UNIVERSITÀ DI PISA

POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

GIUSEPPE CARMINE DOMENICO SAVIO GALLONE

Academic year	2020/21
Course	MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY
Code	733II
Credits	6

Modules	Area	Type	Hours	Teacher(s)
POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING	ING-IND/22	LEZIONI	48	GIUSEPPE CARMINE DOMENICO SAVIO GALLONE

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze
Alla fine del corso lo studente:

- avrà acquisito consapevolezza delle caratteristiche specifiche dei materiali appartenenti alla classe dei polimeri in merito a struttura e proprietà;
- avrà acquisito conoscenza dei meccanismi di sintesi dei materiali polimerici e delle tecnologie industriali per la loro produzione e lavorazione;
- avrà acquisito una conoscenza di base delle principali tecniche di caratterizzazione delle proprietà chimico-fisiche dei materiali polimerici.

Modalità di verifica delle conoscenze
Le conoscenze acquisite saranno valutate per mezzo di:

- Esame finale orale

la prova è volta a verificare il livello di profitto conseguito dallo studente nell'acquisizione di conoscenze, capacità, comportamenti.
Durante la verifica delle conoscenze lo studente sarà anche valutato sulla base della sua capacità di discutere gli argomenti del corso con consapevolezza critica e con proprietà di espressione.

Capacità
Alla fine del corso lo studente sarà in grado di analizzare ed interpretare i risultati sperimentali provenienti dalle principali tecniche di caratterizzazione (es. DSC, GPC, varie tecniche spettroscopiche) riguardo ai materiali polimerici ed ai polimeri in soluzione.

Modalità di verifica delle capacità
Le capacità acquisite saranno valutate per mezzo di:

- Esame finale orale

la prova è volta a verificare il livello di profitto conseguito dallo studente nell'acquisizione di conoscenze, capacità, comportamenti.

Riguardo, in particolare, alla verifica delle capacità, lo studente dovrà dimostrare la sua capacità di tradurre nella pratica le conoscenze acquisite attraverso la risoluzione dei problemi/esercizi proposti.

Comportamenti
Alla fine del corso lo studente avrà acquisito sensibilità nei confronti dell'importanza di una corretta selezione dei materiali polimerici per un'adeguata progettazione. Inoltre, egli/ella sarà in grado di analizzare e correlare gli aspetti relativi a struttura, proprietà e tecnologie di processing dei materiali polimerici allo scopo di effettuare le scelte opportune nell'ambito di una progettazione o di scenari tecnologici di altro tipo.

Modalità di verifica dei comportamenti
L'acquisizione di comportamenti corretti sarà valutata per mezzo di:

- Esame finale orale

la prova è volta a verificare il livello di profitto conseguito dallo studente nell'acquisizione di conoscenze, capacità, comportamenti.

Riguardo, in particolare, alla verifica dei comportamenti, lo studente potrà esser chiamato ad operare delle scelte e a motivare le stesse nel quadro di un possibile scenario tecnologico in cui sia determinante una selezione appropriata di materiali polimerici.

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Per una proficua frequentazione delle lezioni e per lo studio della materia è da ritenersi fondamentale l'aver acquisito una solida conoscenza di:

- Algebra lineare
- Analisi matematica
- Fisica generale
- Chimica
- Termodinamica

È inoltre da ritenersi un prerequisito utile l'aver acquisito una conoscenza di base del comportamento meccanico dei materiali.

Indicazioni metodologiche

- L'insegnamento del corso viene impartito tramite lezioni frontali con l'ausilio di presentazioni al computer e filmati, l'uso della lavagna a gesso e la dimostrazione in classe per mezzo di modelli reali.
- Viene fornita la possibilità di scaricare dal web le slide delle presentazioni e gli appunti predisposti dal docente su alcuni argomenti.
- Il docente consiglia un'interazione basata sui ricevimenti sia nel periodo delle lezioni che durante la preparazione dell'esame.
- Non vengono somministrate prove intermedie.
- Il corso si svolge in lingua inglese.

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Introduction to the course.

- Subject, tentative program, goals.
- Introductory survey on the universe of polymers, classification in plastics and elastomers, recyclable and not recyclable polymers.
- Historical milestones of polymer science and engineering.

Basic review of general concepts in polymer science.

- Molecular structure, homo- and co-polymers, functionality of a monomer, possible skeletal configurations: linear, branched and crosslinked polymers.
- Classification of polymers as thermoplastics, elastomers and thermosets. Semi-crystalline and amorphous thermoplastics. Melting and glass transition.
- Survey on the typical values of properties (mechanical, electrical, density, thermal stability) of most employed thermoplastics, thermosets and elastomers.
- Deformation mechanisms acting in polymers at the microscopic scale and factors that influence the mechanical response. Viscoelasticity of polymers.
- Molecular weight, molar masses and degree of polymerization.

