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

# Tecnologia dei materiali polimerici

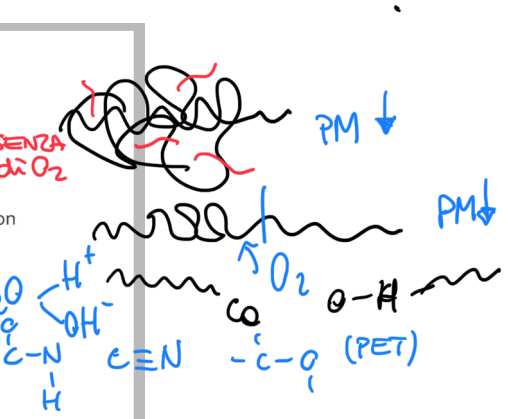
# Lezione 30


- Prof. **Lisa Biasetto**
- E-mail: lisa.biasetto@unipd.it

- Proprietà chimiche dei polimeri
- Case study
- Proprietà ottiche dei polimeri

**Table 1: Circumstances Leading to Premature Failure**

| Life Cycle Stage | Condition | Result |
|---|---|---|
| **Compounding** | Exposure to elevated shear-induced heating while additives are incorporated into compound | Chain scission |
| **Drying** | Exposure to elevated temperature for an extended period of time while in the drying hopper | Thermal oxidation |
| **Processing** | Insufficient drying of resin prior to injection molding leading to exposure to water at elevated temperatures | Hydrolysis |
| **Processing** | Resin remains in the injection molding barrel for a prolonged period of time at temperature beyond recommended | Chain scission |
| **Storage** | Outdoor exposure to sunlight of non-stabilized polymeric components | Photo-oxidation |
| **Installation** | Uncontrolled elevated temperatures used for welding operations | Thermal oxidation |
| **Service** | Parts exposed to fluorescent lighting | Photo-oxidation |
| **Service** | Exposure to temperatures higher than anticipated for extended periods | Thermal oxidation |
| **Service** | Contact with aggressive acidic or basic cleaning chemical agents | Hydrolysis |




La **resistenza chimica** nei materiali plastici dipende da:

- Temperatura
- Tempo di esposizione
- Stress (interni o esterni)
- Concentrazione

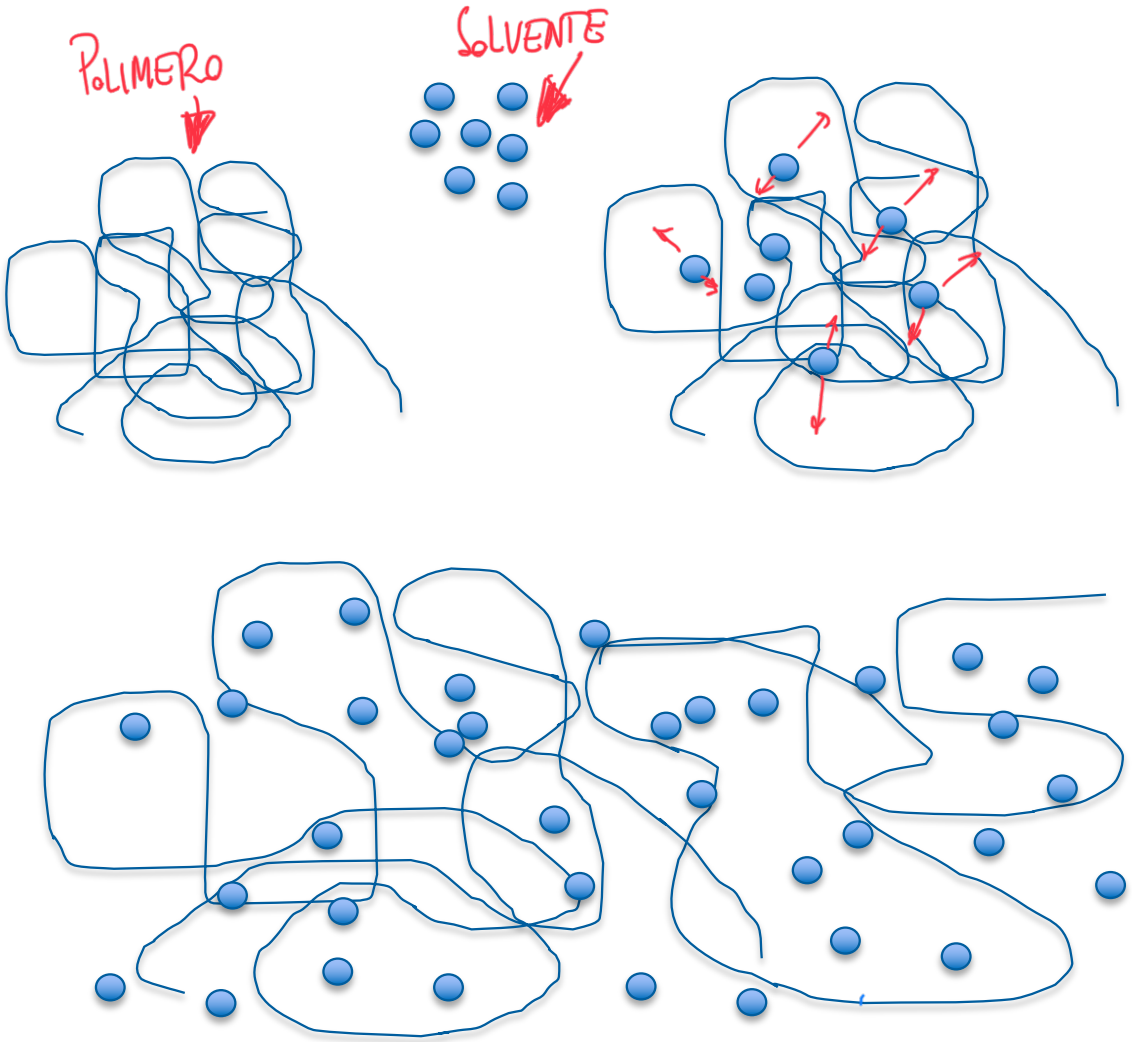
## Rigonfiamento e dissoluzione

Come regola generale, più grande è la somiglianza di struttura chimica tra il solvente ed il polimero, più grande sarà la facilità di rigonfiamento e/o dissoluzione. Molte gomme idrocarburiche, ad esempio, assorbono facilmente idrocarburi liquidi come ad esempio la benzina.

In modo analogo i polimeri che hanno gruppi polari come ossidrili (-OH) e carbossili (-COOH) sono di solito rigonfiati o anche disciolti da liquidi polari come l'acqua o gli alcoli, mentre sono resistenti a solventi organici non polari come la benzina, il benzene, e il tetracloruro di carbonio, $CCl_4$.

La situazione opposta vale invece per i polimeri contenenti gruppi non polari come il metile ($CH_3$) o il fenile ($C_6H_5$).

