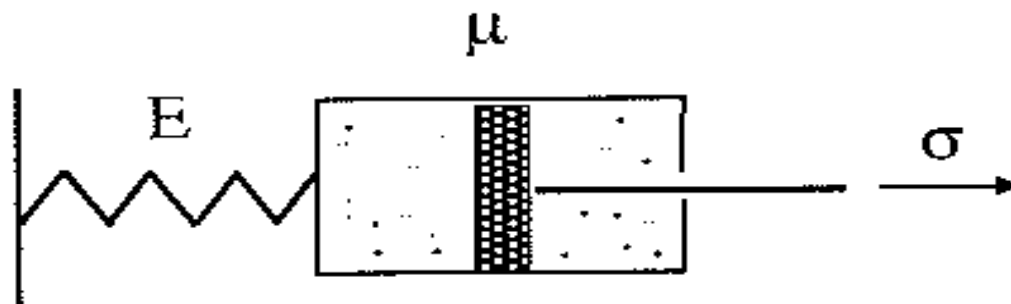
Consente di determinare degli intervalli di temperatura relativi al loro utilizzo, al loro rammollimento ed alla loro progressiva pirolisi in funzione delle modificazioni di composizione apportate al polimero (p.es. aggiunta reticolanti, plasticizzanti, cariche minerali, fibre di rinforzo).

Le tipiche situazioni di un'analisi termica possono consistere nella modificazione di un fattore specifico del materiale polimerico (es. contenuto di fibre) a temperatura costante oppure in una scansione di temperatura in un adatto intervallo.

LA NON TOTALE CRISTALLINITA' DEI POLIMERI PORTA ALLA...

Dipendenza delle proprietà del materiale dal tempo (velocità di raffreddamento, velocità di applicazione del carico):
VISCOELASTICITA'.

Una conseguenza è lo scorrimento (creep) anche a freddo, che è un'importante causa di degradazione.



La viscoelasticità è espressa dal modello di Maxwell, per cui si ha una molla (comportamento elastico, dipendente solo dalla costante della molla, quindi dal materiale) in serie con un ammortizzatore, il cui comportamento dipende anche dal tempo.

In pratica, l'ammortizzatore rappresenta le “perdite” rispetto al comportamento puramente elastico.

MATERIALI VISCOELASTICI

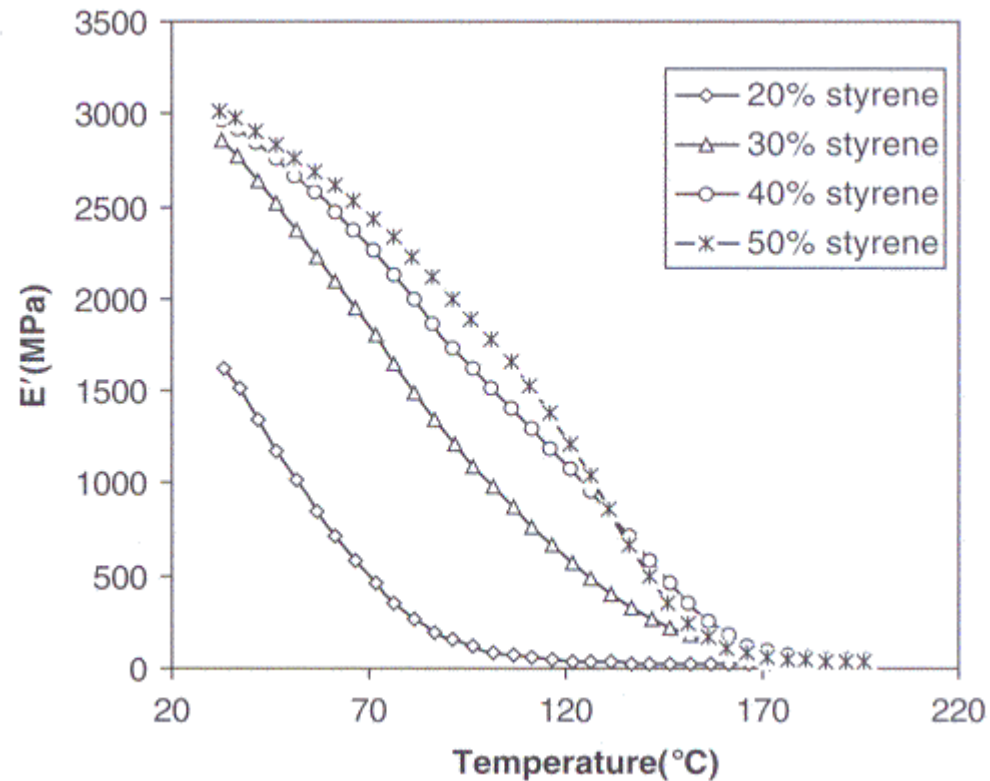
In un materiale viscoelastico il modulo longitudinale o trasversale è un modulo complesso, p.es. $G(\omega) = G_1(\omega) + i G_2(\omega)$ che può essere ottenuto risolvendo l'equazione differenziale del moto di un sistema oscillante.

G_1 è anche riferito come **"funzione memoria" (storage modulus)**, in quanto è la parte elastica del modulo e i materiali immagazzinano energia durante la deformazione e la rilasciano durante lo scarico, con delle perdite che sono espresse dal modulo di sfasamento G_2 (loss modulus).

La tangente dell'angolo formato dalla curva sforzo-deformazione è detta, a somiglianza di come anche in Elettrotecnica sono espresse le perdite, da $\tan \delta = G_2/G_1$