Generalities of step-growth polymerization.

- Linear step polycondensation and polyaddition reactions.
- Control of degree of polymerization in step-growth reactions: Carothers theory and statistical analysis.
- Kinetics of step polymerization and methods for controlling reactions.
- Network step polyaddition. Gelation: significance, problems in the quantitative definition of the gel-point, consequences at microscopic and macroscopic scales. Carothers theory and Flory theory of gelation.
- Brief mention about dendrimers and hyperbranched polymers.

Generalities of chain-growth polymerizations.

- Stages of a linear chain-growth polyaddition. Production of free radicals activators by thermolysis, photolysis and redox reactions. Propagation stage. Termination by combination and disproportionation. Termination by intra- and inter-molecular chain transfer.
- Kinetics of linear chain polyadditions and steady state conditions. Degree of polymerization. Diffusion constraints and diffusion controlled reactions. Autoacceleration. Effects of chain transfer. Molar mass distribution. Effects of temperature. Ceiling temperature.
- Industrial methods for polymerization: bulk, solution, suspension and emulsion processes.
- Network radical polymerization by crosslinking monomers.
- Network radical polymerization of unsaturated (pre-)polymers.

Thermodinamics of ideal solutions.

- Liquid lattice, Gibbs free-energy for mixing, configurational entropy.
- The Flory-Huggins theory and its limitations. Chemical potential.

- Dilute polymer solutions. The cohesive density approach for predictions of polymer solubility.
- Chain dimensions: the freely-jointed chain model, bond angle constraints and short-range steric restrictions, stiffness of a polymer chain. Long-range steric interactions and chains with excluded volume. Expansion parameters for the end-to-end distance and for the gyration radius of a polymer molecule coil.
- Frictional properties of polymers in solutions. Free-draining and non-draining regimes. Hydrodynamic volume and intrinsic viscosity of a polymer in solution in the non-draining limit: the Flory-Fox and the Mark-Houwink-Sakurada equations. Diffusion process in the non-draining limit. Behaviour of polyelectrolytes in solution.

Characterization of polymers at molecular level.

- Techniques for measuring the number average molar mass based on colligative effects. Membrane osmometry. Vapour pressure osmometry. Ebulliometry and cryoscopy. End-group analysis.
- Scattering methods for characterization of polymers: static light scattering by liquids and solutions of small molecules and scattering by large molecules in solution. Effect of molar mass dispersity. The Zimm-plot method for analysis of data. Dynamic light scattering. Photon correlation spectroscopy. Small-angle X-ray and neutron scattering. Purposes, limits and methods for SAXS and SANS analysis.

Measurement of frictional properties of polymers in solutions.

- Dilute solution viscometry. The intrinsic viscosity, the Huggins equation for the reduced viscosity and the Kraemer equation for the inherent viscosity.
- Determination of average molar mass and expansion parameter for polymer molecules in solutions.
- Use of capillary viscometers for measuring the relative viscosity of a polymer in solution.
- Differential viscometer.

Molar mass distribution.

- Fractionation of dilute Polymer Solutions by Phase-Separation.
- Gel permeation cromatography: separation by size exclusion, GPC calibration and data analysis, universal calibration for GPC. Porous gels and eluants for GPC. Instrumentation and procedures for GPC.
- Mass spectroscopy (MS). Mass spectra of polymers. ESI and MALDI methods for soft ionization. Time-of-flight (ToF) mass spectroscopy. Analysis of MALDI-TOF mass spectra of polymers. Use of MALDI MS for examining the chemical structure of polymers.

Spectroscopic methods for characterization of chemical composition and molecular microstructure of polymers.

- The principles of spectroscopy and the Lambert-Beer law.
- Principles of UV-vis spectroscopy, applications in polymer science, essential apparatus and experimental procedures.
- Principles of IR spectroscopy, applications in polymer science, apparatus and experimental procedures, interpretation of IR spectra.
- Principles of Raman spectroscopy, applications in polymer science, interpretation of Raman spectra. Brief mention about Raman microscopy.
- Principles of NMR spectroscopy, interpretation of NMR spectra, absorption splitting by J-coupling. Applications of NMR spectroscopy in polymer science.

The amorphous state of polymers.

- The glass transition and its characteristics. Free volume theories. Factors controlling Tg.
- Macromelucular dynamics in the amorphous state. The Rouse-Bueche theory. The de Gennes reptation theory.
- Different paths to a glass transition: cooling, compression, polymerization.

