

MATERIALI POLIMERICI

Introduzione

Un polimero è una macro-molecola caratterizzata da un elevato peso molecolare e costituita da un gran numero di gruppi molecolari uguali o diversi, uniti a catena mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame (covalente). La molecola a partire dalla quale il polimero viene preparato e da cui l'unità ripetente risulta derivata, viene chiamata 'monomero' il quale può aggiungersi mediante l'azione della temperatura, della pressione o di un catalizzatore; la **polimerizzazione** è la reazione chimica che porta alla sua costituzione.

L'ampissima varietà di reazioni disponibili per la preparazione dei polimeri può essere ricondotta a due classi principali: la *policondensazione* e la *poliaddizione*.

I polimeri sono materiali tenaci, duttili, resistenti agli agenti corrosivi, alcuni sono ottimi isolanti e il fatto di possedere un basso costo ne rappresenta il principale vantaggio.

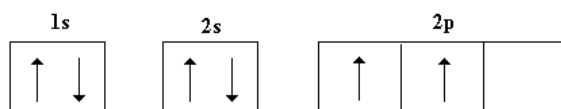
Gli **alcheni** rivestono un ruolo importante nella formazione di polimeri. Si tratta di idrocarburi insaturi per la presenza di un doppio legame tra due atomi di carbonio nello stato di ibridazione sp^2 ; il doppio legame ('alchenico') $C = C$ è formato da un legame σ e da un legame π . Sono essenzialmente costituiti da carbonio e idrogeno, hanno formula bruta C_nH_{2n} e sono noti anche come "olefine". I più conosciuti sono l'etene (C_2H_4), il butene (C_4H_{10}) ed il propene (C_3H_6).

Gli alcheni possono essere ottenuti per disidratazione degli alcoli o per deidroalogenazione di alogenuri alchilici: questi processi infatti portano alla formazione del doppio legame $C=C$.

6.1 CENNI DI CHIMICA ORGANICA

Viene attualmente definito **composto organico** qualsiasi composto del carbonio in cui questo elemento abbia numero di ossidazione inferiore a +4.

Nel suo stato fondamentale, l'atomo di carbonio ha la seguente configurazione elettronica:



ma in uno stato 'eccitato' può diventare:

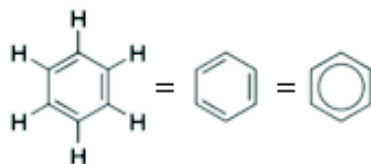


In chimica organica, i composti di carbonio ed idrogeno sono divisi in due classi: i composti aromatici (identificati dal simbolo Ar) ed i composti alifatici (identificati dal simbolo R).

Composti aromatici

Sono definiti come **composti aromatici** o **areni** (simbolo **Ar-H**) tutti i composti organici che contengono uno o più **anelli aromatici** nella loro struttura; un anello aromatico è un sistema ciclico a struttura planare in cui tutti gli atomi coinvolti condividono tramite i loro orbitali *p* un totale di $4n+2$ elettroni, dove *n* è un intero positivo

Capostipite dei composti aromatici è il benzene, avente formula bruta C_6H_6 . La sua struttura è planare e presenta i sei atomi di carbonio disposti ai vertici di un esagono regolare; i legami tra due atomi di carbonio vicini sono intermedi - in termini di lunghezza e di forza - tra un legame singolo ed un legame doppio:



Composti alifatici

Nei **composti alifatici**, gli atomi di carbonio possono legarsi dando vita a catene lineari, ramificate o ad anelli. Possono essere presenti legami singoli (**alcani**), doppi (**alcheni**) o tripli (**alchini**). Oltre all'idrogeno altri elementi possono legarsi ad una catena di carbonio, i più comuni sono l'ossigeno, l'azoto, lo zolfo ed il cloro. Viene normalmente indicata come serie alifatica, serie grassa o serie aciclica tutta la classe dei composti alifatici a catena aperta.

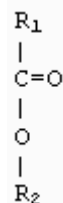
Il più semplice composto alifatico è il metano (CH_4).

Tra i composti alifatici si annoverano gli alcani, come gli acidi grassi e la paraffina, gli idrocarburi, gli alcheni come l'etilene e gli alchini come l'acetilene.

Esteri

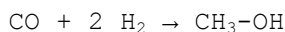
Gli esteri sono composti organici prodotti dalla reazione di acetilazione (reazione chimica in cui viene legato un gruppo acetile ($CH_3(C=O)-$) ad una molecola di un alcol o di un fenolo con acido carbossilico o un suo derivato.

La molecola degli esteri ha questa struttura caratteristica:



Alcoli

Gli 'alcol' sono composti organici di struttura simile agli alcani in cui un atomo di idrogeno è sostituito da un gruppo ossidrile $-OH$. Ad esempio il metanolo (o alcol metilico, o spirito di legno) si produce principalmente per idrogenazione catalitica dell'ossido di carbonio:



6.2 I POLIMERI PER L'ELETTRONICA

I polimeri nel settore dell'industria elettronica possono avere un duplice ruolo:

- possono essere usati come isolanti (hanno una buona stabilità termica fino a $\sim 500^\circ C$), come protezione di dispositivi, come adesivi e come materiali per la fabbricazione di circuiti integrati (IC). In questo caso svolgono un ruolo detto "passivo";
- possono essere utilizzati nella fabbricazione di diodi e transistori come conduttori elettronici e nel campo dell'ottica non-lineare come conduttori fotonici. In questo caso il loro ruolo è detto "attivo".

Essi sono parte integrante di alcuni processi, primo fra tutto la protezione dei circuiti integrati che essendo estremamente delicati, necessitano di agenti protettivi contro azioni meccaniche, corrosione, umidità ecc. degli ambienti in cui vengono utilizzati.