CURVA FUNZIONE MEMORIA VS. CONTENUTO DI STABILIZZANTE

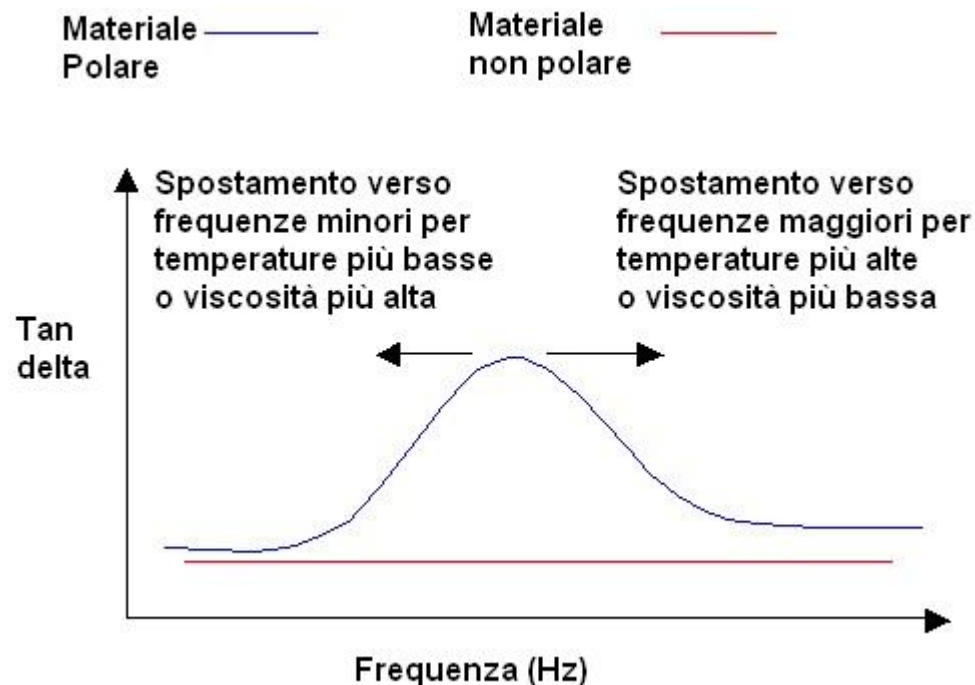
(olio di ricino: castor bean)



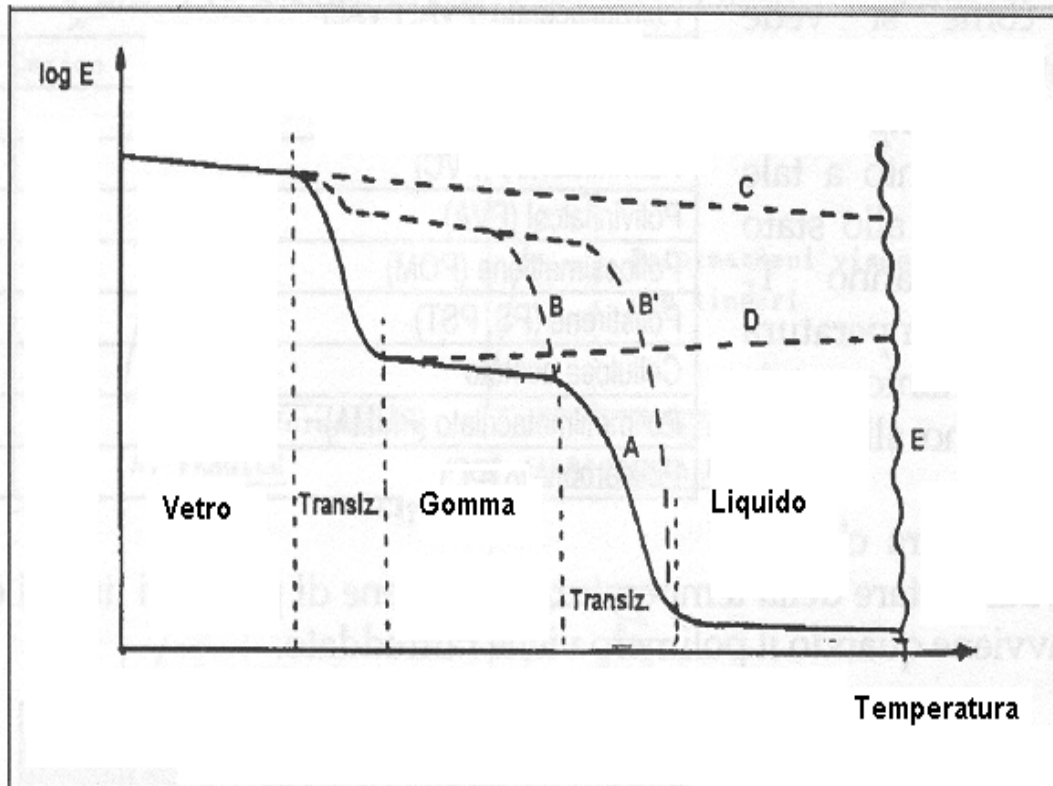
L'aumento del modulo elastico con l'aumento della quantità di plastificante può anche estendere l'intervallo di temperatura di utilizzo (qui sulle plastiche epossidizzate biodegradabili)

TAN DELTA E FREQUENZA DI CARICO NEI POLIMERI POLARI

Nel caso dei polimeri polari (es. PVC) c'è un effetto di variazione del tan delta con la frequenza di applicazione del carico per la formazione di legami idrogeno e strutture pieghettate, che invece non c'è nel caso di polimeri non polari (es. PE) tendenzialmente disposti a catena. La variazione del tan delta con la frequenza è ancora più evidente in strutture polimeriche naturali (proteiche, cellulosiche), dove i legami idrogeno sono fortemente presenti.



UN'ALTRA CONSEGUENZA E' LA PRESENZA DI DUE STATI: VETROSO E GOMMOSO



Andamento del modulo elastico con la temperatura

A Polimero lineare amorfo

B e B' Polimeri semicristallini

C Polimeri altamente reticolati

D Polimeri debolmente reticolati (gomma vulcanizzata)

E Limite di stabilit  termica

Nei solidi non cristallini si hanno due valori del modulo elastico, uno allo stato vetroso ed uno allo stato gommoso.

Un vetro   un materiale che non ha un ordine atomico o molecolare a lungo raggio (liquido sottoraffreddato) ed   al di sotto della temperatura alla quale si pu  avere una risistemazione dei suoi atomi o molecole.

Un materiale gommoso   un solido non cristallino i cui atomi o molecole possono risistemarsi (movimento delle catene).

FATTORI CHE INFLUENZANO LA T_g

- Percentuale di cristallinità del polimero
 - Velocità di raffreddamento
- Lunghezza e ordine delle catene molecolari

Durante il raffreddamento dallo stato liquido allo stato solido, si formano, a differenza che nei solidi cristallini, multipli picchi di cristallizzazione a diverse temperature (si parla di “cristallizzazione a freddo” nel senso che è una cristallizzazione che si verifica ben al di sotto della temperatura di solidificazione)

In pratica, le possibilità per misurare la temperatura di transizione vetrosa sono o la misurazione di una dilatazione differenziale (aumento di coefficiente dilatometrico passando da vetroso a gommoso) oppure un'entalpia (calore della reazione di trasformazione)

TECNICHE D'ANALISI TERMICA SUI POLIMERI

Calorimetria differenziale
a scansione
(DSC, DTA)

Processi chimici e fisici collegati ad effetti termici

Termogravimetria
(TGA)