POLIMERI che PRESENTANO GRUPPI POLARI (es. -OH, COOH) SONO SOLUBILI in SOLVENTI POLARI



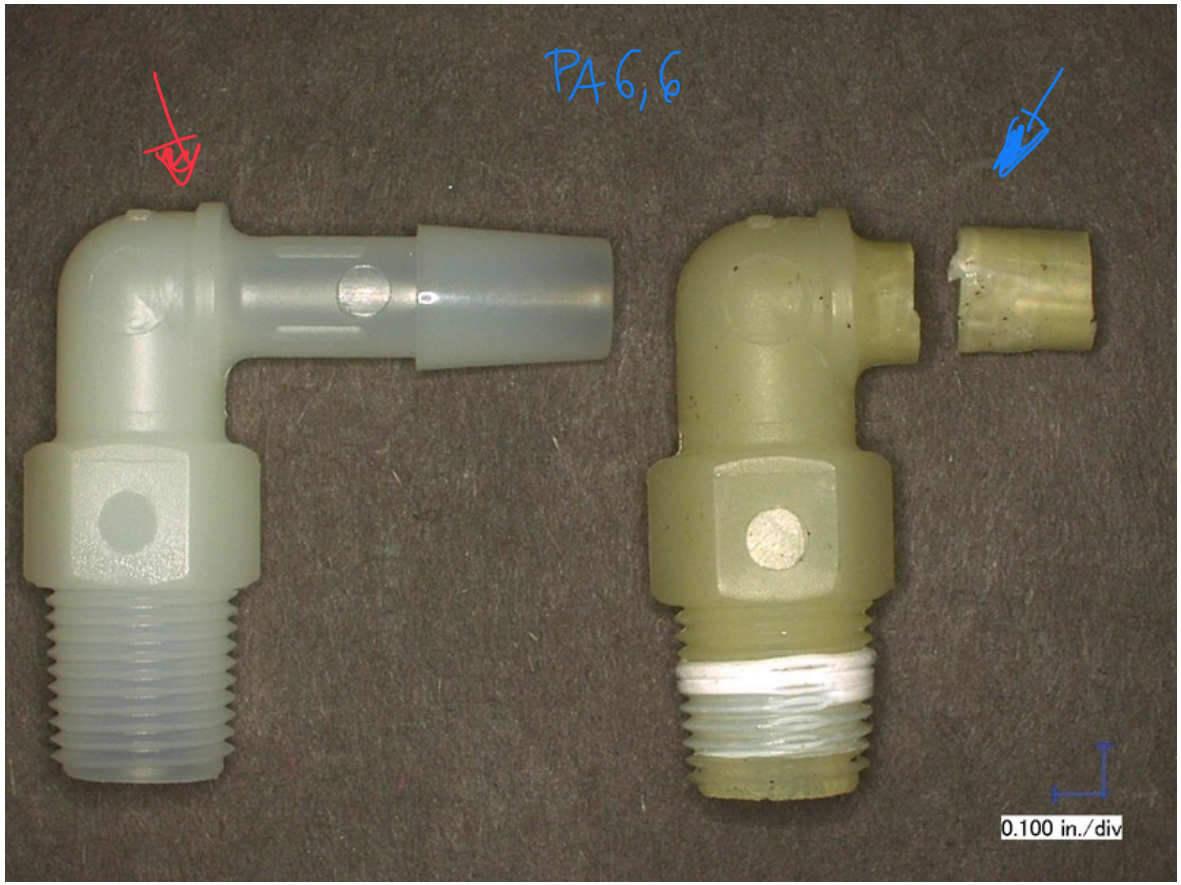

POLIMERI che PRESENTANO GRUPPI SOSTITUENTI APOLARI $-CH_3$ o $-C_6H_5$ sono SOLUBILI in

($H_2O$, EtOH, IPA)

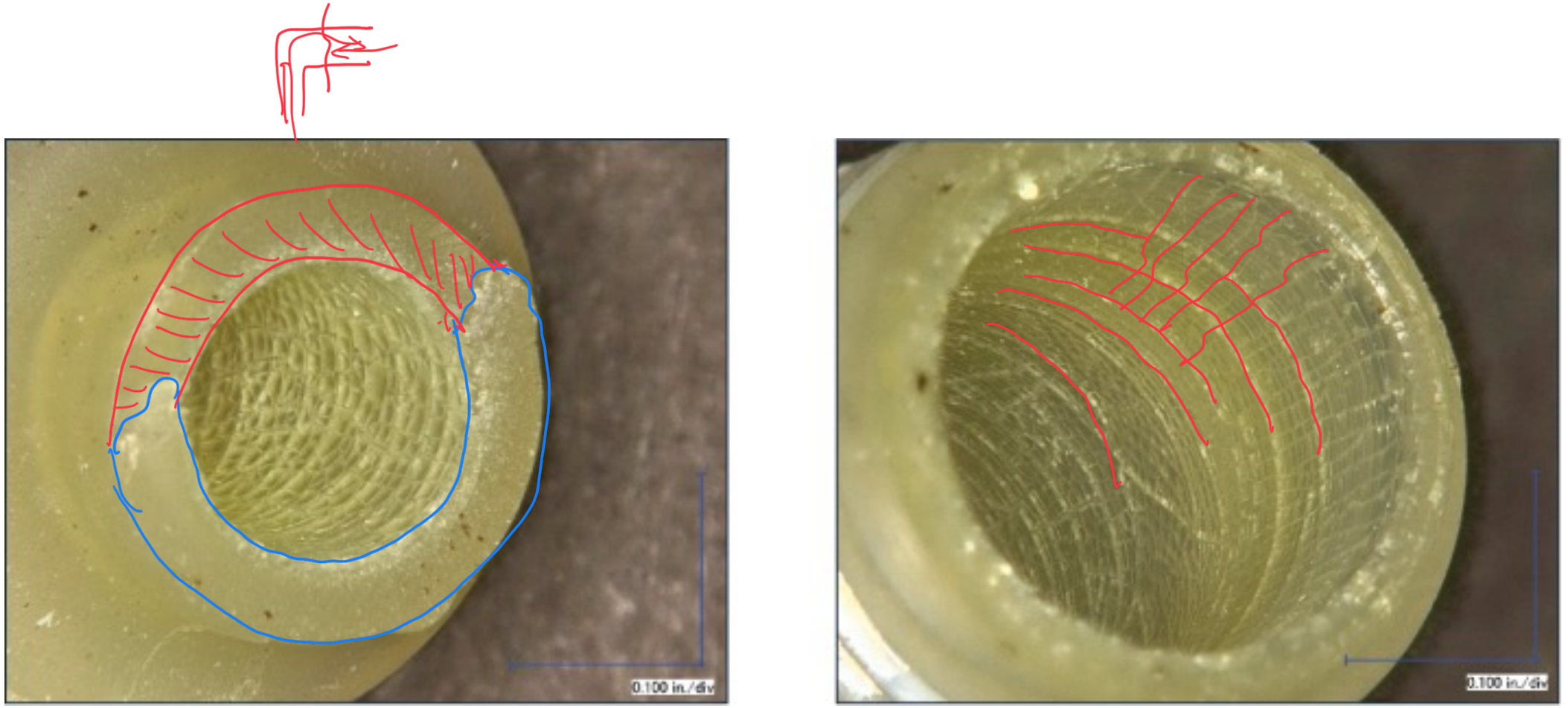
SOLVENTI APOLARI
(Benzina, benzene ecc.

## CASE STUDY

Che cosa è andato storto?
Connettori di plastica a gomito usati nell'industria alimentare si sono rotti in servizio dopo circa sei mesi di utilizzo. Un certo numero di connettori posti in serie all'interno della macchina si sono tutti rotti prematuramente, mentre parti poste in altre zone della macchina si sono comportate come previsto. Come parte delle normali operazioni i sistemi vengono puliti usando un'ampia varietà di prodotti commerciali. Il connettore a gomito è stato prodotto in Nylon 6,6.




*http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/january2015/consultantscorner.html*




Fgure 3: Photomicrographs showing features associated with **brittle cracking** on the transverse fracture surface of the connector (left)
and an interconnecting series of cracks on the interior surfaces at
both the nipple end (left) and threaded end (right).

*http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/january2015/consultantscorner.html*

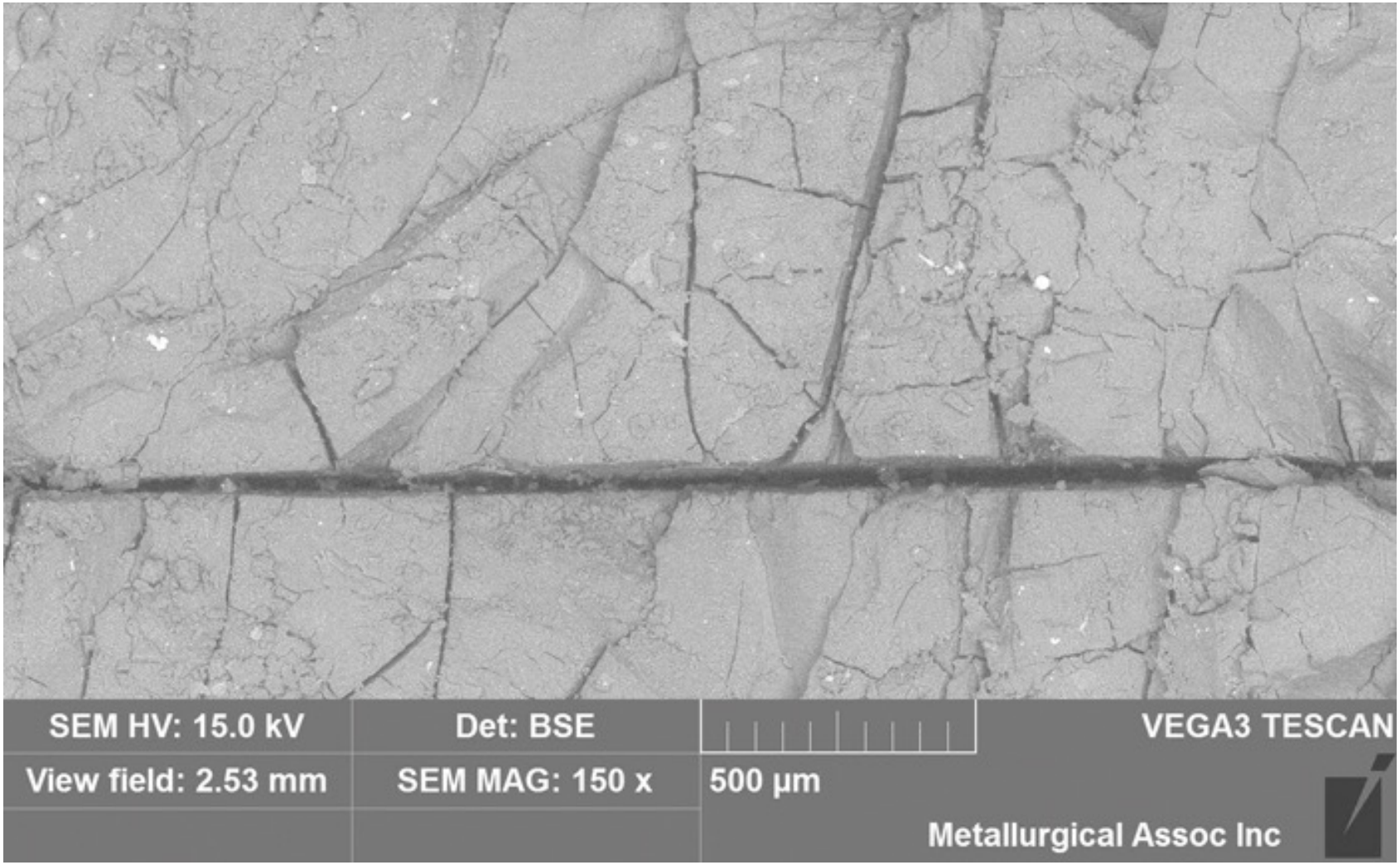
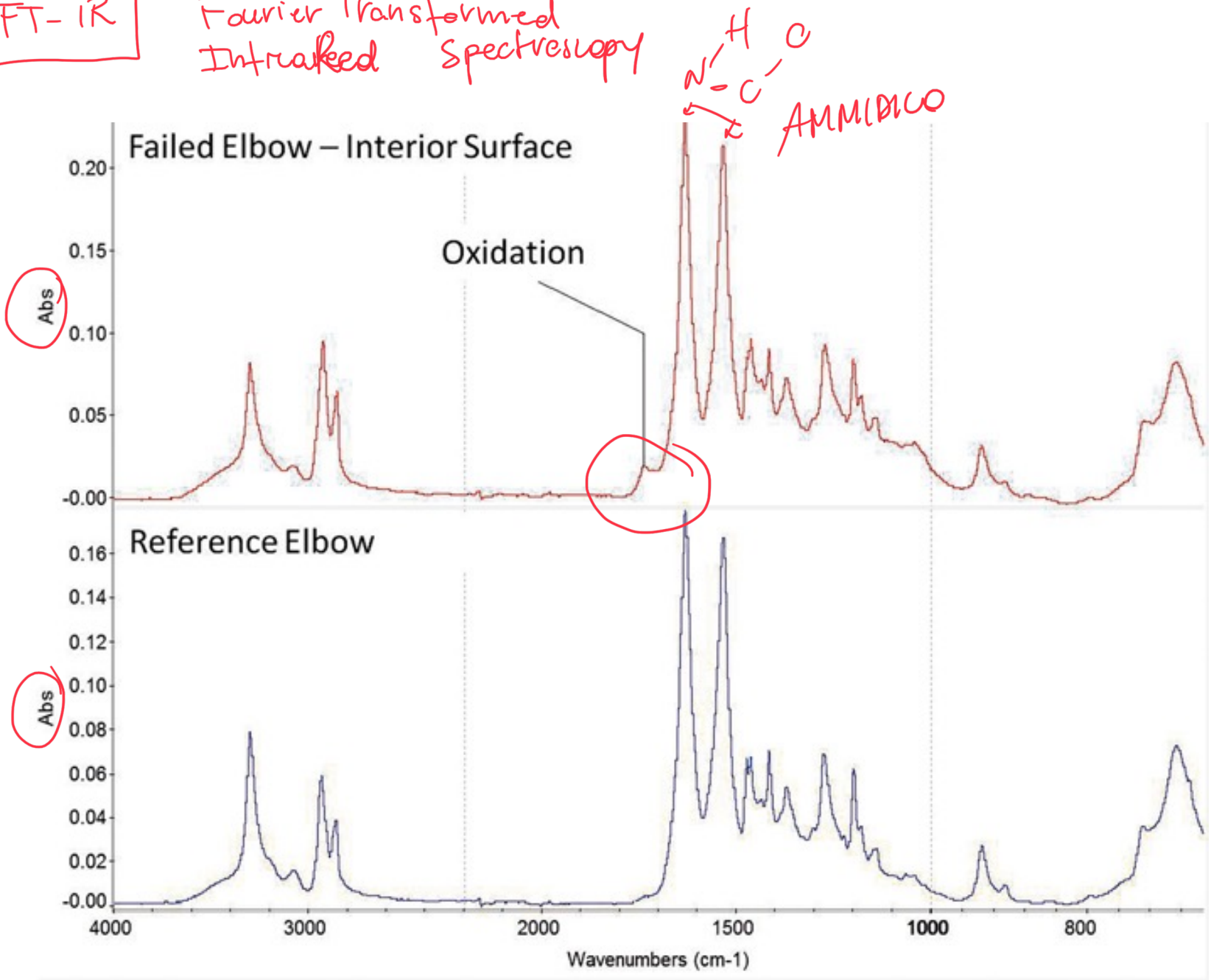



Figure 4: SEM image showing mud cracking, characteristic of severe molecular degradation, on the interior surface of connector.

FT-IR

Fourier Transformed Infrared Spectroscopy




AMMIDICO

**VALUTAZIONE**

L'esame macroscopico del connettore rotto ha confermato una rottura catastrofica trasversale all'interno del cappuccio del connettore. La superficie di frattura mostra caratteristiche tipiche di frattura fragile. L'ispezione delle superfici interne del connettore hanno rivelato ampie fratture che si intersecano (mud-cracking). La superficie esterna della parte rotta mostra segni evidenti di ingiallimento; tuttavia non è stata individuata la presenza di cricche. L'estensione e la forma delle cricche era indicativa della degradazione molecolare del materiale del connettore a partire dalla superficie interna.

Analisi al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) hanno rivelato ulteriori evidenze che indicano che la degradazione molecolare severa è consistente con un attacco chimico associabile all'esposizione con un agente chimico aggressivo ed incompatibile con il materiale di cui è fatto il connettore. Analisi FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) sono state condotte sul connettore di riferimento ed i risultati corrispondono ad un nylon. La superficie interna del connettore rotto mostra i picchi tipici del Nylon, tuttavia si osservano anche le bande di assorbimento indicative di gruppi carbonilici associabili a degradazione ossidativa. Analisi EDS condotte sulla superficie interna ed esterna del connettore hanno mostrato la presenza di C, N ed O. Ma sulla superficie interna sono state rilevate tracce di K.

## CONCLUSIONI

Il risultato dell'analisi è stato che il connettore a gomito è giunto a rottura a causa di degradazione molecolare del nylon. La degradazione è stata identificata da un significativo "mud cracking" ed ingiallimento così come l'ossidazione indicata dagli FTIR.
La degradazione e la conseguente formazione di cricche ha avuto inizio sulla superficie interna del connettore, indicando che l'agente chimico responsabile per la degradazione fosse contenuto all'interno della strumentazione. L'analisi della superficie interna della parte rotta ha mostrato la presenza di potassio, e a causa della mancanza di altri elementi si presume che esso fosse associato all'idrossido di potassio. Data la natura interna della degradazione, il genere di sostanze chimiche che producono degradazione nel Nylon 6,6 e la presenza di potassio, si assume che la provenienza delle sostanze chimiche che hanno portato alla degradazione del materiale provenissero dai prodotti utilizzati per la pulizia della strumentazione e che contenessero KOH.

## ENVIRONMENTAL STRESS CRACK RESISTANCE (ESCR)

Based on ASTM D883 ESC is “an external or internal crack in a plastic caused by tensile stresses less than its short-term mechanical strength.”

This type of cracking typically involves brittle cracking, with little or no ductile drawing of the polymeric material from its adjacent failure surfaces.

Slow crack growth is another term commonly used to describe stress cracking.

The best known type of slow crack growth is “environmental stress cracking” or ESC.

These are instances involving cracking of stressed samples, generally in the presence of surface active wetting agents such as alcohols, soaps, surfactants, or others.

The surface-active agents do not chemically attack the polymer nor produce any effect other than microscopically brittle-appearing fractures.

In the absence of the surface-active environment, these fractures would not occur in any reasonable period of time under the same stress conditions.

These cracks are generally thought to initiate at microscopic imperfections and propagate through the crystalline regions of the polymer structure.

The ability of a polymer to resist slow crack growth or environmental stress cracking is known as ESCR. Different polymers exhibit varying degrees of ESCR.

Some grades of HDPE have very good resistance against ESC, while some have marginal resilience.

**Why ESCR is Important**

Because stress cracking results in the breakdown or failure of a plastic material, a plastic part needs to endure its entire designed life before it fails. For polyethylene, this may range from several months for a milk or juice bottle to several decades for an automotive fuel tank or natural gas pipeline.

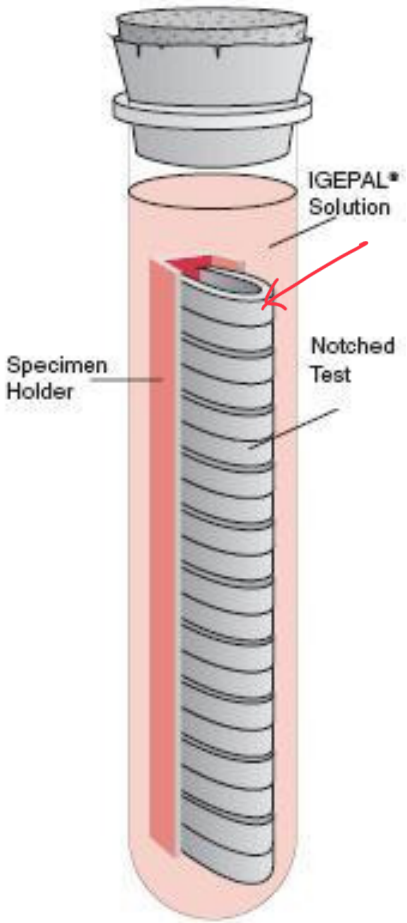
In the late 1940s, Western Electric was encountering occasional cracking in the low-density polyethylene used to jacket wire cables. Bell Labs was asked to investigate the cracking and they found the cause to be lubricating soaps used during installation. Through this research, the Bell Labs Bent Strip ESCR test was born and became the first ESCR test.