6.3 CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI

TERMOPLASTICI

Potendo la struttura dei polimeri risultare sia lineare che tridimensionalmente reticolata, le macromolecole presenteranno differenti caratteristiche chimico-fisiche; i primi vengono indicati con il nome di **termoplastici** in quanto per azione del calore o di plastificanti (o anche di solventi) è possibile allontanare tra loro le singole catene lineari disgiunte fino a farle rispettivamente fondere, rammollire o disciogliere; le lunghe catene sono tenute assieme da legami di Van der Waals e riabbassando la temperatura possono riprendere le proprietà iniziali.

Un polimero termoplastico si può trovare in quattro stati:

- stato liquido: le catene si muovono liberamente
- stato amorfo gommoso: le catene si muovono sotto sforzo
- stato cristallino: ordinamento regolare delle catene
- stato amorfo vetroso: disposizione disordinata delle catene

Per temperature sufficientemente elevate, l'agitazione fa ruotare i legami C–C e questo fa sì che il polimero si trovi nella forma di matassa aggrovigliata detta *random coil*; tale conformazione conferisce al polimero un basso modulo elastico.

I polimeri termoplastici possono essere amorfi o semicristallini: i primi sono trasparenti, gli altri sono invece opachi. I polimeri amorfi, al di sotto della temperatura di fusione, hanno catene intrecciate e attorcigliate; presentano una certa resistenza ed elasticità e se non sono caricati mantengono la loro forma. I polimeri semicristallini sono invece costituiti da zone cristalline (in cui le catene polimeriche sono disposte in maniera ordinata, seguendo tutte la stessa orientazione) intervallate da zone amorfe.

Il comportamento dei polimeri amorfi è fortemente influenzato dalla temperatura: alla temperatura di transizione vetrosa i movimenti delle catene si riducono a tal punto che il materiale diviene compatto e rigido, e vi è una variazione di circa tre ordini di grandezza del modulo elastico. La temperatura di transizione vetrosa non è costante, ma dipende dal peso medio ponderale e dalla velocità di raffreddamento del polimero.

TERMOINDURENTI

I polimeri reticolati formano invece le **resine termoindurenti** così chiamate in quanto una volta assunta la configurazione tridimensionale non sono più plastificabili dal calore e non possono più essere portate in soluzione mediante liquidi solventi o plastificanti. In altre parole un materiale termoplastico può essere rifuso molte volte senza modificazione alcuna della sua natura, mentre un materiale termoindurente (o termostabile) sottostà ad una modificazione permanente (cioè una trasformazione chimica) se viene portato a fusione e quindi, solidificando, raggiunge un rigido e fragile reticolo tridimensionale che non può più tornare a fondere.

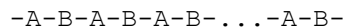
I polimeri termoindurenti vengono prodotti in due fasi: in una prima fase vengono prodotte le catene polimeriche, mentre nella fase successiva (che è rappresentata da un riscaldamento o da una reazione chimica catalizzata) le catene polimeriche vengono fatte reticolare.

COPOLIMERI

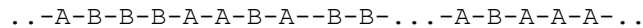
Il termine copolimero indica tutte quelle macromolecole la cui catena polimerica contiene monomeri di due o più specie differenti. Quando invece un polimero è costituito dall'unione di piccole molecole di partenza (monomeri) di un solo tipo, viene detto omopolimero.

Una prima classificazione dei copolimeri si può effettuare in base alla disposizione dei diversi monomeri all'interno della catena polimerica. Se ipotizziamo di avere un copolimero formato da due diversi monomeri che chiameremo A e B si possono presentare i seguenti casi:

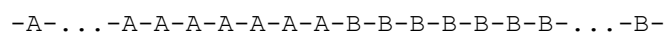
- ***copolimero alternato***: quando due monomeri sono disposti in modo alternato nella catena polimerica.



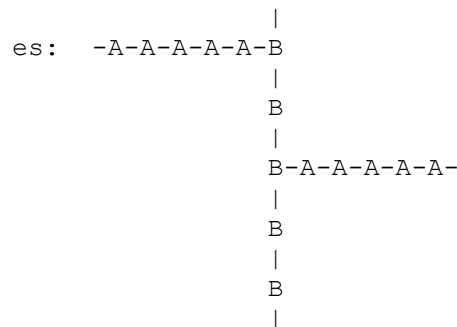
- ***copolimero statistico o random***: i due monomeri sono presenti nella catena senza un ordine preciso.



- ***copolimero a blocchi***: in un copolimero a blocchi, tutti i monomeri di un tipo e quelli dell'altro sono raggruppati in due blocchi distinti ma uniti ad un estremo. Un copolimero a blocchi può essere pensato come due omopolimeri uniti alle estremità terminali:



- ***copolimero innestato o graft***: si presenta se catene di polimero costituito da monomero di tipo A sono innestate ad una catena di monomero B.



Lo scopo della copolimerizzazione è quello di combinare le caratteristiche e le qualità di due o più elementi differenti.

ELASTOMERI

Vi è poi la categoria degli **elastomeri** (che possono essere sia termoindurenti che termoplastici) a cui appartengono tutte le sostanze naturali o sintetiche con proprietà chimico-fisiche tipiche del caucciù (gomme) a più peculiare delle quali è la capacità di subire grosse deformazioni elastiche, ad esempio il poter essere allungati diverse volte riassumendo la propria dimensione una volta ricreata una situazione di riposo.