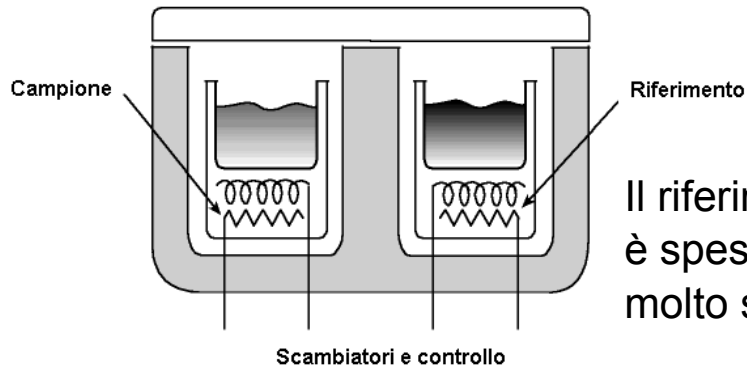
Processi di evaporazione, decomposizione,
interazione con l'atmosfera

Analisi termomeccanica
(TMA)
Dilatometria (DIL)
Analisi dielettrica (DEA)

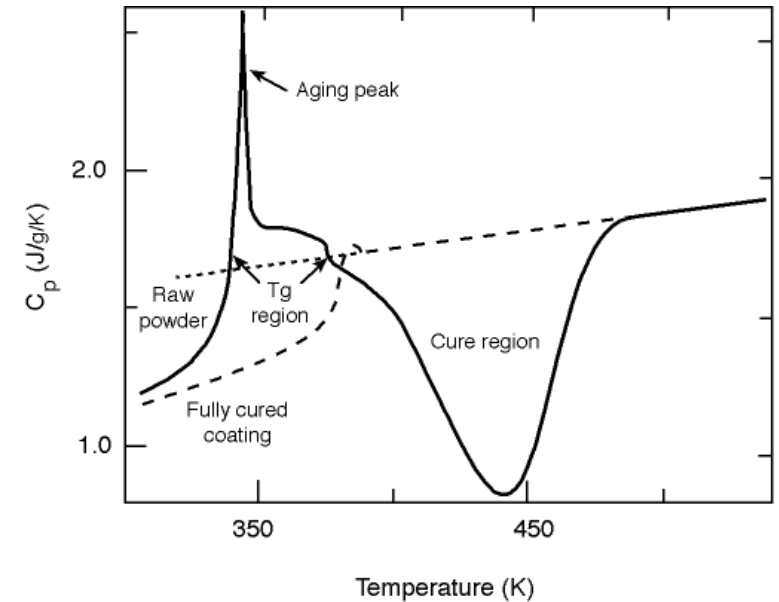
Effetti viscoelastici, di transizione, di modificazione
geometrica, di redistribuzione di polarità

Analisi gassose evolute (es. GC/MS)

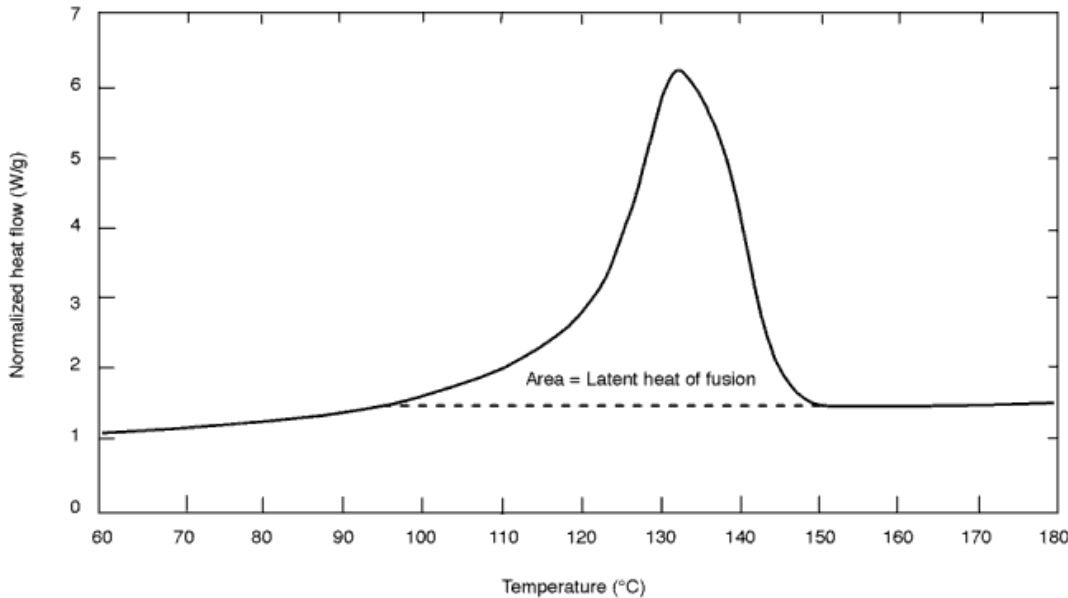
CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)



Il riferimento per la calibrazione è spesso un metallo molto stabile (p.es. indio)



epoxy powder coating (—) fully cured product (---)



La presenza di picchi corrispondenti a differenze di entalpia permette di rilevare il non completamento della polimerizzazione (utile, p.es., nel caso degli adesivi strutturali a valutare la loro funzionalità)

Nel caso della DTA, conservando il principio del confronto tra campione e riferimento, entrambi sono soggetti allo stesso ciclaggio termico