**How ESCR or Resistance to Slow Crack Growth is Measured**

As materials have improved over the years, the term “slow crack growth (SCG) resistance” has been used to identify all the various ESCR test methods described below. The most widely used and oldest SCG test is the Bent Strip ESCR test. Due to limitations of the Bent Strip ESCR method, several alternative ESCR tests have been developed for use in the United States and Europe. These include PENT and NCTL in the United States and FNCT in Europe. All are explained as follows.

**ASTM D1693 – Bent Strip ESCR Test**

Developed by Bell Labs in the late 1940s, this is one of the original and best-known ESCR tests. Ten rectangular-shaped specimens are cut from a molded plaque prepared with standard methods. A controlled notch is cut horizontally across each specimen, which serves as a crack initiation point. The specimens are bent and inserted into a “C” shaped bracket, creating a stress in the specimen. A diagram of this test method is shown in Figure 1.



A: $\frac{0.50}{3} = 0.16$

B: $\frac{0.3}{1.75} = 0.17$

The specimens and bracket are inserted into a tube filled with IGEPAL® solution. The tube is then placed into a heated environment and inspected periodically for cracking (failures). Solution concentration, environment temperature and sample dimensions vary with the test condition specified, as illustrated in Table 1. These various test conditions introduce different stresses and strains and allow testing of different polymers and still obtain results in a timely manner. Today, this test is specified less frequently because it is not as aggressive towards modern resins. The Bent Strip test is a constant strain test, but polyethylene relaxes when strained. This stress relaxation allows testing to run without failure for very long periods (>1,500 hours).

**TABLE 1. ASTM D1693 Standard Test Conditions**

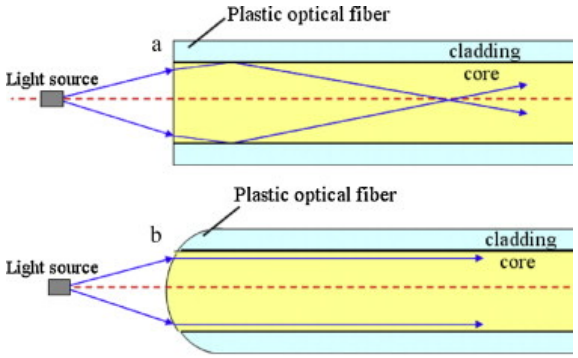
| Condition | | Specimen Thickness | | Notch Depth | | Bath Temperature, °C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | mm[A] | in. | mm[A] | in. | |
| A[B] | min | 3.00 | 0.120 | 0.50 | 0.020 | 50 |
| | max | 3.30 | 0.130 | 0.65 | 0.025 | |
| B[C] | min | 1.75 | 0.070 | 0.30 | 0.012 | 50 |
| | max | 2.00 | 0.080 | 0.40 | 0.015 | 50 |
| C[B] | min | 1.75 | 0.070 | 0.30 | 0.012 | 100[B] |
| | max | 2.00 | 0.080 | 0.40 | 0.015 | |

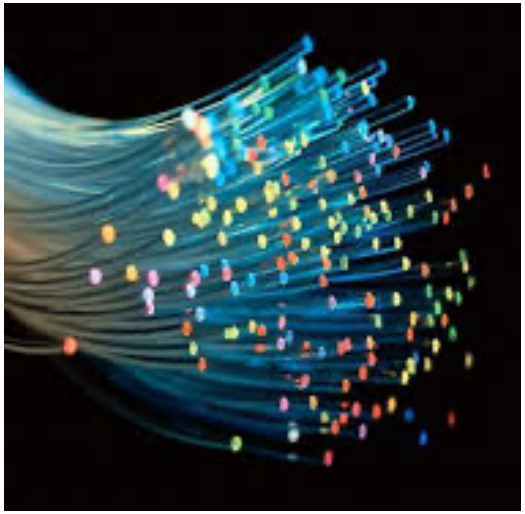
[A] Dimensional values are not exactly equivalent. However, for reference purposes, the metric units shall apply.

[B] At a temperature of 100°C, a full-strength reagent, rather than an aqueous solution of a reagent, is generally used because solutions tend to change their compositions by water evaporation losses during the test period.

[C] For reference purposes, concentration of IGEPAL® will be 10% volume.

# Applicazioni ottiche dei polimeri



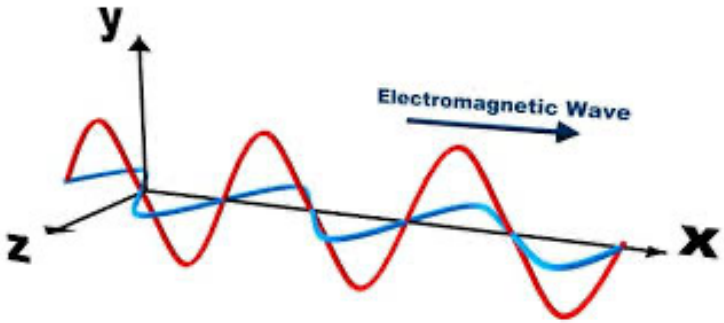
## Proprietà ottiche della materia

Descrivono l'interazione della luce con la materia (e i materiali)

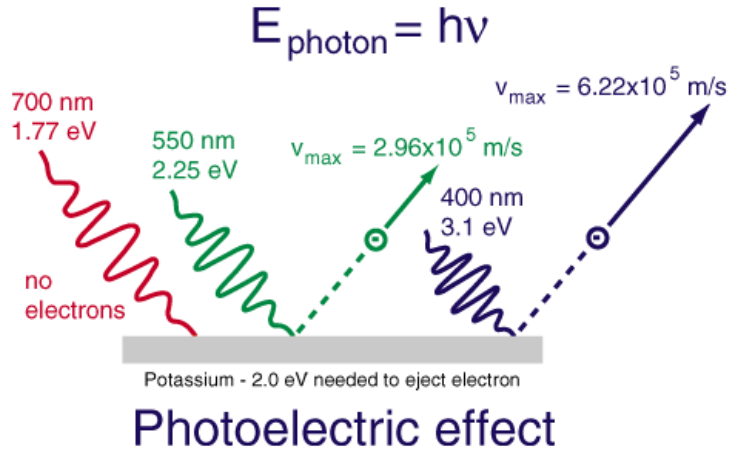
La luce ha una natura duale, che può essere descritta attraverso:

- La propagazione di onde elettromagnetiche (caratterizzate da frequenza $\nu$ ed intensità I)
- Da particelle (fotoni) caratterizzate da energia $E=h\nu$ dove h è la costante di Plank ($h=6.63*10^{-34}$ [J*s]) mentre $\nu$ è la frequenza di oscillazione.