6.4 INDICATORI

Funzionalità di un monomero

Per funzionalità di un monomero si intende il numero di siti a cui può essere attaccato una nuova molecola, quindi essa individua il tipo di polimero che può essere formato. Affinchè un polimero si formi, la funzionalità deve essere almeno pari a maggiore o uguale a 2 (se è pari a due, il polimero che si forma è di tipo lineare, quindi termoplastico, se maggiore di due si forma un 'network' tridimensionale, quindi termoindurente).

Grado di polimerizzazione

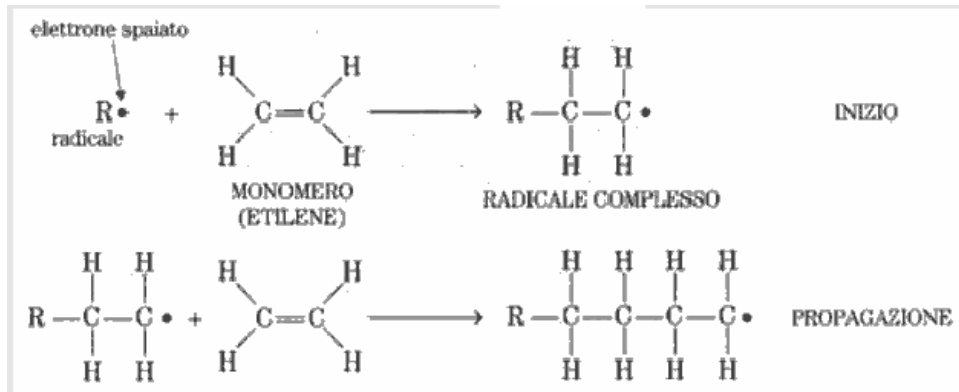
Indica quante unità ripetitive sono presenti all'interno di una catena polimerica e si ottiene dal rapporto tra il peso molecolare del polimero ed il peso molecolare del monomero di partenza. Per polimeri termoindurenti, il grado di polimerizzazione è infinito.

6.5 PROCESSI DI POLIMERIZZAZIONE

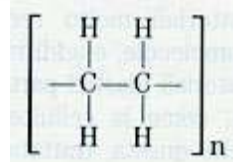
POLIADDIZIONE

Come già accennato, i polimeri possono essere realizzati per poliaddizione e per policondensazione, quindi esiste una classificazione in base al tipo di processo utilizzato per la loro costituzione.

Nei polimeri da **poliaddizione** la reazione di polimerizzazione coinvolge molte molecole di monomero che reagiscono tra loro, in presenza di un attivatore, cioè di una sostanza in grado di liberare un radicale (atomo/molecola che presenta un elettrone spaiato):



La reazione termina quando due radicali si incontrano. Si possono ottenere macromolecole contenenti fino a 100-1000 unità di monomero.



dove n, in basso a destra, fuori dalla parentesi, indica il grado di polimerizzazione, cioè il numero di molecole del monomero che hanno reagito per formare il polimero.

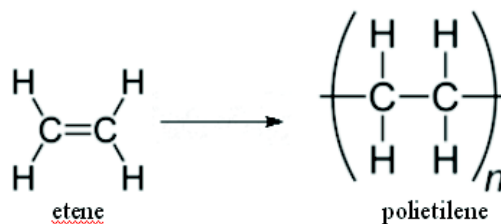
Aumentando il grado di polimerizzazione, cioè il peso molecolare, nei polimeri aumentano la temperatura di rammollimento, la resistenza a trazione, la durezza, la viscosità.

Poiché tale processo avviene per addizioni successive (senza che siano presenti sottoprodotti) si tratta (nella maggior parte dei casi) di una **polimerizzazione a catena** (i monomeri diventano parte del polimero simultaneamente).

Vediamo una serie di polimero ottenuti con la tecnica della poliaddizione.

POLIETILENE

Il polietilene (più comunemente noto come polietilene, **PE**) è il più semplice dei polimeri sintetici ed è il più comune fra le materie plastiche; si ottiene per poliaddizione. Viene spesso indicato con la sigla "PE", così come ad esempio si usa "PS" per il polistirene o "PVC" per il polivinilcloruro. Ha formula chimica $(-C_2H_4-)_n$ dove 'n' può arrivare fino ad alcuni milioni. Il polietilene si sintetizza a partire dall'etene, la cui molecola è caratterizzata dal doppio legame fra gli atomi di carbonio che la rende particolarmente stabile:



Le catene possono essere di lunghezza variabile e più o meno ramificate.

Il polietilene appartiene alla famiglia delle resine termoplastiche e si presenta come un solido trasparente (forma amorfa) o bianco (forma cristallina) con ottime proprietà isolanti e di stabilità chimica; è un materiale molto versatile ed una delle materie plastiche più economiche. Gli usi più comuni sono come isolante per cavi elettrici, contenitori di vario tipo, tubazioni, etc...

POLIPROPILENE

Il propilene (o propene, PP) è un alchene avente tre atomi di carbonio, due dei quali legati con un doppio legame. Attraverso polimerizzazione si ottiene il polipropilene:

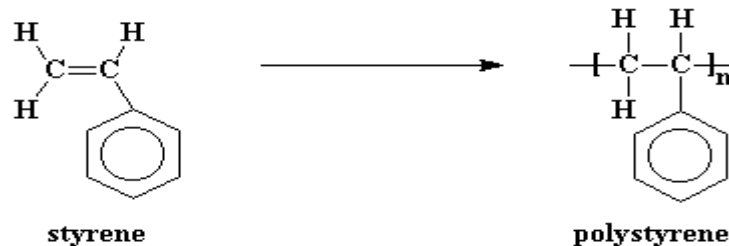


il doppio legame che unisce i due atomi di carbonio si spezza per formare una catena (da destra e da sinistra). Il polipropilene ha conosciuto un grande successo nell'industria della plastica, ma è usato come isolante per cavi elettrici, in alternativa al cloruro di polivinile ed anch'esso appartiene alla categoria dei polimeri termoplastici.