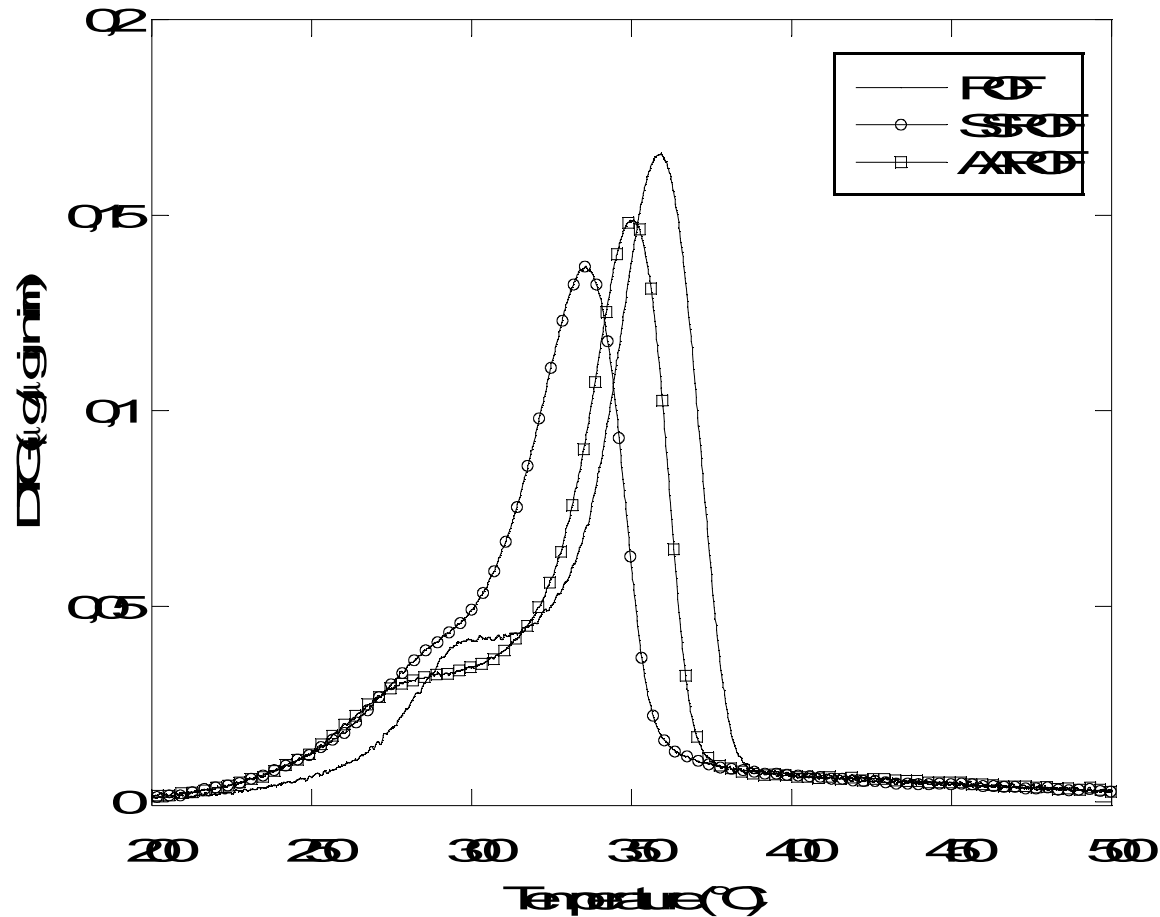
TERMOGRAVIMETRIA (TGA-DTG)

La termogravimetria (TGA) consente la continua misura di massa del campione attraverso una bilancia analitica fino alla sua completa degradazione. La DTG è la curva derivata della TGA, che consente di misurare gli intervalli di temperatura dove si verifica la maggiore riduzione di peso.

Le caratteristiche più significative della bilancia termogravimetrica sono, oltre alla precisione, la costanza del peso durante le vibrazioni e l'accoppiamento con un sistema ambientale che fornisce una velocità di riscaldamento controllabile.

Le attribuzioni date ai diversi componenti che causano i picchi di caduta di peso durante la curva DTG possono essere verificate, p.es., tramite diffrazione raggi X.

ESEMPIO DI APPLICAZIONE DTG



Fibre di okra non trattate (R) oppure trattate con acido acetico (AA) o solfato di sodio (SS). Si può notare come entrambi i trattamenti fanno degradare le fibre a temperatura un po' più bassa e tuttavia il primo picco, connesso con l'emicellulosa, sia più graduale nel caso dell'acido acetico, che ha un effetto di asportazione del materiale più lento.

MISURA DEL MODULO COMPLESSO CON L'ANALISI MECCANICA DINAMICA (DMA)

Per misurare il modulo complesso di un polimero, è possibile testare una barra di polimero connessa ad un grande disco inerziale, controbilanciato, in modo tale che il provino non sia né in compressione uniassiale né in tensione uniassiale. Poi il sistema viene messo in oscillazione ad una frequenza ω e, assumendo che gli attriti siano nulli, il sistema oscillerà indefinitamente, se il materiale è elastico. Tuttavia, se il materiale è viscoelastico, ci sarà un certo smorzamento, cosicché l'ampiezza delle oscillazioni sarà gradatamente decrescente. Questo può essere espresso dall'equazione del moto del sistema oscillante:

$$I\ddot{\Theta} + T = 0 \quad [1]$$

dove Θ è l'angolo di torsione e T è la coppia torcente, data da:

$$T = \frac{G\pi a^4}{2l}\Theta \quad [2]$$

dove G è il modulo di taglio del materiale, a ed l sono rispettivamente il raggio e la lunghezza del provino.

Sostituendo [2] in [1], si può scrivere:

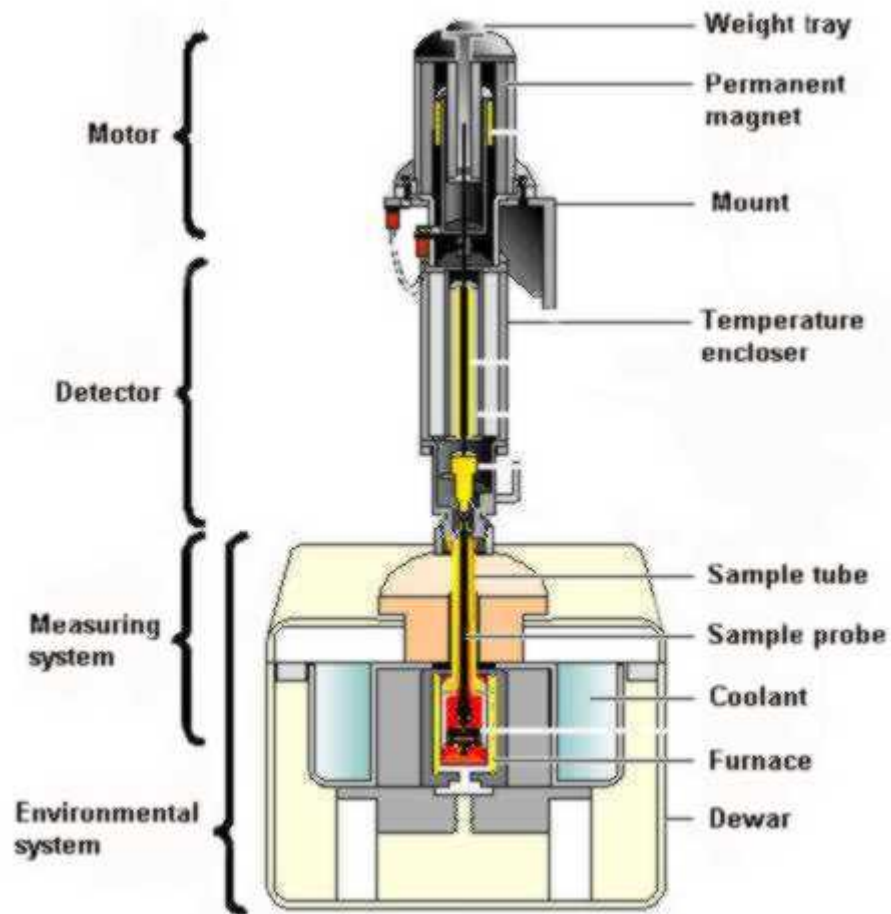
$$I\ddot{\Theta} + \frac{G\pi a^4}{2l}\Theta = 0 \quad [3]$$

