

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto
a.a. 2022-23
Anno I – Semestre I

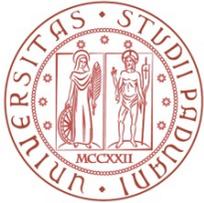


Tecnologia dei materiali polimerici

Lezione 6

Prof. **Lisa Biassetto**

E-mail: lisa.biassetto@unipd.it



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto
a.a. 2022-23
Anno I – Semestre I



- ❖ Processi industriali di polimerizzazione
- ❖ Grado di polimerizzazione
- ❖ Peso Molecolare

PROCESSI INDUSTRIALI DI POLIMERIZZAZIONE

- 1) In massa
 - 2) In soluzione
 - 3) In sospensione
 - 4) In emulsione
-]} → POLIMERIZZAZIONE ^{in fase} OMOGENEA
-]} → POLIMERIZZAZIONE in FASE ETEROGENEA



Premessa: Soluzioni, sospensioni ed emulsioni

Soluzioni

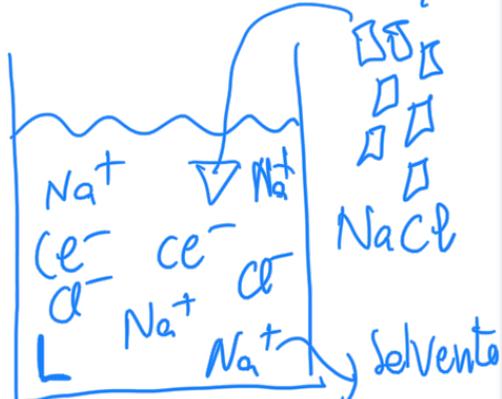
Solvente + Soluto

ORGANICI ETOH/IPA

INORGANICI H₂O

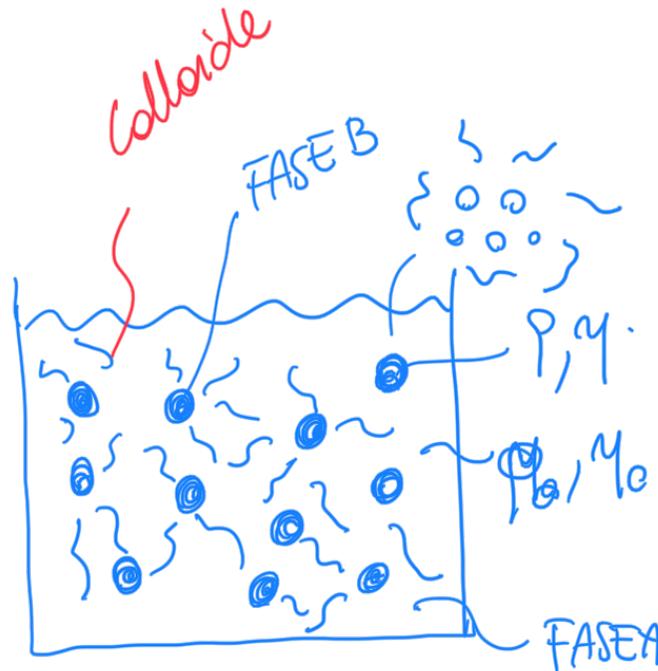
-OH (Alcolari)

Na-OH (Alcalari) *solide*



Sospensioni o colloidi

Fase liquida A
+ fase solida o liquida B
+ colloidi

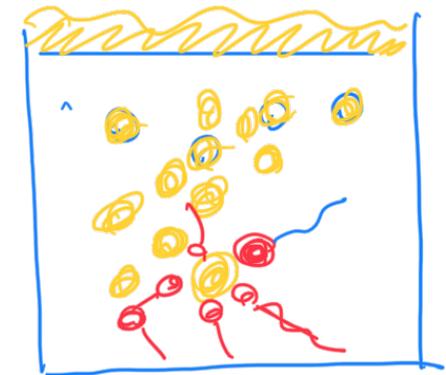


Emulsioni

Fase liquida A + Fase liquida B
+ surfattante

$\rho_A \neq \rho_B$, $\mu_A \neq \mu_B$
↳ DENSITA' ↳ VISCOSITA'
[g/cm³] [Pa·s]

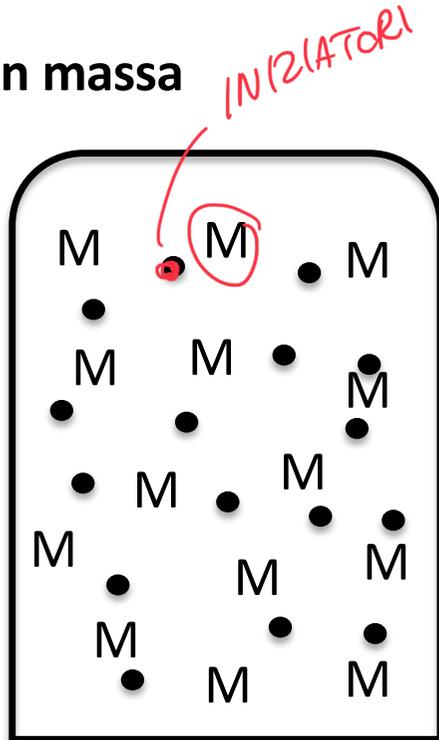
$\rho_B < \rho_A$ - $\mu_B > \mu_A$



IDROFILICA
IDROFOBICA

PROCESSI INDUSTRIALI DI POLIMERIZZAZIONE: TERMOPLASTICI

1) In massa



Vantaggi

- ❖ Elevata purezza
- ❖ Elevato grado di polimerizzazione e peso molecolare
- ❖ Assenza di residui (processo pulito)

Svantaggi

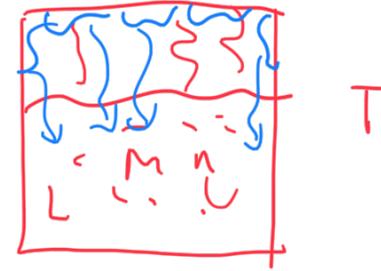
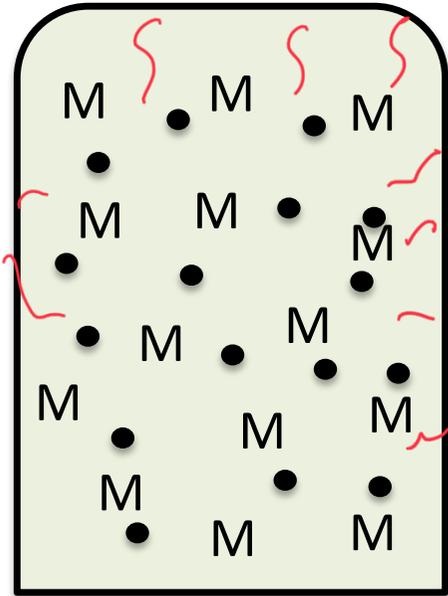
- ❖ Difficile controllo della T e smaltimento del calore
- ❖ Aumento della viscosità, difficile rimozione dei sottoprodotti
- ❖ La cinetica di reazione non è costante



Adatto a Reazioni a stadio

Esempi di polimeri prodotti in questo modo: PS, PMMA Nylon 6, PET e PC.

2) In soluzione



Vantaggi

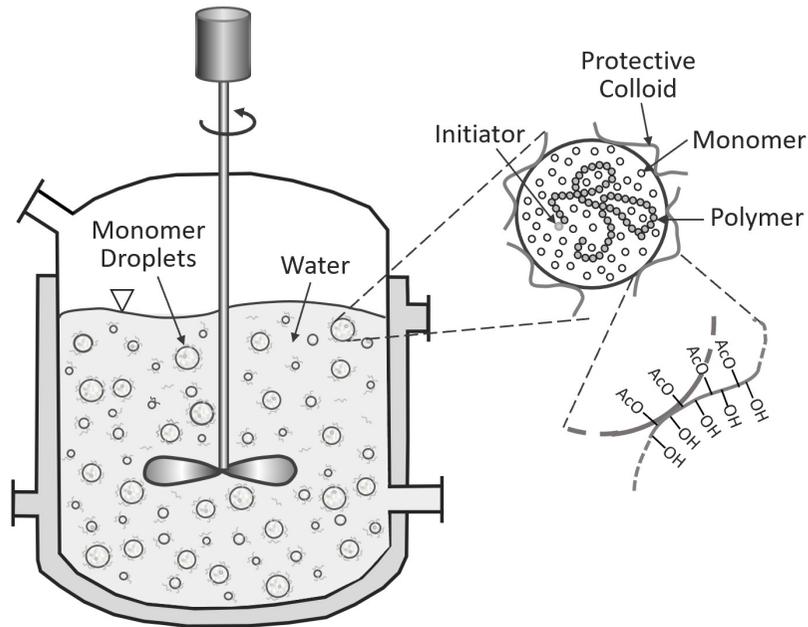
- ❖ Posso controllare il peso molecolare attraverso l'aggiunta di monomero e iniziatore
- ❖ Il calore di reazione può essere controllato attraverso evaporazione e condensazione

Svantaggi

- ❖ Il solvente può favorire la terminazione della reazione per trasferimento di catena, causando una riduzione del peso molecolare
↳ INTERMEDIARIA
- ❖ La reazione procede lentamente
- ❖ Difficile rimozione del solvente