POLISTIRENE

Il polistirene (o polistirolo) è il polimero dello stirene. È un polimero termoplastico, ovvero può essere fuso e rimodellato dalla struttura lineare. A temperatura ambiente è una plastica rigida trasparente; oltre i 70 °C, al crescere della temperatura diviene sempre più plastico e scorrevole, inizia a decomporsi alla temperatura di 270 °C.

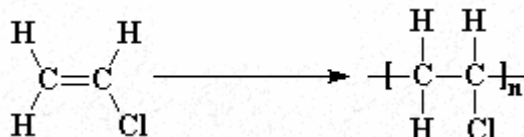
La polimerizzazione dello stirene (spontanea benché lentissima anche a temperatura ambiente se lo stirene non contiene appositi composti inibitori) è una reazione di polimerizzazione per addizione che viene spesso favorita da prodotti (detti iniziatori) capaci di produrre radicali, quali ad esempio i perossidi.



In funzione delle condizioni di reazione è possibile regolare la lunghezza delle catene polimeriche, che solitamente consistono di un numero di residui di stirene compreso tra 500 e 2000. La lunghezza della catena determina la viscosità del polimero. È trasparente, duro, rigido, di discrete proprietà meccaniche e resistente a molti agenti chimici acquosi. È un ottimo isolante elettrico per condensatori, ed è praticamente anigroscopico (idrorepellente). Il polistirene viene generalmente venduto in forma di sfere o piccoli chips trasparenti, adatti per essere fusi ed iniettati negli stampi o trasformati, per calandratura, in lastre per termoformatura o per l'accoppiaggio.

POLIVINILCLORURO

Il PVC è un polimero termoplastico che risulta dalla polimerizzazione del monomero cloruro di vinile (CVM, cloruro di vinile monomero) ed è costituito per il 57% di cloro e per il resto di carbonio e idrogeno.

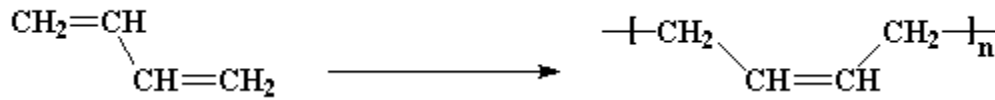


Anch'esso è prodotto per poliaddizione. Altri polimeri ottenuti per poliaddizione sono: il polimetilmetacrilato (PMMA), il politetrafluoroetilene (PTFE) ed il poliacrilonitrile (PAN).

Le applicazioni più rilevanti sono la produzione di tubi per edilizia (ad esempio grondaie e tubi per acqua potabile)

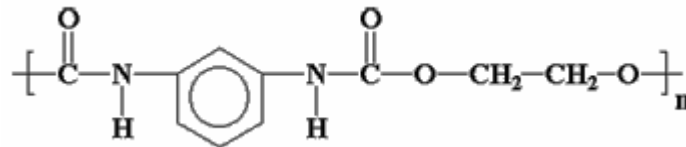
POLIBUTADIENE

Il polibutadiene è una gomma sintetica che possiede elevata resistenza all'uso tanto da essere impiegata nella fabbricazione di pneumatici per automobili. La sua elasticità gli conferisce un recupero post stress dell'80%. Chimicamente il polibutadiene è un polimero costituito da unità monomere di butadiene.



POLIURETANO

Rappresenta una vasta famiglia di polimeri termoindurenti in cui la catena polimerica è costituita di legami uretanici -NH-(CO)-O-



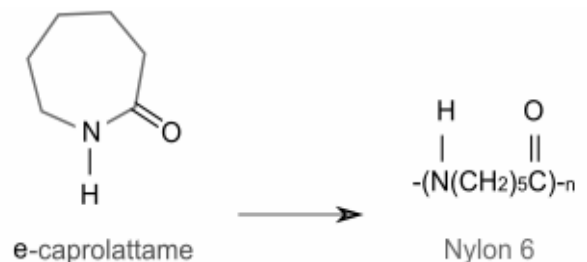
La sigla identificativa è PU e a differenza di quelli appena visti, si ottiene attraverso una **polimerizzazione a stadi**

POLICONDENSAZIONE

La **policondensazione** è una reazione di sintesi tra composti che possiedono più gruppi funzionali e che coinvolge l'eliminazione di specie a basso peso molecolare (ad es. H_2O , HCl o un alcool); poiché le reazioni che avvengono sono indipendenti l'una dall'altra e avvengono per stadi (ad es. un monomero si lega ad un altro monomero e forma un dimero, questo a sua volta può reagire con un altro monomero e formare un trimero, oppure può legarsi ad un cloruro, o ancora può legarsi ad un altro dimero e formare un tetramero, etc...) parleremo di **polimerizzazione a stadi** (ma non sempre le due definizioni coincidono, vedi poliuretano). Di seguito vediamo alcuni esempi.