Per un materiale viscoelastico anche il modulo di taglio è un modulo complesso, $G^* = G_1 + iG_2$ che si può ottenere risolvendo l'equazione differenziale [3] che ha soluzione

$$\Theta = \Theta_0 e^{-\lambda t} e^{i\omega t} \quad [4]$$

Uguagliando le parti reali ed immaginarie, si ottiene $G_1 = \frac{2II}{\pi a^4}(\omega^2 - \lambda^2)$ and $G_2 = \frac{2II}{\pi a^4} 2\omega\lambda$

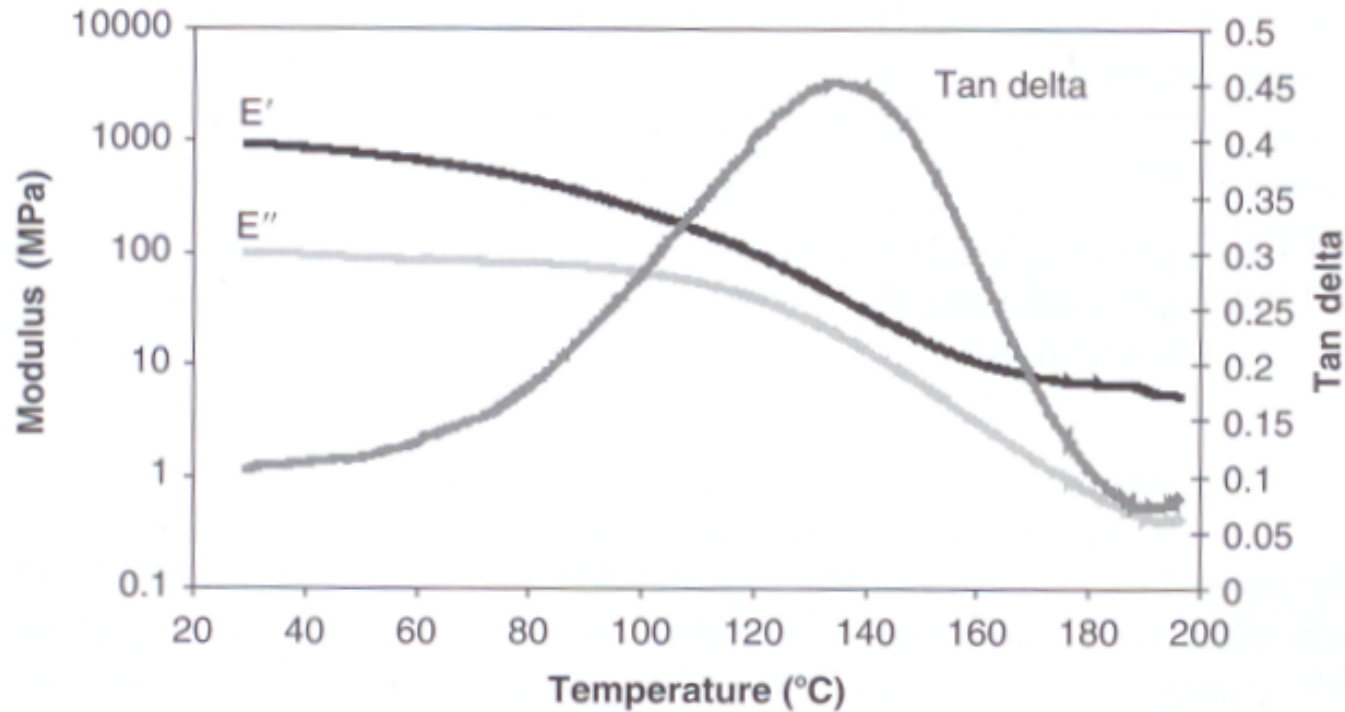
SISTEMA DI ANALISI MECCANICO-DINAMICA



Un sistema DMA è costituito, oltre che da un motore lineare, da una parte rotante che applica lo sforzo, un misuratore di spostamento (accelerometro o LVDT) ed una camera ambientale allo scopo di effettuare scansioni di temperatura o misurazioni isoterme.