The crystalline state in polymers.

- Evidences and characteristics of polymer crystal structures. Crystals structures for most common polymers.
- Characteristics of crystals obtained from either dilute solutions, melt cooling or solid-state polymerization. Polymer single crystals. Lamellae and spherulites. Semi-crystalline polymers and determination of the degree of crystallinity. Crystal thickness. Oriented crystals and polymer fibres.
- Defects in polymer crystals.
- Kinetics and thermodynamics of crystallization.

Melting of crystalline polymers.

- Equilibrium melting temperature. Factors that influence melting of polymers. Effects on the melting temperature of crystal thickness, chemical structure, molar mass, branching, copolymerization, annealing.
- Relationship between Tm and Tg.
- Differential scanning calorimetry (DSC): traditional power-compensation and heat-flux apparatuses, experimental procedures and calibration. Qualitative and quantitative interpretation of DSC thermograms.
- Modulated-temperature DSC (MTDSC), separation of reversing and non-reversing thermal events. Crystal perfection before melting.

Elasticity of rubbers.

- Molecular structural requirements for a polymer to show elastomeric properties. Elastomers as entropic springs.
- Natural rubber. Vulcanization.
- Mechanical behaviour of elastomers. Thermodynamics of elastomer deformation. The thermoelastic inversion effects. Statistical theory of elastomer deformation. Effects of entanglements, loops and chain ends. Stress-strain behaviour of rubbers. Strain induced crystallization.

Electrical properties of polymers.

- Survey on the variety of possible electrical properties within the class of polymeric materials. Brief review of the classical and the band models for current transport in conductors and semi-conductors.
- Inherently conducting polymers. Conjugated polymers and their molecular structure. The case of polyacetylene: structure, explanation of its conductivity, doping, polarons and solitons.
- Ionic conduction in polymers: electrophoresis of ionic species from ionomers or from impurities.
- Electrical properties of insulating matrix/conducting fillers composites. Percolative behaviour of the electrical conductivity. Factors influencing the critical value of the filler volume fraction.
- Polymers as insulators: the dielectric breakdown phenomenon and the dielectric strength of polymers.
- Polymer dielectrics: the different mechanisms of electric polarization occurring in polymers, behaviour under time varying electric fields, the complex dielectric permittivity and the dielectric spectrum. Dielectric relaxation processes and models for their description.
- Dielectric spectroscopy methods for measuring and analysing the complex permittivity spectrum.
- Dielectric spectrum of a glass former: recognizable patterns in the behaviour of dielectric constant and loss factor; multiple relaxations, dielectric parameters, ionic conduction.
- Discussion about the influence of temperature on the spectra and on the dielectric parameters of a supercooled glass former.
- Evolution of the dielectric spectra and of the dielectric parameters in time-varying systems: the case of polymerization reactions.
- Dielectric analysis of chemically, thermally and mechanically induced glass transition: differences, analogies and attempts for a unified description of the glass transition.
- Microwave heating.

Processing of polymers.

- Principles of the techniques for processing of polymers.
- Flow properties of polymer melts: bulk deformation, elongational flow (tension stiffening and tension thinning), shear flow (shear thinning). Melt flow index. Apparent viscosity as a function of temperature and molar mass. Viscoelasticity of molten polymers and swell ratio.
- Cooling and solidification of polymer melts.
- Extrusion. Injection moulding. Thermoforming. Blow moulding. Compression moulding. Transfer moulding.

Bibliografia e materiale didattico

Le letture raccomandate includono i seguenti testi:

- R.J. Young, P.A. Lovell, Introduction to Polymers 3rd ed., CRC Press.;
- N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, Principles of Polymer Engineering 2nd ed., Oxford Science Publications;
- Appunti forniti dal docente in merito a specifici argomenti del corso.

Ulteriori letture potranno essere proposte durante il corso.

Modalità d'esame

L'esame finale è composto da una prova orale consistente in un colloquio tra il candidato e i docenti membri della commissione d'esame che ha una durata media variabile tra i 40 e i 60 minuti. Durante la prova orale potrà essere richiesto al candidato di risolvere anche problemi/esercizi scritti davanti alla commissione. Nella prova orale lo studente sarà valutato in base alla sua capacità di discutere gli argomenti del corso con consapevolezza critica e con proprietà di espressione prendendo spunto da problemi/esercizi/domande a risposta aperta o chiusa proposte dagli esaminatori. La prova orale non è superata se il candidato mostra di non essere in grado di esprimersi in modo chiaro e di usare la terminologia corretta e/o se il candidato non risponde correttamente almeno alle domande riguardanti le parti piú basilari del corso.

Ultimo aggiornamento 09/09/2020 10:02