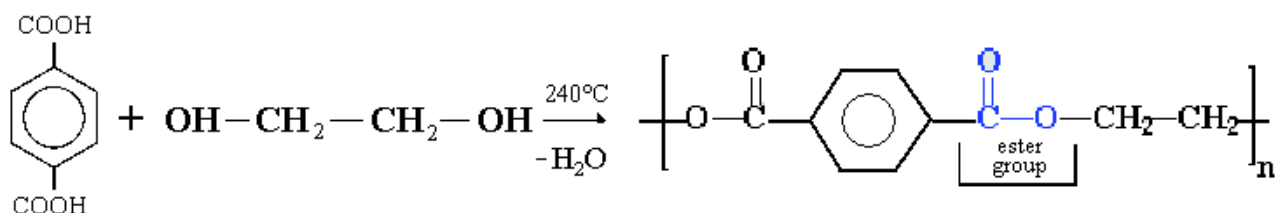
NYLON

I nylon sono tra i polimeri (termoindurenti) più comuni per realizzare delle fibre. Il nylon si trova praticamente in tutti i vestiti, ma anche in altri posti, come polimero termoplastico; a fianco è illustrato il nylon 6 che si ottiene per polimerizzazione dell'ε-caprolattame.



POLIESTERI

I poliesteri sono polimeri (termoplastici) sotto forma di fibre con catene principali di idrocarburi contenenti legami esteri, da cui deriva il nome.

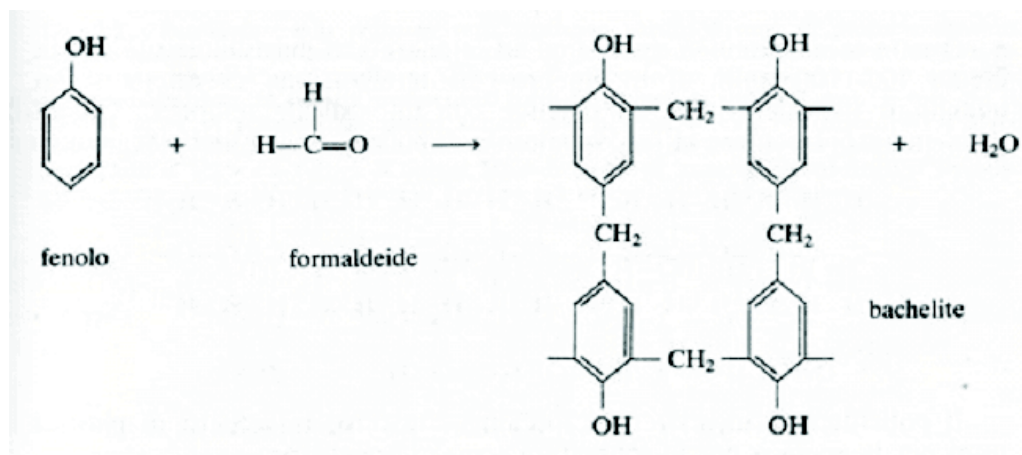


La struttura della figura viene detta polietilentereftalato (PET) poiché è formato da gruppi di etilene e da gruppi di tereftalato; è prodotto per 'esterificazione' (con eliminazione di acqua) tra acido tereftalico e glicol etilenico (rispettivamente in figura).

Le caratteristiche dei fili di poliestere sono, oltre ad un'ottima tenacità e resilienza, un'elevata resistenza all'abrasione, alle pieghe e al calore, un elevato modulo di elasticità e una minima ripresa di umidità nonché una buona resistenza agli agenti chimici e fisici. Sono combustibili, ma, a causa dell'intrinseca termoplasticità, tendono alla fiamma a ridursi fino ad estinguersi. Sfruttando le sue proprietà dielettriche il poliestere viene inoltre impiegato nella produzione di alcuni tipi di condensatore.

BACHELITE

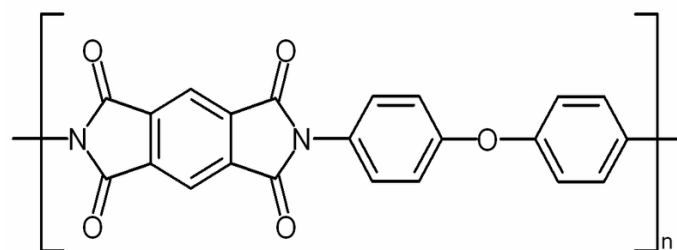
la bachelite è un prodotto duro, rigido e insolubile, assai usato per le manopole degli apparecchi elettrici che si ottiene attraverso una reazione tra il *fenolo* e la *formaldeide*:



KAPTON

Il *Kapton* è una pellicola poliimide sviluppata dalla DuPont in grado di rimanere stabile in un'ampia gamma di temperature, dai -269 °C a più di 400 °C. Fu uno dei primi polimeri (si ottiene per policondensazione) ad essere impiegato in ambito aerospaziale; è usato, tra le altre cose, nei circuiti stampati flessibili progettati per garantire un'ampia protezione termica;

La sintesi del *Kapton* è un esempio dell'uso di una dianidride in una polimerizzazione a stadi. Il polimero intermedio, conosciuto come 'acido poliamico' è solubile a causa dei forti legami a idrogeno con il solvente polare di solito utilizzato nella reazione; la chiusura della catena avviene ad alte temperature (si rimanda la sua preparazione al paragrafo delle poliimmidi):



E' caratterizzato da una elevata stabilità meccanica e termica, ha una buona resistenza chimica ed è trasparente ai raggi X.

Il Kapton è stato largamente impiegato come isolante nei cablaggi elettrici per aviazione civile e militare, come conseguenza della maggiore leggerezza in confronto con altri isolanti (a parità di caratteristiche di isolamento e resistenza a temperatura). In seguito, fu notato che il Kapton non era molto resistente allo stress meccanico tipico dell'impiego aeronautico; principalmente vennero individuati fenomeni di abrasione all'interno dei cablaggi dovuti alle vibrazioni. Come conseguenza, molti velivoli hanno dovuto subire ampie operazioni di manutenzione ai cavi e, a volte, è stato necessario sostituire l'intero sistema di cablaggi con isolante in kapton, in quanto il mancato isolamento elettrico causava dei corto circuiti.