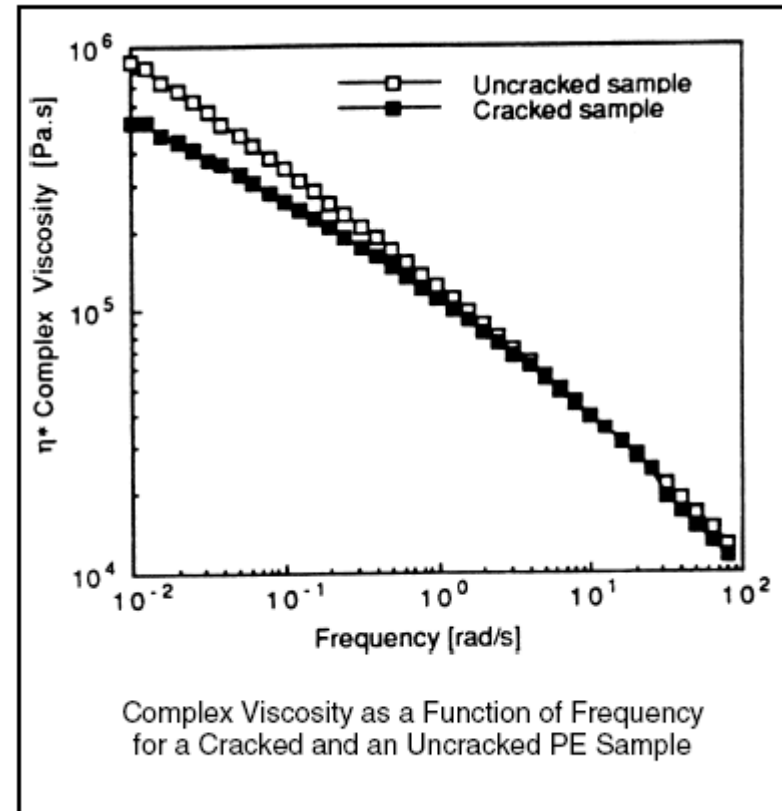
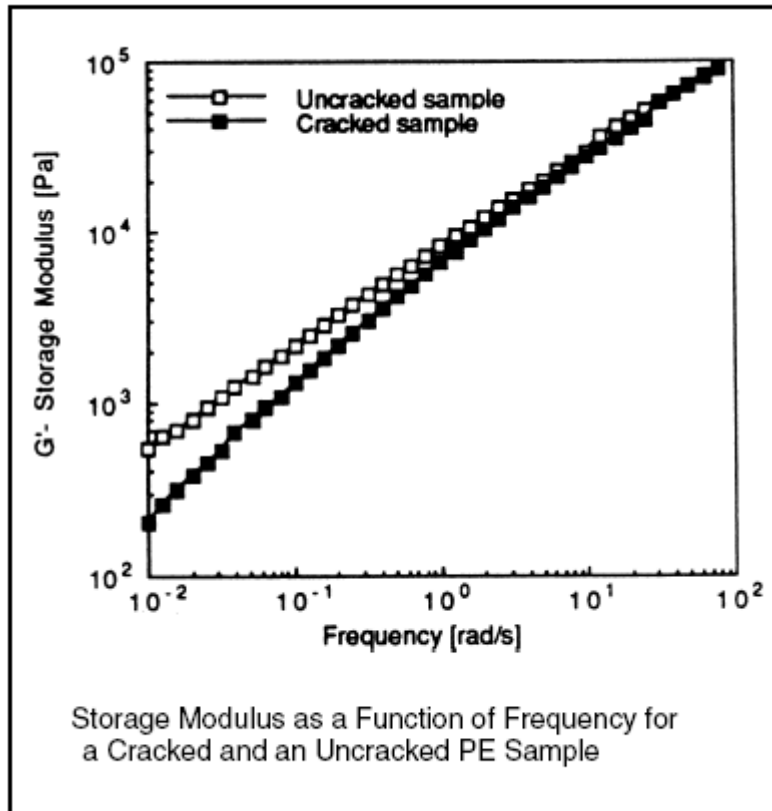
Un sistema DMA può essere spesso accoppiato ad un sistema di analisi dielettrica (DEA), che dà una corrente elettrica sinusoidale, allo scopo di misurare la distribuzione relativa della polarizzazione nel polimero (che dà un'idea del grado di modificazione strutturale raggiunto ad una certa temperatura e quindi, p.es. del tempo di gelazione)

ANDAMENTI FUNZIONE MEMORIA E PERDITE



Il livello di picco delle perdite con la temperatura, indicate con tan delta, rappresenta un limite di utilizzo più restrittivo della temperatura di rammollimento

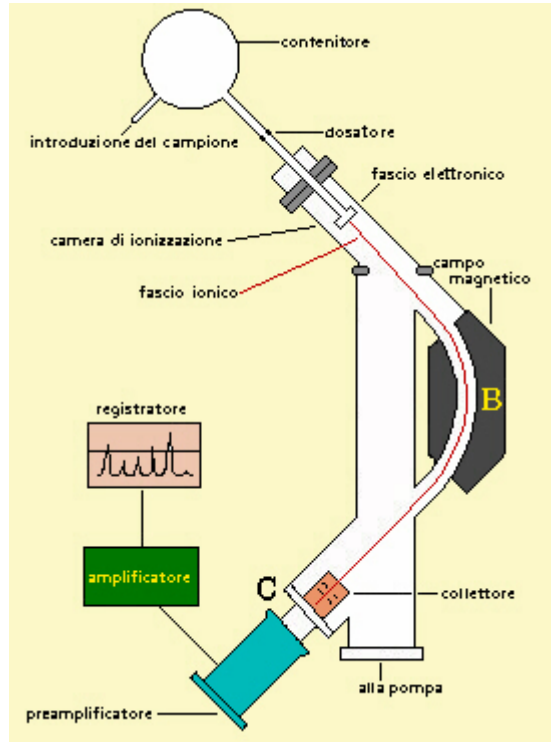
MODULO COMPLESSO E VISCOSITA' COMPLESSA (misura in modulazione di frequenza)



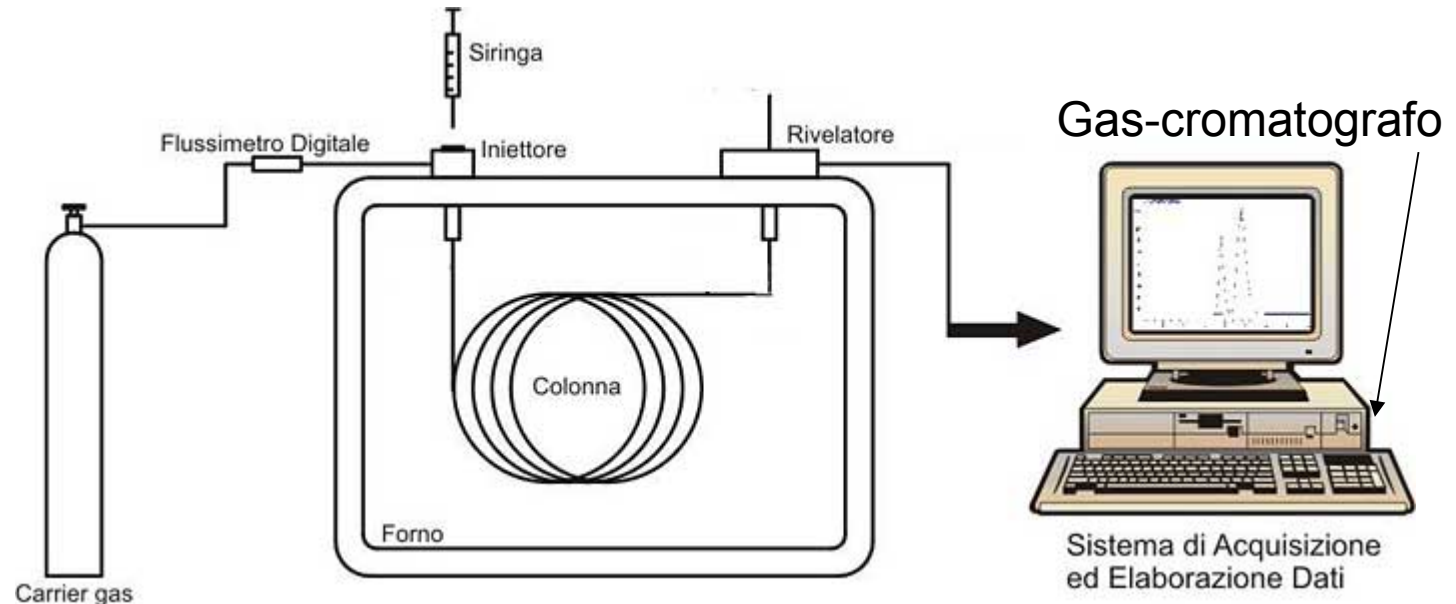
La viscosità si misura applicando una forza costante di taglio τ sul provino e misurando la deformazione nel tempo dy/dt durante la prova dalla definizione $\eta = \tau \frac{dy}{dt}$.