Utile per rivestimenti a base di solventi e adesivi, oltre che per ricerca

3) In sospensione



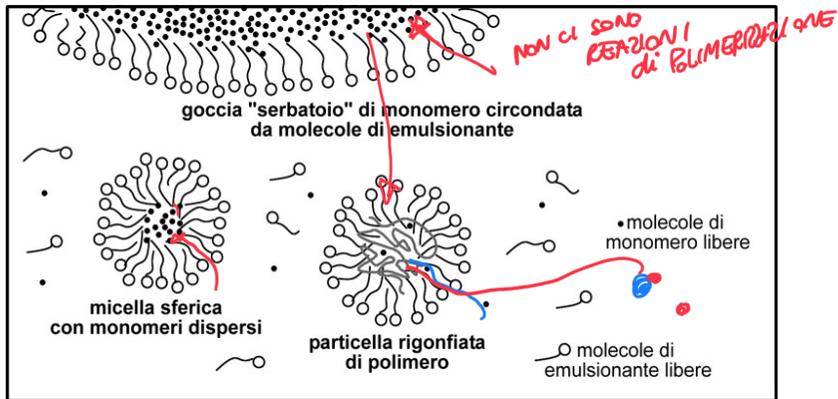
Vantaggi

- ❖ Il polimero può essere facilmente separato dalla fase liquida
- ❖ Si ottengono sfere di polimero

Svantaggi

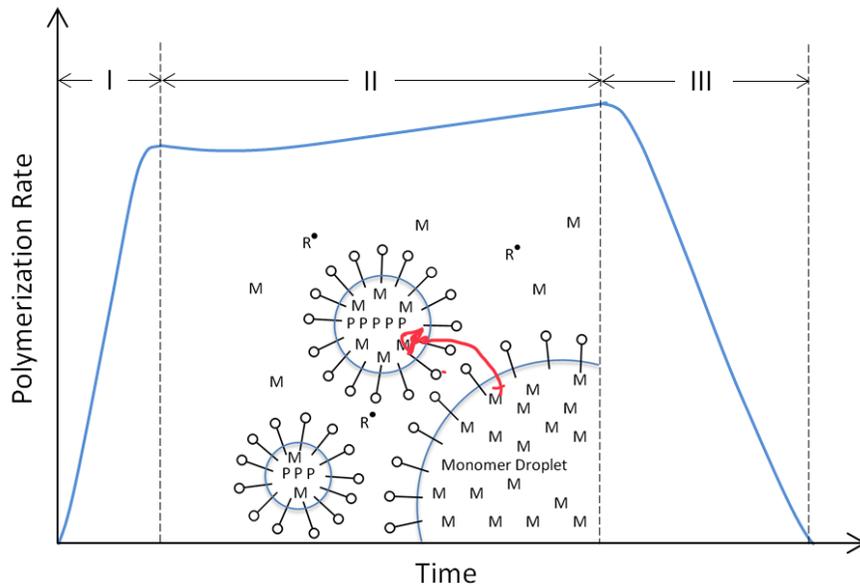
- ❖ Richiede agitazione meccanica
- ❖ Tempi lunghi di polimerizzazione

4) In emulsione



Vantaggi:

- ❖ Non c'è necessità di agitazione meccanica
- ❖ Polimeri ad elevato peso molecolare possono essere ottenuti rapidamente



Svantaggi:

- ❖ Difficile separazione tra fase liquida e polimero Es. latex

GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

DP Degree of Polymerization

$$DP = \frac{PM_{\text{polimero}}}{PM_u} = n$$

1

BASSO grado di POLIMERIZZAZIONE



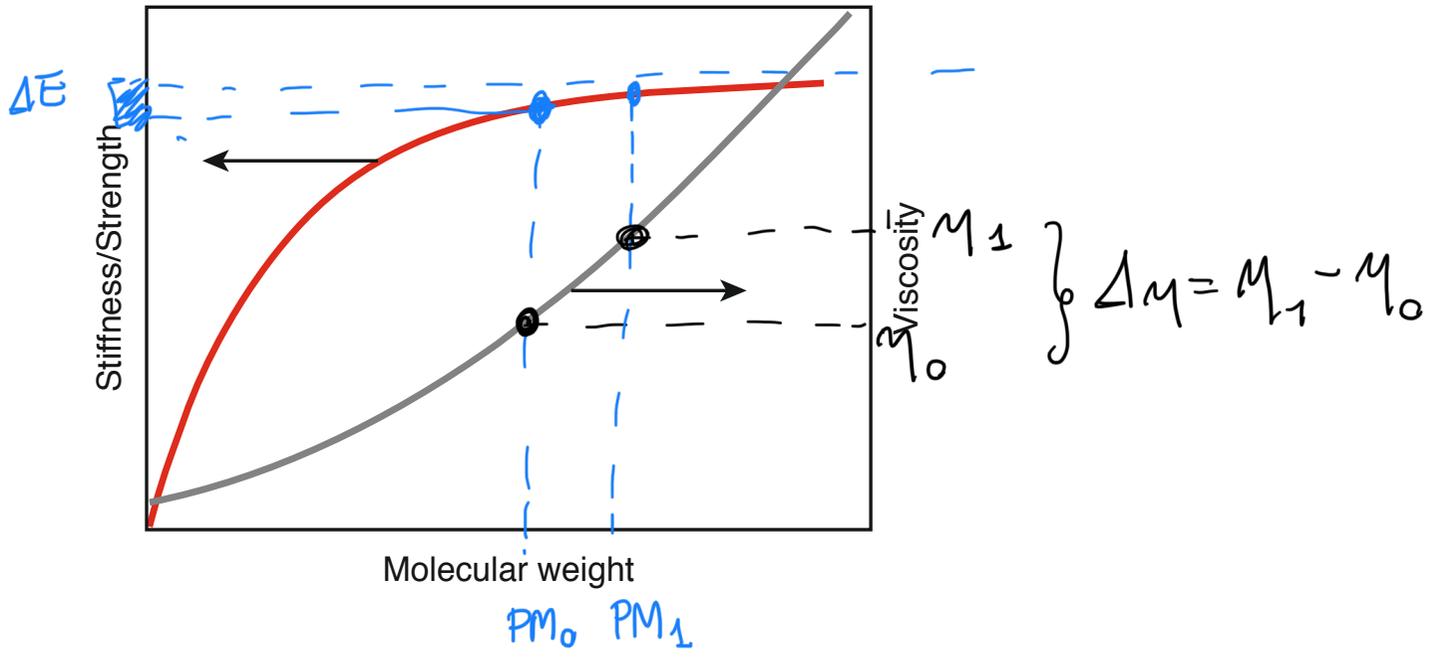
MEDIO grado di POLIM.
CEROSI



ALTO grado di POLIM.
SOLIDO

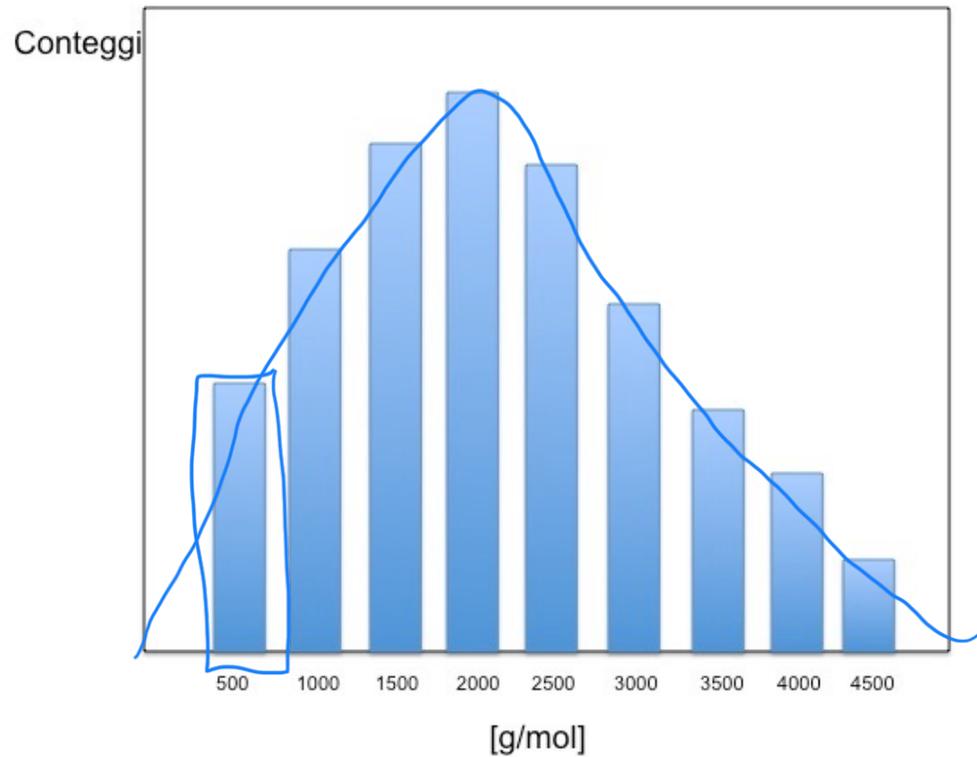


PESO MOLECOLARE



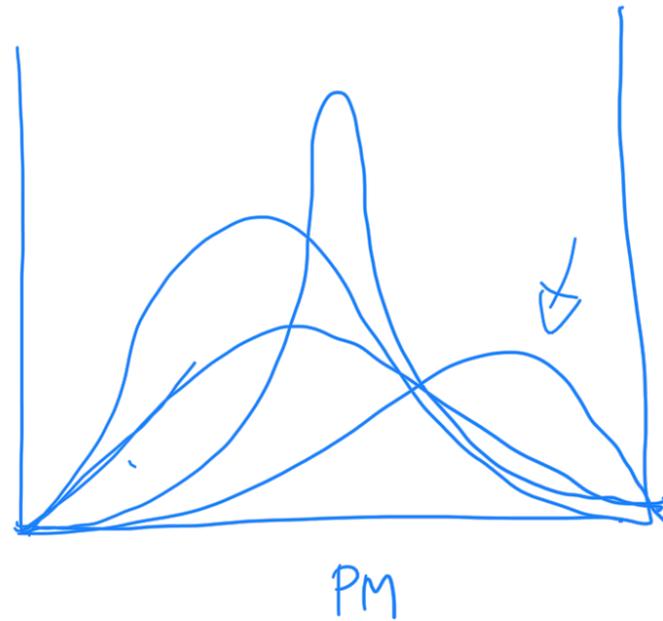
PESO MOLECOLARE = $\sum P_{\text{ATOMI}}$ es. C_2H_4 ETILENE