6.6 METODI INDUSTRIALI

POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE

La polimerizzazione in emulsione è un tipo di polimerizzazione a catena in cui l'ambiente di reazione è costituito da un monomero, un solvente (in genere acqua) e un emulsionante (ad es. sapone) che ha lo scopo di stabilizzare la formazione di piccole goccioline di monomero; il prodotto finale risulta però inquinato dagli ingredienti della emulsione, che ne danneggiano soprattutto le qualità elettriche.

POLIMERIZZAZIONE IN SOSPENSIONE

La polimerizzazione in sospensione è una modificazione della precedente, per mezzo della quale si tende a eliminare l'emulsionante e il relativo inquinamento; in tale tecnica le goccioline di monomero sono mantenute omogeneamente sospese nel liquido mediante elevata agitazione. Il prodotto finale, sotto forma di perle di dimensioni maggiori di quelle submicroniche dell'emulsione, presenta una migliore purezza, per cui quest'ultima tecnica è anche quella più usata.

POLIMERIZZAZIONE IN SOLUZIONE

Si sciogliono monomero e catalizzatore in un opportuno solvente organico; il calore sviluppato viene assorbito dal solvente ed è più facile controllare la viscosità del sistema. Questo metodo è impiegato quando il polimero si usa in soluzione (nel caso di vernici e adesivi per esempio).

POLIMERIZZAZIONE DI MASSA

La polimerizzazione di massa consiste nel miscelare il monomero con un opportuno catalizzatore e quindi, secondo i casi, riscaldarlo o raffreddarlo. Essa ha il pregio di assicurare un elevato grado di purezza del prodotto finale, che sarà inquinato solo dal catalizzatore, ma presenta vari inconvenienti fra cui surriscaldamenti locali, difficoltà di asportare il calore di reazione e incertezza nel controllo del peso molecolare.

Generalmente viene usata per reazioni di policondensazione (fenolo-formaldeide, polistireni, nylon).

* * * *

In relazione al metodo di preparazione e dalle condizioni sperimentali possono formarsi macromolecole contenenti ramificazioni laterali (branching). Tali ramificazioni riducono l'impacchettamento delle catene polimeriche e favoriscono la disposizione casuale nello spazio; indeboliscono i legami secondari abbassando, quindi, la resistenza a trazione del materiale,

6.7 LE POLIIMMIDI NEL CAMPO DELL'ELETTRONICA

La poliimmide (PI) è un polimero (termoindurente) che fa parte delle materia plastiche ad "alte prestazioni" in quanto offre elevate prestazioni in termini di resistenza alle alte temperature e all'usura e basso attrito.

È utilizzata nell'industria automobilistica, aerospaziale, dei semiconduttori e in altri comparti industriali. Vediamo quali sono le possibili applicazioni.

DIELETTICI

La chiave della realizzazione dei circuiti VLSI è sicuramente il fatto di poter interporre più strati di metallo sovrapposti e realizzare circuiti molto piccoli con un gran numero di componenti. E' chiaro che ogni strato deve essere isolato dai due adiacenti e per fare questo si utilizzano in modo particolare, oltre agli ossidi di silicio, film di poliimmide caratterizzati da ottima planarità e spessori comparabili a quelli di strati di ossido ottenuti con una convenzionale tecnica di deposizione da vapore chimico.

RIVESTIMENTI PROTETTIVI

Un altro campo di applicazione riguarda la produzione di pellicole protettive per salvaguardare i circuiti dall'umidità o da agenti corrosivi (oltre che garantire una protezione di natura meccanica ai chip).

SCHERMI DI PROTEZIONE DAI RAGGI ALFA

E' stato appurato che le radiazioni alfa (generate da radioisotopi di torio e uranio presenti in alcuni materiali utilizzati come involucri di apparati elettronici) possono provocare errori transitori in determinati dispositivi di memoria e conseguente malfunzionamento. Un sottile strato di poliimide ad elevata purezza può essere utilizzato per proteggere e assorbire tali radiazioni.

GUIDE D'ONDA E FIBRE OTTICHE

Sono mezzi trasmissivi costituiti da un *core* (dove si propaga la radiazione) e un *cladding* (con più basso indice di rifrazione rispetto al *core* per garantire il confinamento della radiazione).

Le interconnessioni ottiche hanno ormai rimpiazzato quelle convenzionali di tipo elettrico ed il silicio è il materiale più utilizzato per la fabbricazione di guida d'onda perché trasparente ad un elevato range di lunghezze d'onda, ma i dispositivi realizzati con tale tecnologia hanno problemi di peso e di elasticità. Sono tuttora in corso studi sul possibile impiego di materiali polimerici per la produzione di questi mezzi trasmissivi, come ad esempio il polimetilmetacrilato (in forma abbreviata PMMA), il polistirene e il policarbonato. Questo set di polimeri però non possiede la stabilità termica richiesta ($>400^{\circ}\text{C}$) per determinate applicazioni ottiche ed elettroniche.

Le fibre ottiche polimeriche sono realizzate in materiale polimerico anziché in vetro; rispetto alle fibre realizzate in vetro, hanno un diametro del *core* più grande, resistenza meccanica elevata, attenuazione più elevata e più bassa resistenza termica.

CELLE SOLARI

Sebbene i polimeri non abbiano un'elevata trasparenza ottica, sono particolarmente impiegati come componenti nella fabbricazione di celle solari e sistemi di controllo termico in ambito aerospaziale.