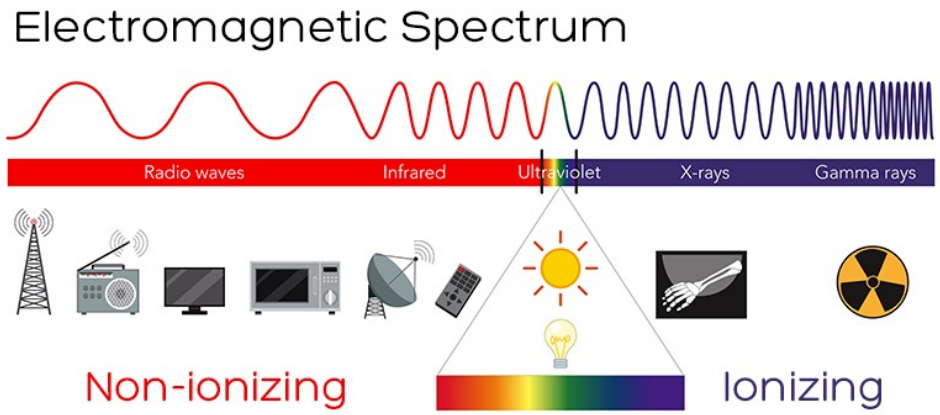
J.C. Maxwell

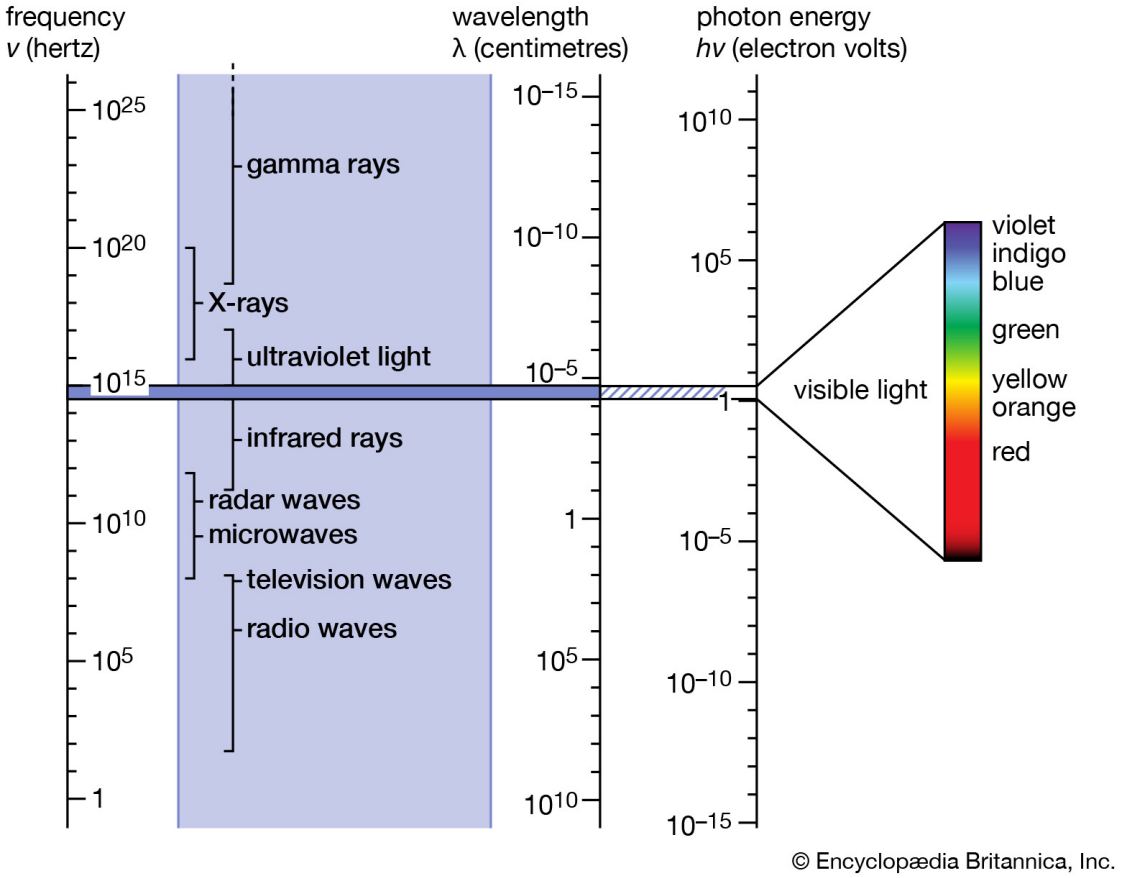


A. Einstein



# La luce come onda elettromagnetica



# Come interagisce la luce con la materia?

La velocità della luce nel vuoto

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot \mu_0}}$$

$c=3*10^8\ m*s^{-1}$

$\varepsilon_0=8.85*10^{12}\ [\frac{C^2}{N \cdot m^2}]$

$\mu_0=4\pi*10^{-7}\ [N/A^2]$

$q=i*t$ $[C]=[A*s]$

La velocità della luce nella materia

$$v_m = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_m \cdot \mu_m}}$$

$\sqrt{\varepsilon_m \cdot \mu_m} > \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$

$\varepsilon_m > \varepsilon_0$

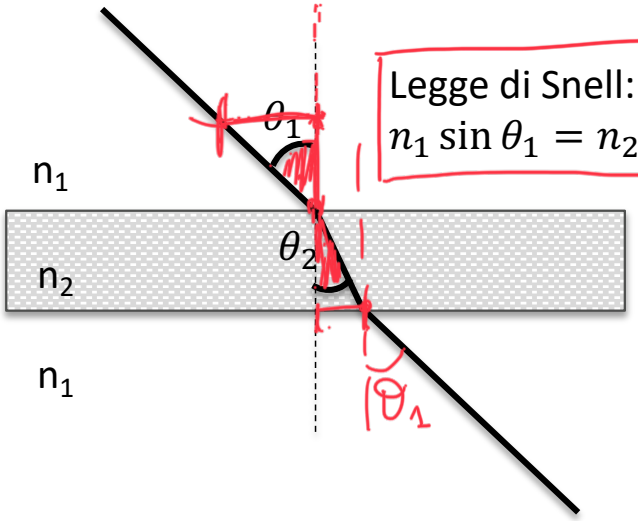
$\mu_m > \mu_0$

$\Rightarrow$ $v_m < c$

$$n = \frac{c}{v_m}$$

n è l'indice d rifrazione del mezzo, n>1

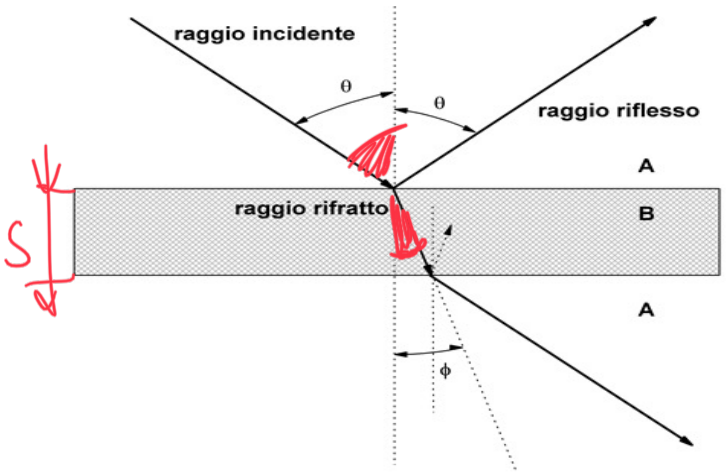
# Come interagisce la luce con la materia?




Legge di Snell:
$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$

$R+T=1$

$V_A = \frac{c}{n_A}$ $V_B = \frac{c}{n_B}$




$$\frac{\sin\theta}{\sin\varphi} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{c/n_A}{c/n_B} = \frac{n_B}{n_A} = n_{AB}$$

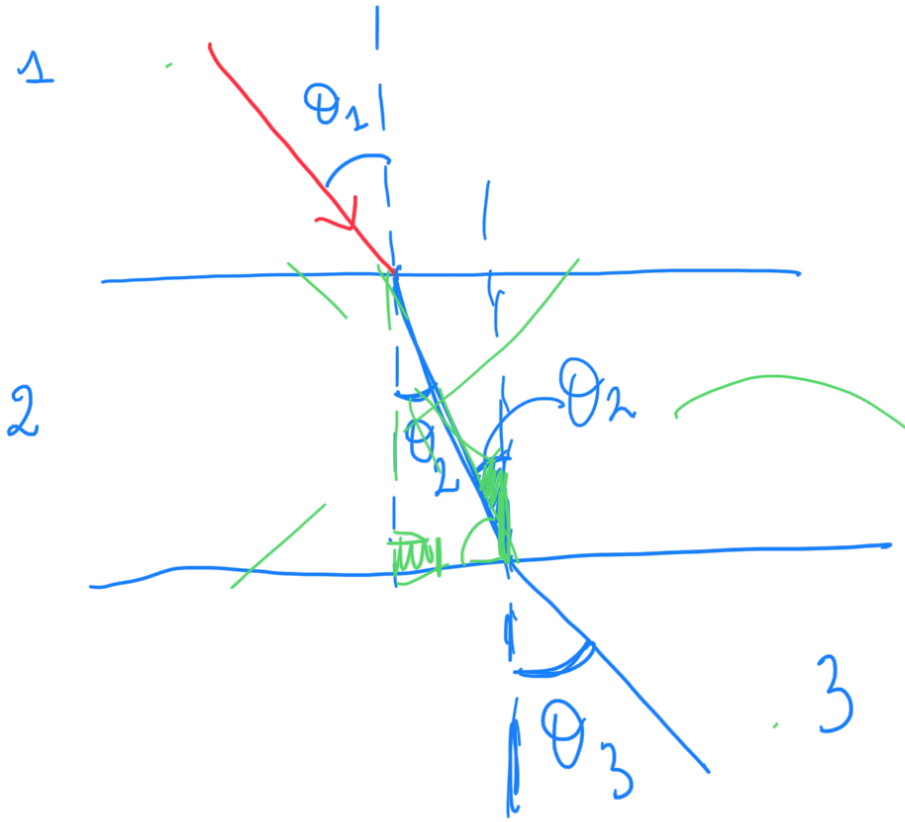
Riflettanza $\leftarrow R = \frac{I_{riflessa}}{I_{incidente}} = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$

Trasmittanza $\leftarrow T = \frac{I_{trasmessa}}{I_{incidente}} = (1-R)^2 \cdot e^{-\beta s}$

s = spessore dello strato

Legge di Lambert-Beer

$\beta$ ↗




$n_1 = 1$

$n_2 = 1.5$

$n_3 = 1.33$

$\theta_1 = 30^\circ$

$\theta_2 = ?$

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$$

$$\sin\theta_2 = \frac{n_1}{n_2} \sin\theta_1$$

$$= \frac{1}{1.5} \sin 30^\circ$$

$$= 0.67 \cdot 0.5 = 0.33$$

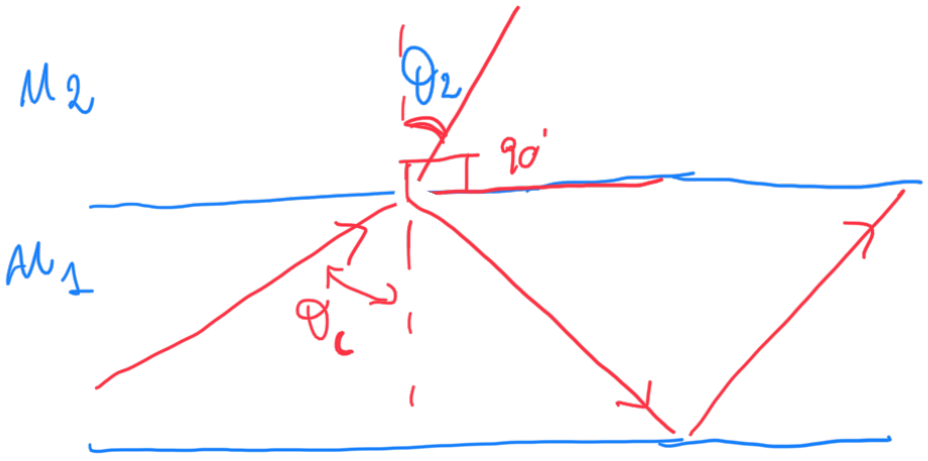
$$\theta_2 = \sin^{-1}(0.33)$$

$$= 19.2$$

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 = n_3 \sin\theta_3$$

$$\boxed{n_1 \sin\theta_1 = n_3 \sin\theta_3}$$

$$1 \sin 30^\circ = 1.33 \sin\theta_3 \Rightarrow \sin\theta_3 = \frac{1}{1.33} \sin 30$$




$n_1 > n_2$

$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2$

se $\theta_2 = 90°$ $\Rightarrow \sin\theta_2 = 1$

$\theta_1 = \theta_c$ ANGOLO CRITICO

↳ FIBRE OTTICHE

se $\theta_1 < \theta_c \Rightarrow$ RIFRAZIONE nel MEZZO 2

se $\theta_1 > \theta_c \Rightarrow$ RIFLESSIONE TOTALE nel MEZZO 1

$n_1 = 1.45$

$n_2 = 1$

$1.45 \cdot \sin\theta_c = 1$

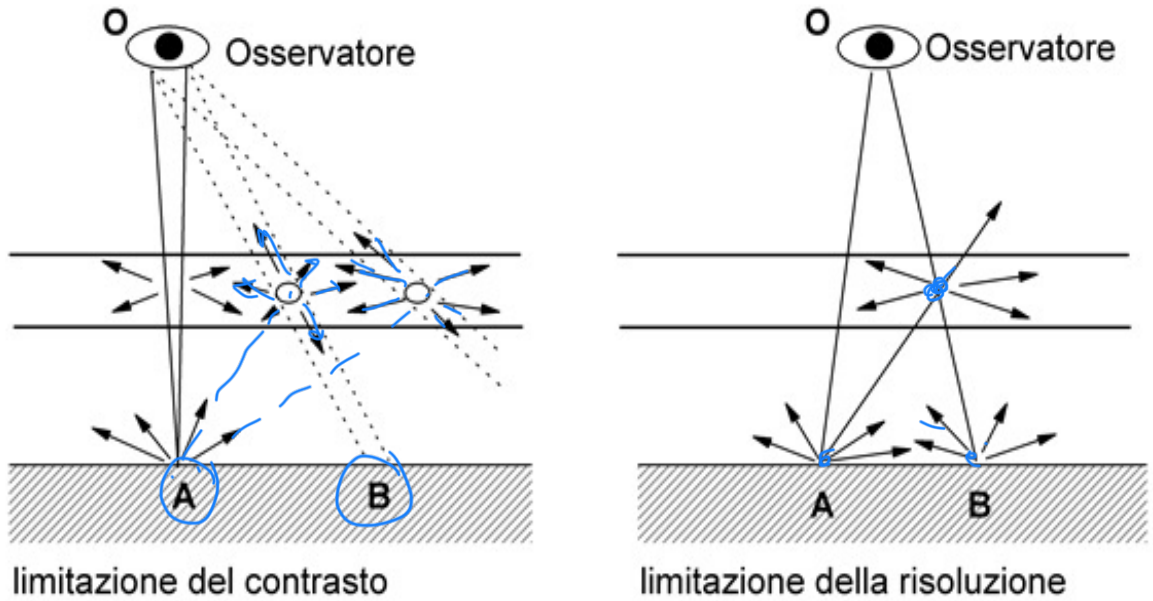
$\sin\theta_c = \frac{1}{1.45}$

$\theta_c = \sin^{-1}(1/1.45)$

ARIA $n \simeq 1$
ACQUA $n = 1.33$

| Materiale | n |
|---|---|
| Politetrafluoroetilene (PTFE) o “Teflon” | 1.35 |
| Acetato di cellulosa | 1.49 |
| Resine acriliche | 1.49 |
| Polipropilene (PP) | 1.49 |
| Polibutilene | 1.50 |
| Polietilene a bassa densità (LDPE) | 1.51 |
| PVC rigido | 1.52 |
| Nylon 6,6 | 1.53 |
| Resine urea-formaldeide | 1.54 |
| Polietilene ad alta densità (HDPE) | 1.54 |
| SAN (copolimero stirene-acronitrile) | 1.56 |
| Policarbonato (PC) | 1.58 |
| Polistirene (PS) | 1.60 |
| Polisulfone | 1.63 |
| Vetro di silice | 1.46 |
| Vetro silico-sodico-calcico | 1.52 |
| Vetri al piombo | 1.57-1.81 |

# Trasparenza, Opacità, Translucenza



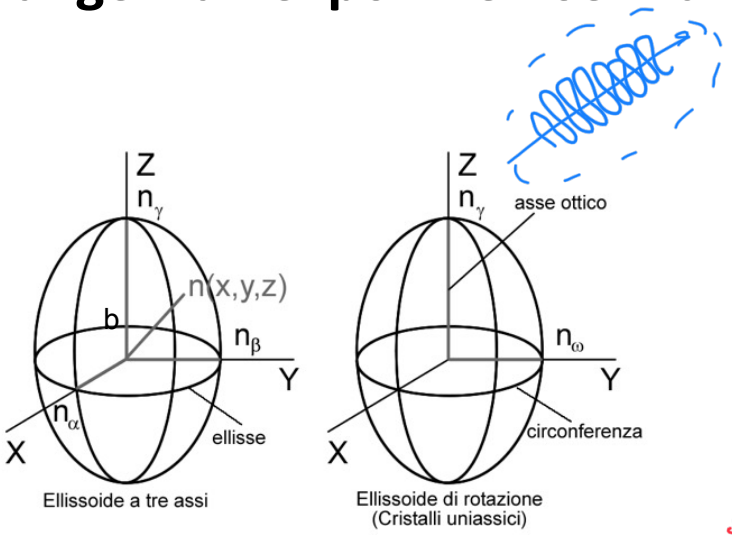

$$h < \frac{\lambda}{8 \cdot \cos i}$$

UTILIZZO di FILLERS:

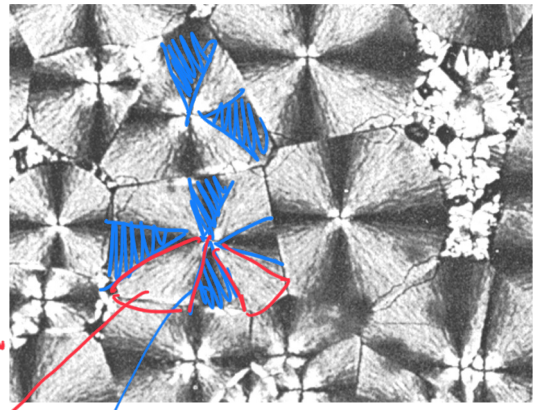
- Pigmenti → colorazione del Polimero
- Particelle < grandi dimensioni > 100 μm
  piccole dimensioni < 100 μm

↳ < CONTRASTO
RISOLUZIONE

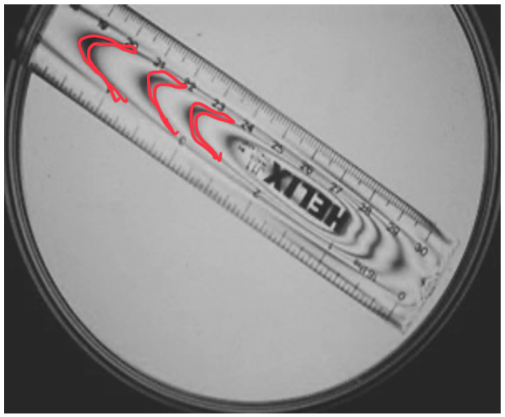
# Birifrangenza nei polimeri semicristallini



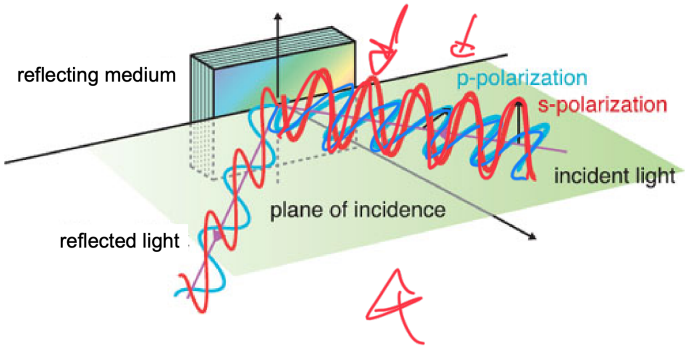

Caratterizzare la microstruttura

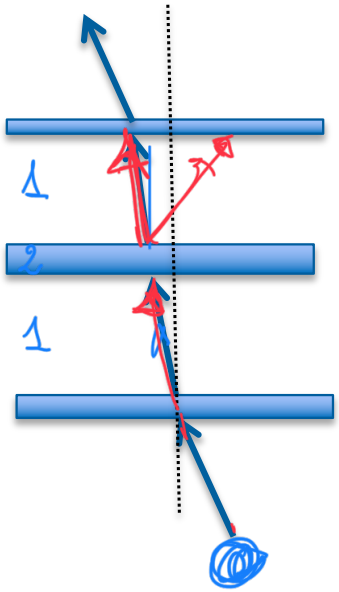


Analizzare stati di tensione



$X^2/A^2+Y^2/B^2+Z^2/C^2=1$



Filtro polarizzatore a 90°

Polimero

Filtro polarizzatore