$PM_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{C}} \times 2 + P_{\text{H}} \times 4 = 12 \times 2 + 1 \times 4 = 28 \text{ g/mol}$



PE $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$

Distribuzione di PESI MOLECOLARI



PESO MOLECOLARE → METODI di MISURA

- DIRETTI
 - \overline{PM}_n PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO
 - \overline{PM}_w PESO MEDIO MOLECOLARE PONDERALE
- INDIRETTI
 - \overline{PM}_z PESO MEDIO MOLECOLARE VISCOSIMETRICO
 - MFI : Melt Flow Index

$$\overline{PM}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i PM_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} = \frac{M_1 \overline{PM}_1 + M_2 \overline{PM}_2 + M_3 \overline{PM}_3 \dots}{M_1 + M_2 + M_3}$$

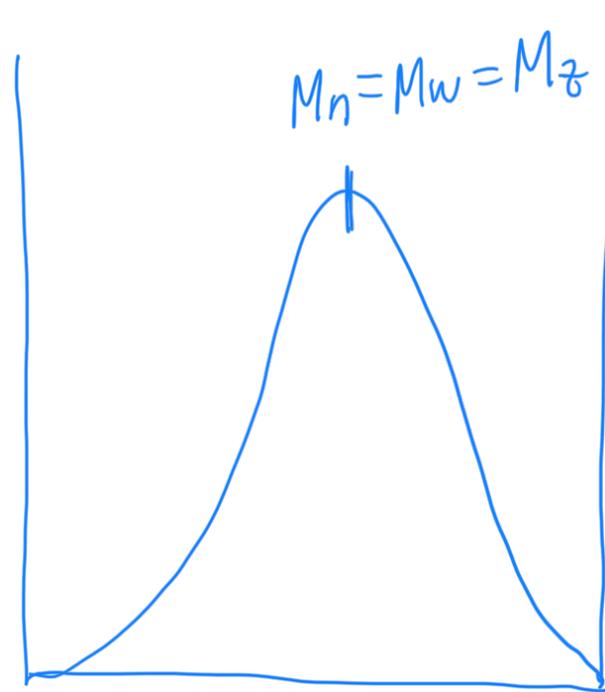
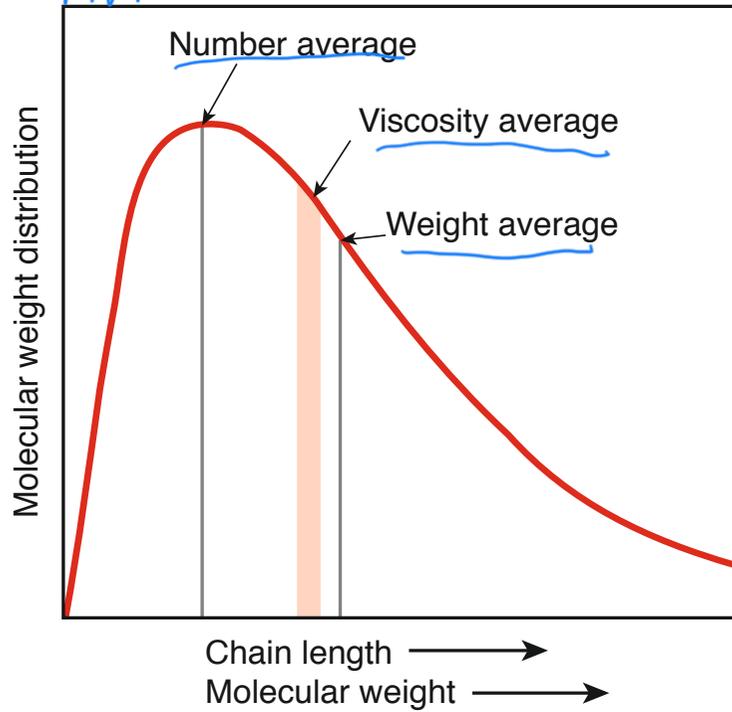
$$\overline{PM}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i PM_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_i PM_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i PM_i}}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{n_i PM_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i PM_i}}$$

$$w_i = n_i PM_i$$

PESO MOLECOLARE

$$\frac{M_w}{M_n} = 1.78$$

$$M_w > M_n$$



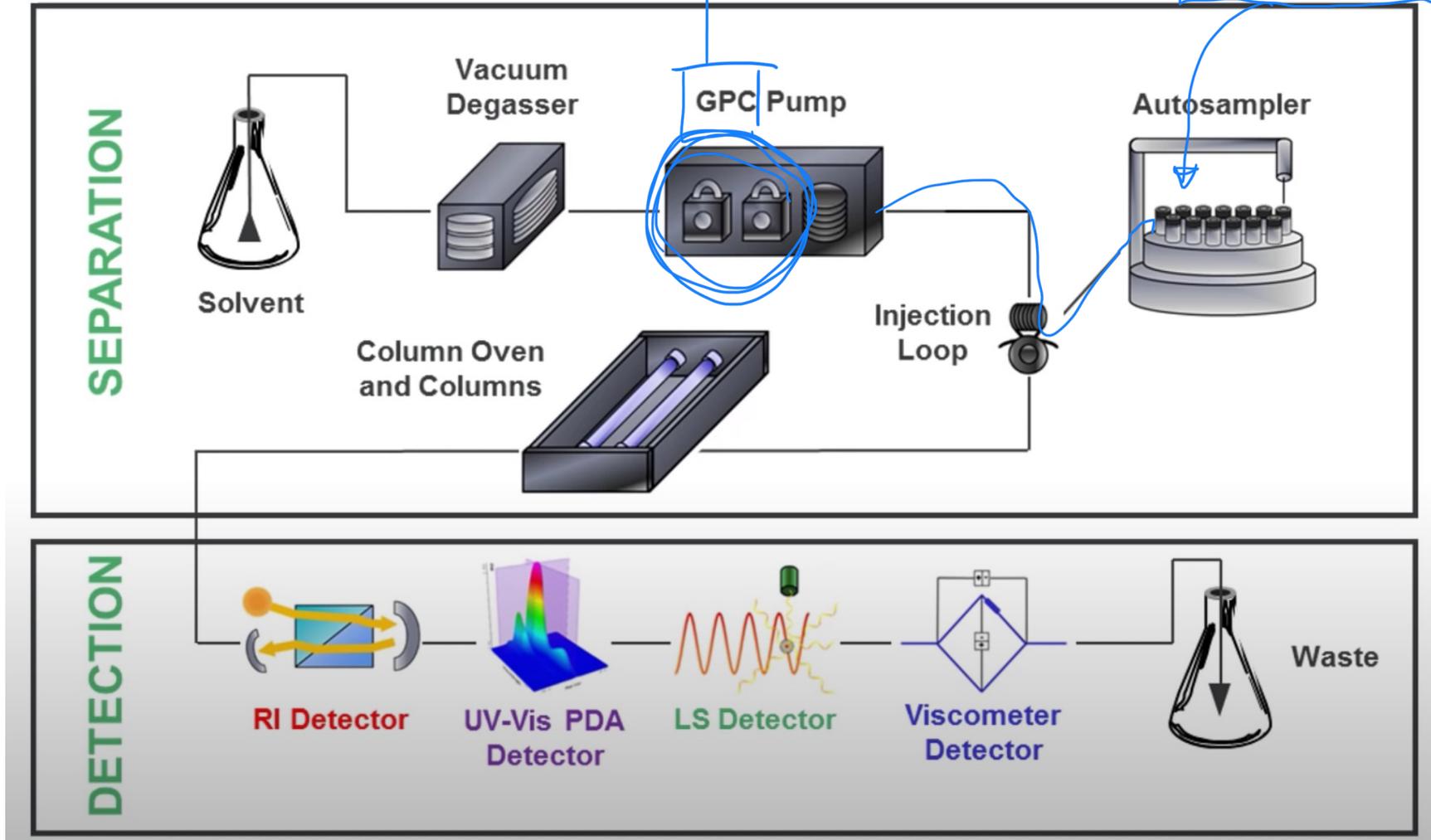
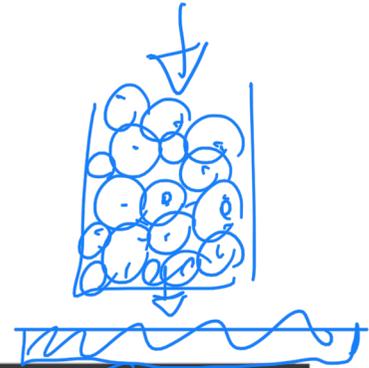
$$\frac{M_w}{M_n} = 1$$

INDICE di
POLIDISPERSITÀ

PESO MOLECOLARE

Metodi di misura

Gas Permeation Chromatography



PESO MOLECOLARE VISCOSIMETRICO

Equazione di Mark Houwnik

$$[\eta] = k \overline{PM}^a$$

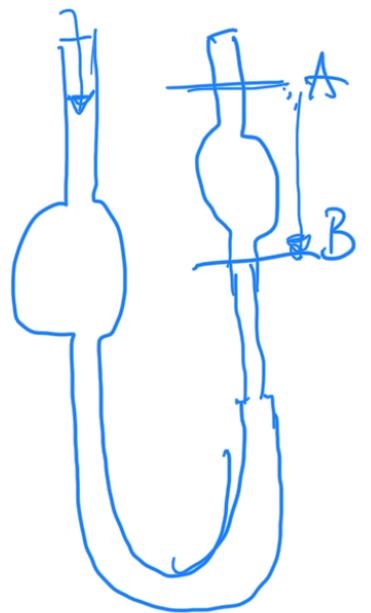
\downarrow
 VISCOSITA' INTRINSECA

\downarrow
 Costanti delle coppia
 polimero-solvente

$[\eta]_{\text{ml/g}} = \frac{\text{ml}}{\text{g}} \cdot \frac{\text{g}}{\text{mole}}$

- k [ml/g]
- a []
- PM [g/mole]

VISCOSIMETRO di OSTWALD



SOLVENTE + POLIMERO

C

t_0 C=0

t_1 C₁

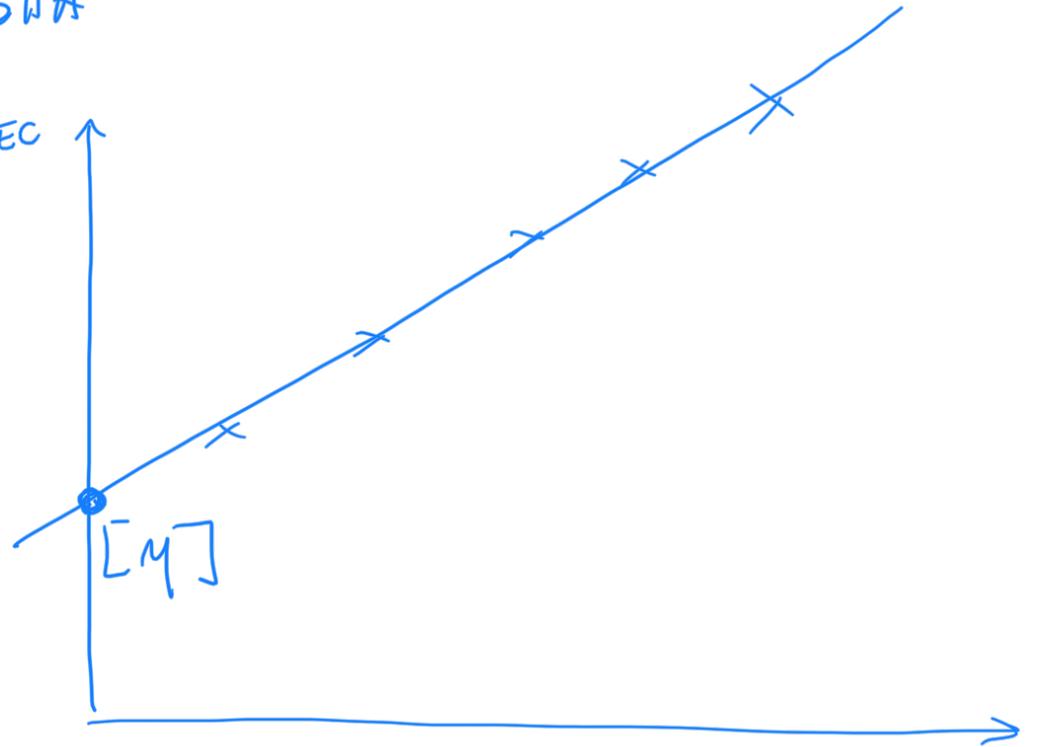
t_2 C₂

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} = \eta_R \quad \text{VISCOSITA' RELATIVA}$$

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_{\text{SPEC}} \quad \text{VISCOSITA' SPECIFICA}$$

$$\frac{\eta_{\text{SPEC}}}{C} = \eta_{\text{RID}} \quad \begin{array}{l} \text{VISCOSITA'} \\ \text{RISULTATA} \end{array}$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{SPEC}}}{C} \right)$$



K, a sono valori tabulati
PER LA COPPIA POLIMERO
SOLVENTE

$$[\eta] = k PM^a$$

$$\log[\eta] = \log k + a \log PM \Rightarrow$$

$$\log PM = \frac{\log[\eta] - \log k}{a}$$

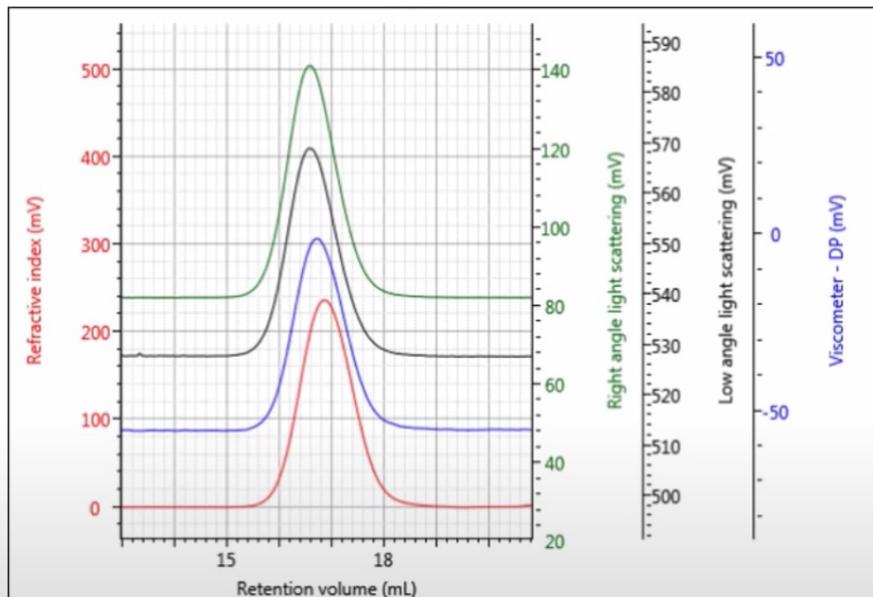
\downarrow
 PM_2

\uparrow
 MISURATA C

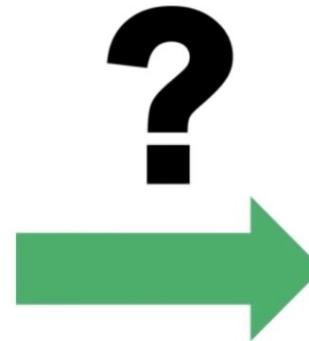
a
 sono noti

PESO MOLECOLARE

Metodi di misura



Raw data

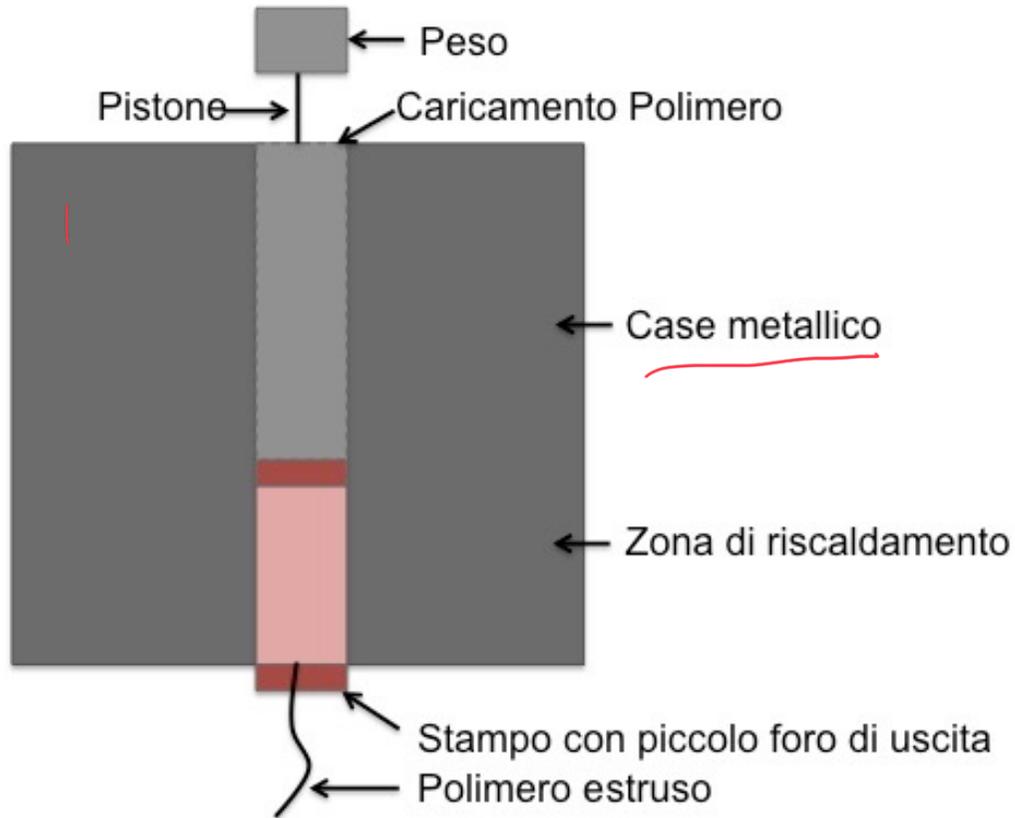


Results by sample and peak.	
Parameter	Inj. 1 Dextran70k 8/3/201...
	Peak 1
Mz (g/mol)	90,960
Mw (g/mol)	63,230
Mn (g/mol)	36,800
Mw/Mn <i>→ Rap</i>	1.718
IVw (dL/g)	0.2416
Rh(n)w (nm)	6.02
Rgw (nm)	N/C
Calc. dn/dC (mL/g)	N/C
Recovery (%)	96.99
Frac. of sample (%)	100

Sample Info	
Parameter	Dextran70k Injection 1
Sample name	Dextran70k
Injection No.	1
Sample type name	Dextran in aqueous

Results

MELT FLOW INDEX



MFI PE 20g 10s 2kg
T = 85°C

BILANCIATA, t