Notare che la deformazione nel tempo, o strain rate, è nulla in materiali elastici. Ne consegue che le proprietà statiche del materiale non dipendono dalla velocità di applicazione del carico.

TECNICHE DI ANALISI DELLA PIROLISI: GASCROMATOGRAFIA-SPETTROMETRIA DI MASSA



Nello spettrometro di massa la traiettoria percorsa fino all'emissione del segnale dipende dal peso molecolare

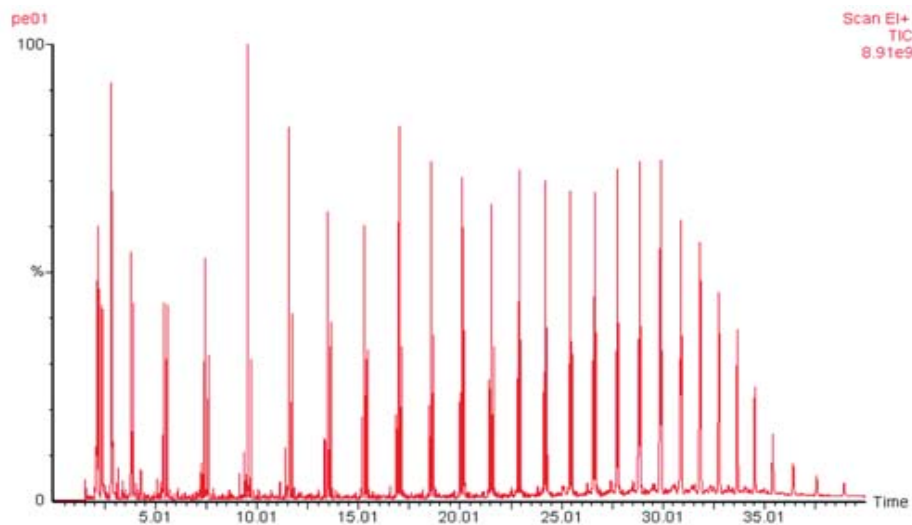


La spettrometria di massa separa una miscela di ioni tra loro in funzione del loro rapporto massa/carica generalmente tramite campi magnetici statici o oscillanti

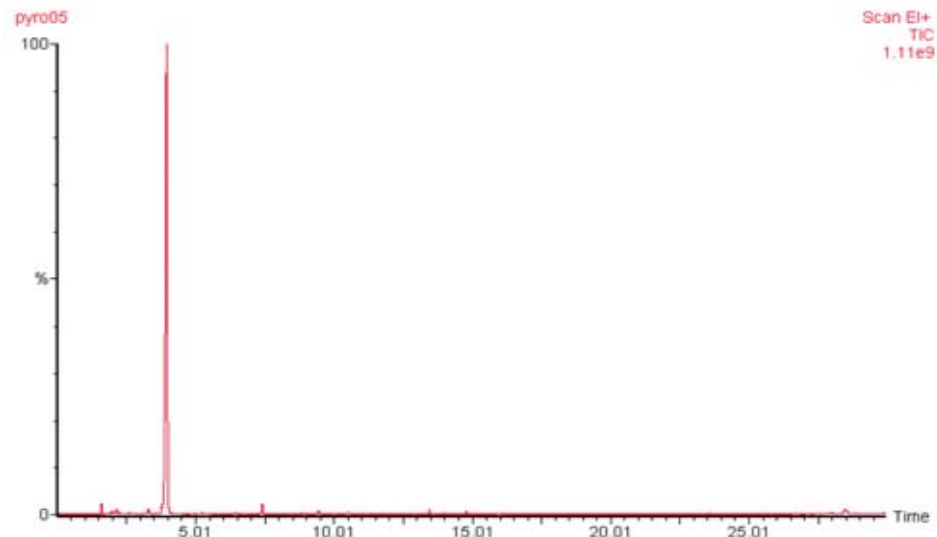
In particolare, nella gas-cromatografia, il campione gassoso, posto in testa alla colonna e sottoposto al flusso costante del gas di trasporto (carrier gas), viene separato nelle sue componenti in funzione di quanto queste siano affini (di solito per polarità) alla fase stazionaria.

Si varia la temperatura della colonna secondo un gradiente programmato oppure la si tiene costante (analisi isoterma) per migliorare la separazione del gas.

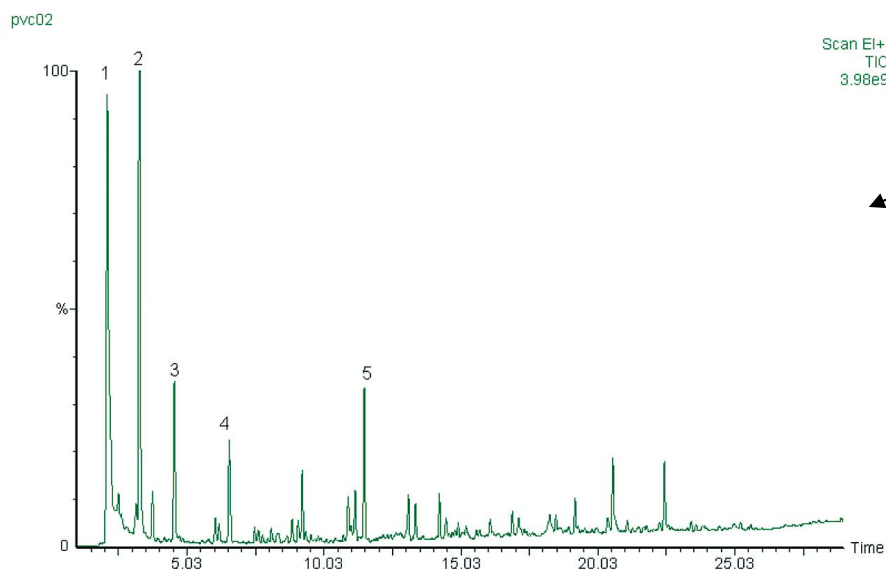
ANALISI DELLA PIROLISI CON GC-MS



Scissione casuale del polietilene
(divisione in oligomeri)



Depolimerizzazione (riduzione al monomero)
del polimetilmetacrilato



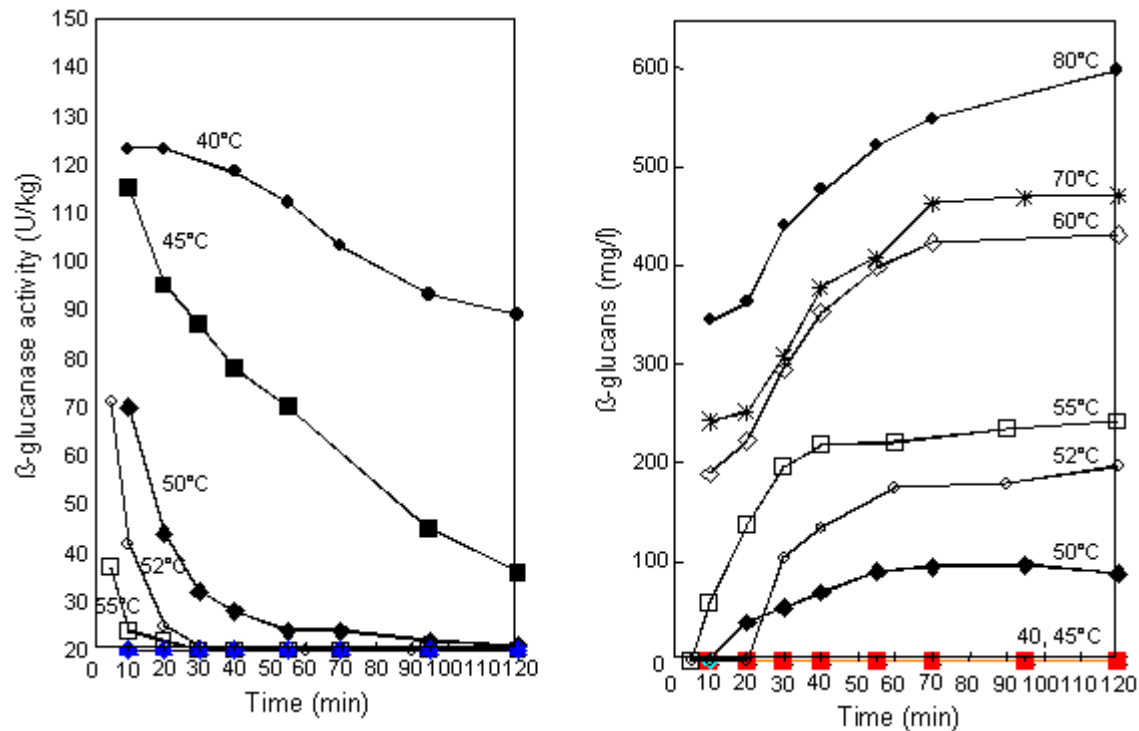
Eliminazione dei gruppi laterali
nel PVC (diversi picchi):

- 1: Acido cloridrico
- 2: Benzene
- 3: Toluene
- 4: Xilene
- 5: Naftalene

(le emissioni sono dovute ai plastificanti,
normalmente ftalati)

CURVE STABILITA' TERMICA

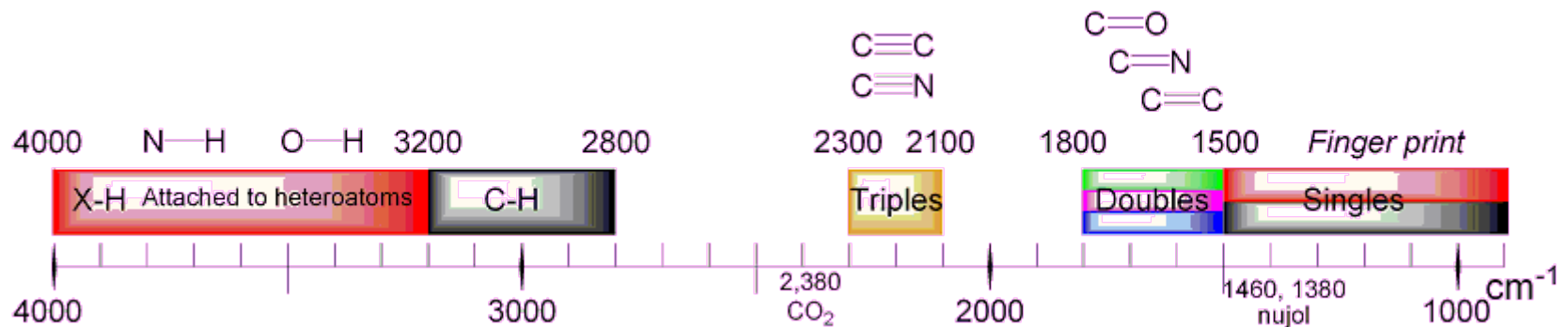
(sviluppo sostanze volatili e/o depolimerizzanti)



La presenza di beta-glucani è per esempio un indizio di degradazione termica per termoplastiche a base di amido

SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN FREQUENZA (FTIR)

Nell'ambito della polimerizzazione l'analisi di Fourier dello spettro di trasmissione nell'infrarosso consente di individuare anche i meccanismi di reazione che portano ad una certa cinetica, consentendo un'analisi statistica del polimero, mentre la DSC offre soltanto l'evoluzione di alcuni parametri collegati con la polimerizzazione, sotto forma di entalpie di reazione.



Si effettua FTIR in riflessione (su supporto riflettente) od in trasmissione (inglobando il materiale in altro materiale trasparente, di solito KBr)

PUNTI SIGNIFICATIVI

- L'analisi termica fa parte di un sistema di tecniche per la misura della degradazione dei polimeri che comprendono anche analisi di stabilità meccanica e dielettrica, e di rilevazione statistica della struttura
- Tali tecniche di analisi tendono a separare artificialmente ed al fine di valutarne gli effetti, la termodegradazione dagli altri tipi di alterazione delle proprietà del polimero (es., fotodegradazione, degradazione chimica, biodegradazione)
- Le misure di termodegradazione ottenute con analisi termiche e termomeccaniche consentono di stabilire limiti e caratteristiche di utilizzo dei materiali polimerici in funzione dei componenti impiegati ed anche predirne con una certa accuratezza la durata di vita