6.7.1 PROPRIETA' CHIMICHE E FISICHE

C'è da dire che le poliimmidi richiedono processi di realizzazione semplici e poco costosi a differenza di altri materiali (come nitruro e ossidi di silicio) utilizzati per gli stessi scopi. Inoltre le loro caratteristiche possono essere variate, modificandone il contenuto molecolare (cosa che non si può certo fare con SiO_2 e SiN_4).

Molti dispositivi ottici ed elettronici, durante i processi di fabbricazione, vengono immersi in sostanze solventi per attacchi e bagni chimici: fatta eccezione per i solventi poliimmidi, le altre poliimmidi sono immuni a questi tipi di attacchi.

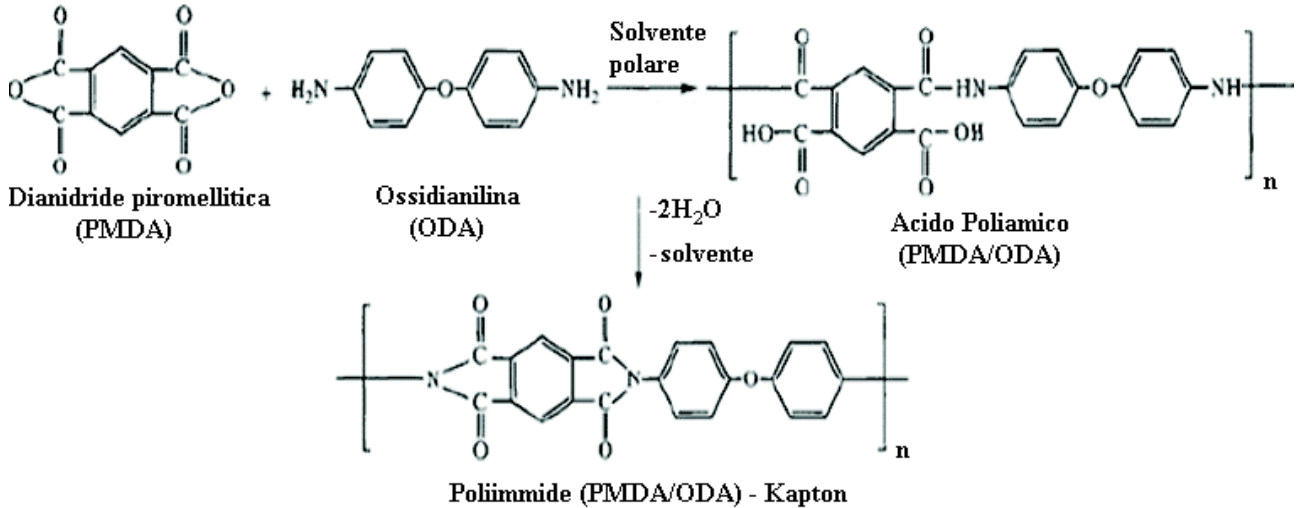
Le impurità dei materiali isolanti (costituite per lo più da ioni di sodio Na^{++}) possono causare il malfunzionamento e il degrado degli apparati. Questo genere di contaminazione può essere evitata attraverso l'impiego di poliimmidi ad elevata purezza.

Un'altra caratteristica delle poliimmidi è la bassa costante dielettrica ϵ : ciò influisce sul ritardo di propagazione che è proporzionale ad ϵ con una legge del tipo $\epsilon^{1/2}$:

L'eccellente adesione dei film poliimmidi tra i vari strati presenti, rappresenta un importante fattore nella durata di un dispositivo; infatti l'eventuale presenza di difetti, di irregolarità e di vuoti tra una superficie può causare malfunzionamento; per migliorare l'aderenza con le superfici vengono utilizzati anche polimeri siliconici (infatti gli atomi dei polimeri siliconici si legano agli strati con legami di tipo covalente, ben più forti e stabili dei legami di Van der Waals).

6.7.2 PRODUZIONE

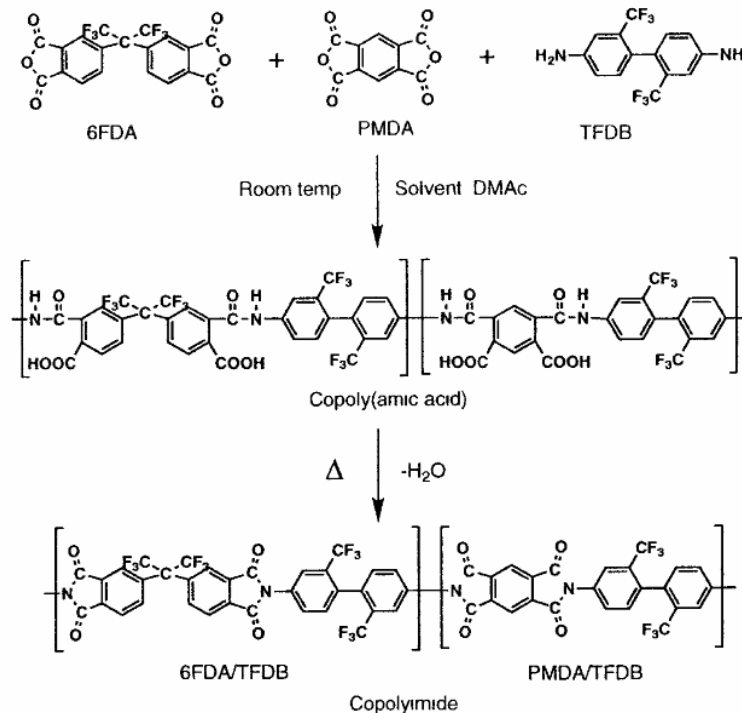
Le polimmidi possono essere preparate per reazione fra dianidridi aromatiche e diammine aromatiche in solventi polari. Nell' esempio illustrato, si parte da una molecola di dianidride polimetilica PMDA (dianidride - *benzenetetracarbossilica*) e una di diammina aromatica ODA (diammina - *ossidianilina*):



I processi di realizzazione di film di poliimide sono del tutto simili ai processi litografici sebbene lo spessore dei film sia del tutto differente (5 ÷ 20 μm contro 1 ÷ 3 μm ottenuti dalla litografia). Molto spesso è richiesto di modificare le proprietà chimiche e fisiche in base alle esigenze. Essenzialmente si richiede infatti di ottenere materiali con una bassa costante dielettrica, ottima trasparenza ottica, elevata stabilità termica, opportuno indice di rifrazione (attraverso copolimerizzazione).

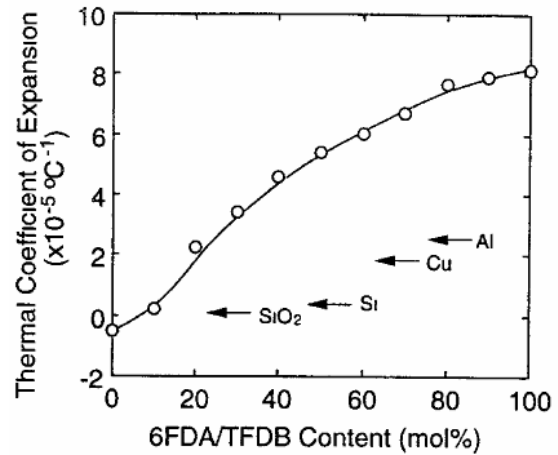
6.7.3 COPOLIMERIZZAZIONE

In basso è illustrato uno schema di copolimerizzazione con cui si forma una macromolecola di copoliimide a partire da tre molecole: 6FDA (esafluoropropano dianidride), PMDA (già vista) e TFDB (trifluorometil-diamminobifenil) e la tabella relativa alle caratteristiche della catena formata.



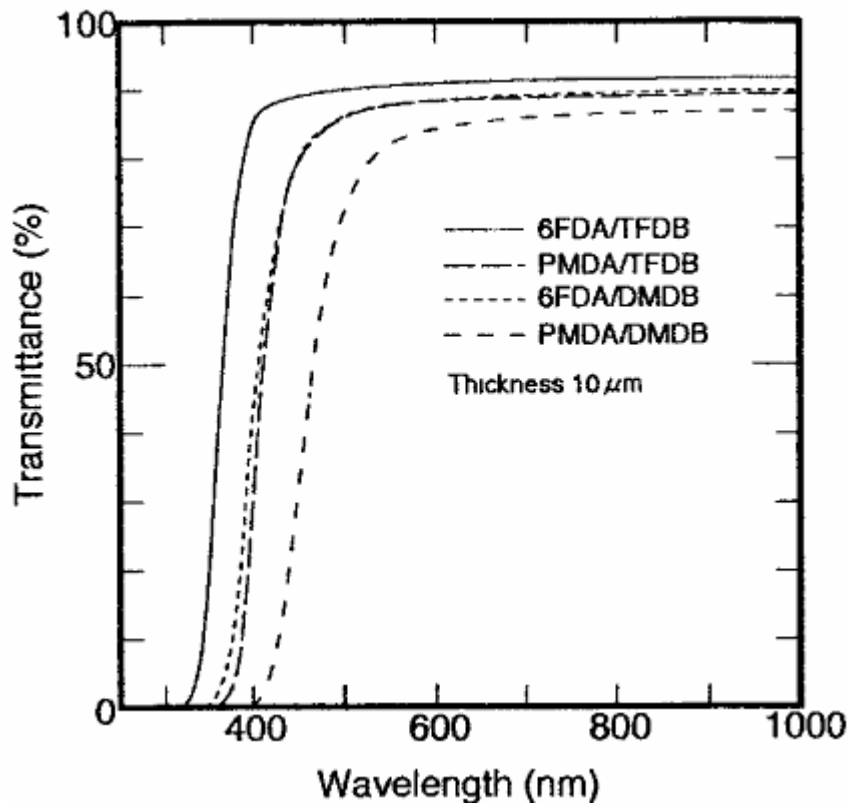
Si è osservato che il contenuto di fluoro influenza l'assorbimento di umidità alle sostanze liquide (*water absorption*).

A fianco è illustrato l'andamento del coefficiente di espansione termica in base al contenuto molecolare (in percentuale) di 6FDA/TFDB.



6.7.4 MODIFICA DELLA TRASPARENZA NEL VISIBILE

Il contenuto di fluoro influenza la trasmissione della lunghezza d'onda nel visibile. Ad esempio nella poliimide DMDB (dimetil-diamminobifenil) sono presenti gruppi -CH₃ al posto dei gruppi CF₃ presenti nella TFDB. Tale sostituzione shifta l'assorbimento di cut-off ad una lunghezza d'onda più elevata (50 nm). Quindi il contributo di fluoro (che modifica la costante di forza dei legami e irrigidisce il sistema) fa sì che determinate lunghezze d'onda vengano fatte passare e non assorbite: ciò significa avere minori perdite in termini di trasmittanza.



L'assorbimento della radiazione visibile dipende dai meccanismi del trasferimento di carica, mentre quello del vicino infrarosso dipende dalle vibrazioni molecolari. La presenza di acqua/umidità aumenta l'assorbimento della luce a 1.4 μm a causa delle vibrazioni dovute all'allungamento del legame O – H (seconda armonica, 2νOH(H₂O)) come illustrato nella figura successiva, che mostra l'assorbimento dello spettro luminoso nel caso di 6FDA/TFDB e di 10FEDA/4FMPD:

