



Università degli studi di Padova

Facoltà di ingegneria

Dipartimento di tecnica e gestione dei sistemi industriali

Tesi di Laurea di Primo Livello

Analisi delle macromolecole e principali applicazioni

Relatore

Ch.Mo. Prof. Mirto Mozzon

Ch.Mo. Prof. Rino A. Michelin

Laureando

Lunardon Andrea

Anno accademico 2012-2013

Indice

INTRODUZIONE.....	6
Capitolo 1: Introduzione a materie plastiche ed elastomeri.....	7
1.1 Definizioni.....	7
1.2 Cenni storici.....	8
Capitolo 2: Gli alti polimeri.....	11
2.1 Struttura molecolare degli alti polimeri.....	11
2.2 Proprietà generali degli alti polimeri.....	14
2.3 Peso molecolare degli alti polimeri.....	19
2.4 Proprietà meccaniche e temperatura.....	22
2.5 Stabilità termica degli alti polimeri.....	24
Capitolo 3: Additivi per materie plastiche ed elastomeri.	
3.1 Cariche.....	27
3.2 Plastificanti.....	28
3.3 Rinforzanti.....	31
3.4 Antiossidanti, stabilizzanti e anti invecchianti.....	33
3.5 Antistatici.....	35
3.6 Ritardanti della combustione.....	36
3.7 Pigmenti e coloranti.....	37
3.8 Lubrificanti.....	38
Capitolo 4: Tecnologia dei plastomeri e degli	

elastomeri.....	39
4.1 Tecnologia e lavorazione dei plastomeri.....	41
4.2 Tecnologia e lavorazione degli elastomeri.....	50
4.3 Materie plastiche e ecologia.....	54
Capitolo 5: Caratteristiche, proprietà, lavorazioni e	
impieghi dei principali materiali plastici.....	56
5.1 Il Polietilene.....	56
5.1.1 Caratteristiche e proprietà.....	56
5.1.2 Lavorazioni e impieghi.....	58
5.2 Il Polipropilene isotattico.....	59
5.2.1 Caratteristiche e proprietà.....	59
5.2.2 Lavorazioni e impieghi.....	60
5.3 Il Polistirolo.....	62
5.3.1 Caratteristiche e proprietà.....	62
5.3.2 Lavorazioni e impieghi.....	64
5.4 Il Polivinilcloruro.....	64
5.4.1 Caratteristiche e proprietà.....	64
5.4.2 Lavorazioni e impieghi.....	66
5.5 I Policarbonati.....	68
5.5.1 Caratteristiche e proprietà.....	68
5.5.2 Lavorazioni e impieghi.....	69
Bibliografia.....	70

INTRODUZIONE

Il tema di questo lavoro sono le macromolecole, con particolare attenzione allo studio delle materie plastiche e alle loro applicazioni principali. Ho deciso di trattare questo argomento perché la plastica è molto familiare a chiunque oggi; con essa sono fabbricati gli oggetti più disparati di uso quotidiano: non c'è praticamente un ambito di attività (professionale, di routine giornaliera o di svago) che non preveda l'uso di prodotti di plastica o contenenti plastica. Le materie plastiche (che la terminologia scientifica chiama 'materiali polimerici' o polimeri) sono infatti i materiali più utilizzati del ventesimo secolo. L'obiettivo primario di questa stesura è quello di fornire una presentazione realistica di quello che è il mondo delle applicazioni dei materiali polimerici nella realtà quotidiana di ciascun individuo, partendo quindi dall'analisi prettamente chimica dei materiali arriviamo ad una esposizione delle applicazioni pratiche e le varianti tecnologiche che ogni materiale ha nello specifico.

Il primo capitolo è costituito da due sezioni, la prima fornisce le definizioni necessarie per un approccio compiuto verso gli argomenti del testo, la seconda invece è una analisi storica utile per contestualizzare temporalmente le varie evoluzioni che lo studio dei materiali polimerici ha portato.

Nel secondo capitolo viene effettuata una analisi dei materiali polimerici dal punto di vista chimico, se ne studia la struttura molecolare, le proprietà, il significato del peso molecolare, ecc..

In seguito il terzo capitolo è stato dedicato alla presentazione di tutte le tipologie di additivi che i polimeri possono avere e delle proprietà che ne derivano.

Nel quarto capitolo la trattazione passa da un'ottica di analisi chimica a un'ottica prettamente tecnicista, qui sono esposte le tecnologie a supporto delle lavorazioni, e le lavorazioni stesse, che oggi giorno si effettuano sui plastomeri e sugli elastomeri. Infine nell'ultimo capitolo, il quinto, vengono esposte le proprietà e i maggiori impieghi dei più utilizzati materiali plastici.

CAPTOLO 1

Introduzione alle materie plastiche e agli elastomeri

1.1 Definizioni

Vanno sotto il nome di *materie plastiche*, più o meno propriamente, vaste classi di materiali, generalmente sintetici, o di derivati di prodotti naturali, quale la cellulosa, che presentano, come carattere fondamentale, quello di essere costituiti da molecole organiche di elevato peso molecolare, cioè da *macromolecole*, ossia da alti polimeri organici.

In senso fisico si intende come *plasticità* la proprietà di un corpo di subire deformazioni permanenti sotto l'azione di sforzi, mentre come *elasticità* si intende la proprietà di recupero della deformazione al cessare dello sforzo. In generale il comportamento delle varie sostanze da questo punto di vista dipende dall'entità degli sforzi e dalle condizioni fisiche, e soprattutto dalla temperatura; i metalli si comportano come corpi elastici per sollecitazioni e temperature non troppo elevate, mentre mostrano proprietà plastiche in condizioni opposte; analogo, da un punto di vista qualitativo, è il comportamento delle materie plastiche, le quali però presentano capacità di deformazione in genere molto più elevate che non i metalli, mentre a temperature elevate si decompongono.

Rientrano pertanto nelle definizioni di cui sopra:

- i *plastomeri* propriamente detti, cioè quelli alti polimeri organici che presentano stabilità di forma a temperatura ordinaria e sotto modeste sollecitazioni ma diventano plastici sotto pressioni e temperature sufficientemente elevate;
- gli *elastomeri*, cioè quegli alti polimeri organici, tra cui la *gomma o caucciù naturale* e le *gomme sintetiche*, i quali, per la natura propria delle molecole costituenti e per particolari loro modificazioni di natura chimica, acquistano elevate caratteristiche di elasticità.

A queste due classi di alti polimeri è dedicata la presente trattazione. Altri materiali, pure costituiti essenzialmente da alti polimeri organici, quali le *vernici*, le *fibres tessili naturali e sintetiche* e le *resine scambiatrici di ioni*, ne vengono invece esclusi.

Sinonimo di materie plastiche può considerarsi il termine *resine sintetiche*. Tale denominazione proviene dal fatto che tra i primi prodotti sintetici ottenuti per condensazione di sostanze organiche alcuni risultarono di caratteristiche analoghe alle *resine naturali*, cioè ad alcuni prodotti di origine generalmente vegetale, ricavati direttamente o previa eliminazione della parte volatile, per incisione del tronco di varie piante, quali le copale e la colofonia (la gomma-lacca è invece di origine animale); la stessa *gomma naturale* si ricava,

sotto forma di lattice, dalla *Hevea brasiliensis* o da altre piante esotiche.

1.2 Cenni storici

Le materie plastiche hanno trovato applicazione in tempi relativamente recenti. La chimica organica preparativa, la cui basi moderne sono state gettate al principio del XIX secolo, ha trascurato per lungo tempo i composti di alto peso molecolare; quando tra i prodotti di una reazione chimica si otteneva una massa di aspetto resinoso, poco solubile nei solventi, di difficile maneggio, si rinunciava a classificarla e si gettava via.

Il primo esempio di preparazione di un alto polimero si deve al chimico francese Regnault, il quale nel 1838 eseguì la polimerizzazione del cloruro di vinile per mezzo di luce solare; nello stesso anno Simon polimerizzò lo stirolo. Nel 1869 l'americano Hyatt otteneva per nitratura della cellulosa la *nitrocellulosa*, che qualche anno dopo De Chardonnet formò in fibre tessili atte a sostituire la seta naturale, attraverso dissoluzione in miscele alcol-etero, filatura ad umido e infine denitratura della fibra ottenuta. Nel 1880 Kahlbaum in Germania polimerizzò l'acrilato di metile, e, verso la fine del secolo, venivano scoperte, pure in Germania, le *resine cumaroniche*, preparate per polimerizzazione del cumarone (prodotto della distillazione del catrame) e la *galalite*, ottenuta per azione della formaldeide sulla caseina del latte. Ma la scoperta più importante nel campo delle resine sintetiche si deve al chimico belga Leo Hendrik Baekeland, il quale, nel 1905, cercando un isolante elettrico sintetico da sostituire alla gomma-lacca, preparò per la prima volta, per condensazione tra fenolo e formaldeide, quella resina sintetica che dal suo nome fu chiamata *bachelite*, che tanta importanza ha ancora oggi. Seguirono, a distanza di qualche decennio, la *pollopas*, prodotto di condensazione tra urea e formaldeide, quindi le resine *melamminiche* e le prime resine *poliviniliche*, tra le quali il *polistirolo*, ed *acriliche*. Immediatamente prima della seconda guerra mondiale venne scoperta la prima poliammide cioè il *nylon 6,6*, applicata dalla società americana E.I. Du Pont de Nemours prima come fibra sintetica e successivamente come materia plastica, e il *polietilene*, per polimerizzazione sotto alte pressioni dell'etilene, introdotto dalla società britannica Imperial Chemical Industries (I.C.I.). Successivamente vennero introdotti i *siliconi*, i *polimeri fluorati* tra i quali il *teflon*, il *polietilene a bassa pressione* del chimico tedesco Ziegler e i *polimeri stereospecifici* scoperti dal premio Nobel del 1963, l'ingegnere chimico italiano Natta, tra i quali il *polipropilene isotattico*.

Qualche cosa di simile alla gomma naturale era nota invece da secoli agli indigeni di varie regioni del Sud-America, che ricavano dal lattice raccolto dalle incisioni di varie piante locali, tra cui principalmente quella chiamata *hevé*, che verrà poi ribattezzata col nome di *hevea brasiliensis*; il prodotto, detto *chauchu*, donde il nome di *caucciù*, veniva da essi

impiegato per farne torce e recipienti. Il francese Condamine ne inviò campioni all'Accademia delle Scienze nel 1736; da allora datano le prime applicazioni, soprattutto nella fabbricazione di tele impermeabili e di gomma da cancellare. Una vera gomma elastica preparò nel 1839 Goodyear negli Stati Uniti mediante l'invenzione della *vulcanizzazione* con zolfo a caldo, mentre poco più tardi Parkes scopriva i procedimenti di vulcanizzazione a freddo.

Al principio del nostro secolo tutta la gomma naturale proveniva dalla *Hevea brasiliensis* boschiva del Brasile e di qualche regione dell'Africa. Successivamente il rapido sviluppo dell'industria automobilistica fece sì che grandi piantagioni sorgessero in varie parti del mondo, in Indocina, nella Malesia, a Ceylon e soprattutto nelle Indie ex-olandesi, dalle quali proviene oggi la maggior parte della produzione di gomma naturale.

Anche se fin dal 1879 Bouchardot aveva ottenuto un prodotto simile alla gomma naturale per polimerizzazione dell'isoprene, tuttavia i primi tentativi di fabbricazione di *gomma sintetica* risalgono al principio del secolo, soprattutto da parte della Russia, e successivamente da parte della Germania, attraverso la polimerizzazione dell'isoprene e del butadiene sintetici. Successivamente, tra le due guerre mondiali, vennero scoperte le gomme sintetiche costituite da *copolimeri butadiene-stirol* e *butadiene-acrilonitrile*, che vennero poi prodotte in grande scala durante la seconda guerra mondiale soprattutto negli Stati Uniti.

Contemporaneamente si mettevano a punto le produzioni di vari tipi di gomme sintetiche speciali, quali la *gomma butile*, il *tiocol*, il *poli-cloroprene*. Più recentemente sono state introdotte le *gomme siliconiche* e *poliuretaniche*, le gomme a base di *polibutadiene 1,4-cristattico* e di *poli-isoprene 1,4-cristattico* e infine i vari tipi di *gomme sature* e le *gomme termoplastiche*.

Nonostante che le materie plastiche e gli elastomeri fossero dunque noti ed applicati industrialmente da lungo tempo, è solo in epoca recente, e precisamente dopo il 1930, che, soprattutto per merito del chimico tedesco premio Nobel 1953 H. Staudinger, si è arrivati ad avere idee chiare e corrette sulla loro natura. Fino a tale epoca gli alti polimeri organici venivano spesso considerati come *sostanze colloidali* o *colloidi*, cioè derivanti dalla associazione, per effetto di forze di valenza secondaria, di molecole di monomero o di dimero, in *micelle* di grandi dimensioni rispetto a quelle delle molecole delle altre sostanze, che davano ragione dei piccolissimi effetti crioscopici ed ebulloscopici mostrati dalle loro soluzioni. Essi venivano indicati con formule che riportavano quella del monomero o del dimero entro parentesi, affiancate da un indice n che denotava il numero medio di molecole di monomero o di dimero associate alla singola micella. Tuttavia nessuna spiegazione forniva tale formulazione sulle caratteristiche fisiche e chimiche delle sostanze, né essa poteva essere feconda per il progresso del loro studio e delle loro applicazioni. Fu invece

appunto lo Staudinger, il quale, insistendo sul concetto di macromolecola costituita da gruppi atomici corrispondenti all'unità monomerica legati tra loro da legami di valenza primaria del tipo covalente fino a costituire grandi catene lineari, ramificate o reticolate, diede l'avvio alla nuova scienza macromolecolare o degli alti polimeri e allo straordinario sviluppo delle sue applicazioni.

CAPTOLO 2

Gli alti polimeri

2.1 Struttura molecolare degli alti polimeri

I polimeri che costituiscono le materie plastiche sono formati da grosse molecole, con pesi molecolari, relativi all'idrogeno preso come unità (o, più esattamente, al carbonio posto eguale a 12), che rientrano generalmente nell'ordine di grandezza da 10.000 a oltre 1.000.000. Tali molecole sono formate da sequenze di atomi, quasi sempre al carbonio ma talvolta anche da ossigeno, da azoto e da silicio, uniti l'uno all'altro da legami covalenti, in modo da costruire catene più o meno lunghe generalmente lineari; ciascun atomo di carbonio, avendo generalmente due sole valenze impegnate mediante legami semplici con i due atomi di carbonio adiacenti, è pure legato lateralmente, per mezzo delle altre sue due valenze residue, con altri atomi di idrogeno o di ossigeno o di azoto, o di cloro o altri alogeni, o con altri gruppi atomici contenenti carbonio e alcuni di questi stessi elementi.

Le catene possono essere, oltre che di *forma lineare*, anche di *forma ramificata*, e comunque più o meno mobili rispetto alle altre, oppure più rigidamente legate tra loro da altri legami covalenti trasversali, dando luogo cioè a una *struttura reticolata* che viene a costituire una molecola gigante tridimensionale.

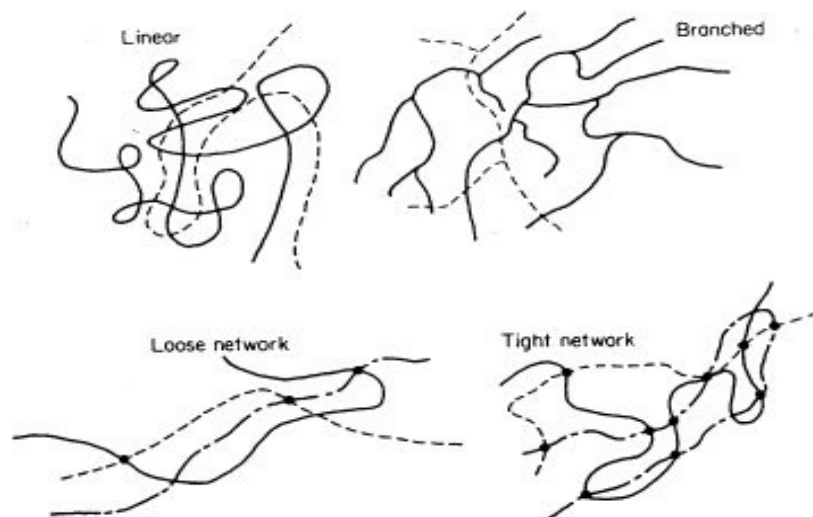


Fig. 2.1 Esempi di struttura lineare e reticolata

In generale, un polimero sintetico viene spesso ottenuto, attraverso *polimerizzazione per addizione* o *poli-addizione*, da una sostanza a basso peso molecolare, detta *monomero*, contenente almeno un doppio legame, appunto attraverso apertura di quest'ultimo e successiva addizione alla prima molecola così attivata, di altre successive molecole uguali; il

polimero viene perciò considerato come costituito da sequenze di unità *monomeriche* o *ripetitive*. Il polimero può essere rappresentato dal simbolo di quest'ultimo chiuso tra parentesi e completato da un indice n , esterno alla parentesi, che indica il numero di unità monomeriche che costituiscono la macromolecola, cioè il *grado di polimerizzazione*.

Il prodotto del grado di polimerizzazione per la somma dei pesi atomici dei costituenti l'unità monomerica dà il *peso molecolare*.

Nel caso di polimeri i quali, anziché attraverso semplice addizione successiva di molecole di un unico monomero l'una all'altra, si formano da uno solo o da due o più monomeri, ciascuno dei quali possieda almeno due gruppi funzionali capaci di reagire tra loro, in modo da formare nuovi legami covalenti, cioè attraverso una *polimerizzazione per condensazione*, o *policondensazione*, si definisce l'*unità ripetitiva*. In questi casi non tutti gli atomi che costituiscono i composti che partecipano alla condensazione vengono a fare parte della macromolecola, perché alcuni di essi vengono eliminati sotto forma di composti a basso peso molecolare (generalmente acqua).

Se almeno uno dei composti partecipanti alla reazione possiede più di due gruppi funzionali (ossia per esempio invece dell'alcole bivalente glicol etilenico si impiega l'alcole equivalente glicerina), esiste la possibilità di formazione di legami trasversali tra macromolecole vicine per ulteriore reazione tra i gruppi funzionali rimasti liberi; esiste cioè la possibilità, di formazione, oltre che di polimeri ramificati, anche di *polimeri reticolati*; questi ultimi non sono più a struttura lineare ma tridimensionale.

Sono questi generalmente prodotti duri, meccanicamente resistenti, infusibili e insolubili in tutti i reagenti e che presentano quindi un vasto campo di applicazioni, pur dovendo, a causa delle caratteristiche di cui sopra, essere foggiate nella loro forma definitiva prima o contemporaneamente al raggiungimento della loro struttura finale. Siccome la reticolazione viene generalmente realizzata a caldo, essi vanno sotto il nome di *resine termoindurenti*; appunto in quest'ultima fase di lavorazione si realizza la reazione tra gruppi funzionali residui di molecole diverse, dando luogo ad un'ulteriore crescita del peso molecolare, con formazione di molecole più complesse ed indurimento definitivo del prodotto.

Viceversa, i prodotti a catena lineare, ramificata o meno, possono essere formati a caldo, in modo da sfruttare la loro maggiore plasticità alle alte temperature, senza che questa operazione comporti alcuna ulteriore modificazione della struttura molecolare; essi sono perciò indicati come *resine termoplastiche* e, al contrario delle resine termoindurenti, la loro forma è reversibile, cioè possono essere nuovamente rammolliti per riscaldamento e nuovamente formati.

Molti polimeri, specialmente quelli a struttura molecolare più regolare, e in determinate

condizioni, tendono allo *stato cristallino* caratterizzato, come nei composti di basso peso molecolare, da una disposizione geometricamente determinata degli atomi costituenti l'uno rispetto all'altro entro la *cella elementare*, la quale si ripete con le sue caratteristiche di simmetria geometrica nelle tre dimensioni dello spazio fino a formare il *reticolo cristallino* che definisce l'intero cristallo.

La differenza tra la cristallinità dei composti a basso peso molecolare e quella relativa ai composti ad alto peso molecolare consiste essenzialmente nel fatto che, mentre nei primi la cella elementare comprende generalmente più molecole o più ioni o più atomi (a seconda che si tratti di solido molecolare, oppure ionico o di un elemento metallico), nei polimeri una stessa molecola comprende più celle elementari e talvolta addirittura più cristalli; anzi, siccome la cristallinità dei polimeri non è mai completa ma parziale, e quindi le regioni cristalline si alternano con zone amorfe, generalmente la stessa molecola comprende sia parti cristalline sia parti amorfe, in più tratti successivi. Ciò porta ad una marcata irregolarità dei cristalli, che sono generalmente indicati col nome di *cristalliti*.

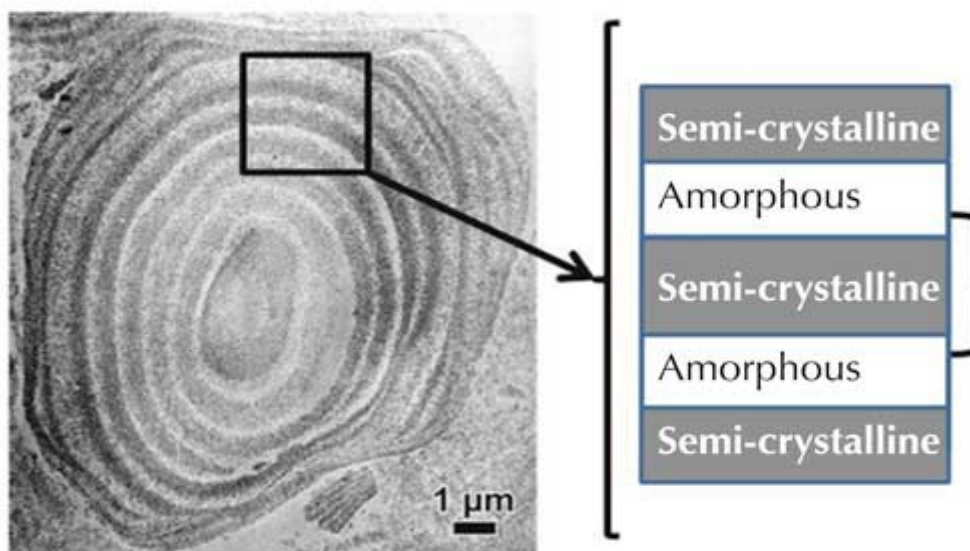


Fig. 2.2 Struttura cristallina e amorfa di un cristallo

Si definisce quindi per un polimero il grado di cristallinità come rapporto tra il peso di sostanza in forma cristallina e il peso totale e si esprime generalmente in percento. Il grado di cristallinità varia da zero o da poche unità, in molti polimeri, per giungere a percentuali elevatissime per polimeri a struttura lineare non ramificata.

Il grado di cristallinità dipende inoltre per lo stesso tipo di configurazione dalla storia termica e meccanica del campione.

Soprattutto nel caso di lunghe catene lineari, la laminazione, lo stiro, l'estrusione, specie se effettuate ad adatte temperature, alle quali la mobilità delle macromolecole sia elevata,

tendono a orientarle parallelamente le una alle altre. La permanenza a temperatura sufficientemente elevata (*ricottura*), favorendo i moti macrobrowniani delle macromolecole, tende invece a disorientarle, mentre il raffreddamento, specie se brusco (*tempra*) tende a stabilizzare la preesistente struttura, sia nel caso che questa risulti prevalentemente amorfa e disordinata, sia che risulti invece cristallina e orientata.

I tratti della macromolecola che fanno parte di zone cristalline non sono naturalmente liberi di muoversi come quelli delle parti amorfe e perciò la loro conformazione resta determinata, pur essendo liberi i singoli elementi di oscillare armonicamente attorno ad un punto che viene assunto come rappresentativo della posizione dell'elemento stesso del cristallo.

La determinazione delle *strutture cristalline*, viene eseguita, come per le sostanze a basso peso molecolare e per i metalli, con lo studio dei fenomeni di diffrazione di raggi X e soprattutto con il cosiddetto metodo delle polveri di Bragg (padre e figlio premi Nobel 1915). Per il principio fondamentale del massimo lavoro e della minima energia potenziale, le lunghe catene degli atomi di carbonio tendono a disporsi secondo la configurazione che corrisponde appunto alla minima energia potenziale, compatibilmente però con gli ostacoli sterici che possono provenire dalla particolare configurazione dell'unità monomerica e dalla presenza di atomi o di gruppi di atomi di notevole ingombro.

La configurazione più comune è perciò quella piana a zig-zag detta anche trans.

2.2 Proprietà generali degli alti polimeri

La particolare e complessa struttura degli alti polimeri fa sì che le loro proprietà siano molto differenti da quelle dei composti corrispondenti a basso peso molecolare. Questi ultimi, infatti, una volta purificati, sono costituiti da molecole tutte uguali l'una all'altra e pertanto il loro comportamento sia chimico sia fisico è univocamente determinato. Ad una sostanza a basso peso molecolare corrispondono perciò caratteristiche fisiche fisse, alcune delle quali anzi, come la densità, l'indice di rifrazione, il punto di fusione, la tensione di vapore, possono servire a stabilirne il grado di purezza. Un alto polimero, invece, pur preparato dallo stesso monomero, è costituito da una infinita varietà di individui molecolari, in generale l'uno diverso dall'altro, non solo per il numero di unità monomeriche che lo compongono, cioè per il diverso *peso molecolare*, ma anche per il modo come le diverse unità monomeriche si succedono nella catena, per la possibilità di ramificazioni di questa, di legami trasversali, di diversi tipi di concatenamento.

Inoltre le forze intermolecolari o di valenza secondaria (sia quelle del tipo detto di Van der Waals, sia quelle di natura polare sia quelle dovute ai legami idrogeno) che intercedono appunto tra le diverse molecole, mentre in un composto a basso peso molecolare

corrispondono a energie di legame molto minori rispetto a quelle di valenza primaria che legano tra loro i diversi atomi della molecola, nelle macromolecole lineari possono essere enormemente esaltate per effetto della loro lunghezza proporzionalmente al peso molecolare.

L'incremento delle forze di interazione tra molecola e molecola è naturalmente molto diversa, a parità di composizione e di peso molecolare, a seconda dello stato nel quale si trova il composto macromolecolare, cioè se allo stato solido, cristallino o amorfo, o allo stato fuso o ancora allo stato di soluzione più o meno concentrata.

Qualsiasi molecola, che si trovi in soluzione, è animata da un rapido continuo movimento, indipendentemente da cause esterne come i movimenti convettivi del liquido, cioè da quel tipo di movimento che, per essere stato osservato per la prima volta dal botanico R. Brown nel 1827 in dispersioni colloidali, è detto *browniano*; nel caso di una macromolecola si può distinguere un *moto macrobrowniano*, quale quello studiato a fondo da J. Perrin nel 1908, che riguarda tutta la molecola nel suo insieme, ed un *moto microbrowniano*, che può riguardare invece tratti più o meno limitati della catena o i gruppi laterali.

Nelle soluzioni di alti polimeri l'effetto delle forze intermolecolari che tendono a legare tra loro le macromolecole è evidentemente contrastato soprattutto dalla esistenza del moto macrobrowniano, che è tanto più intenso quanto più è diluita la soluzione e quanto più alta è la temperatura. Sorgono inoltre forti interazioni tra molecole di soluto e molecole di solvente. Il risultato delle diverse influenze sulla resistenza reciproca al movimento dei diversi strati contigui di molecole determina il valore della *viscosità*, che è infatti una caratteristica della più grande importanza sia per lo studio delle macromolecole in soluzione, sia per quanto concerne la determinazione dei pesi molecolari e della forma delle macromolecole in soluzione, sia per lo studio appunto delle forze intermolecolari.

Nel caso di alti polimeri fusi i moti macrobrowniani sono fortemente limitati per effetto della reciproca vicinanza delle macromolecole; nel loro comportamento acquista però rilevanza l'esistenza dei moti microbrowniani, che si originano dalla possibilità di rotazione attorno ai legami semplici C—C sia di parti di catena sia dei gruppi laterali, nonché della possibilità di altri tipi di movimenti, oscillatori o rotatori, di questi ultimi. Anche questi tipi di movimenti tuttavia possono essere più o meno contrastati dagli ostacoli sterici cui è stato già accennato, che limitano le possibilità di cambiamenti della conformazione della macromolecola. Anche in questo caso i vari fattori accennati, che pure dipendono dalla temperatura, determinano le caratteristiche di *scorrimento viscoso* del fluido, che è la proprietà fondamentale che caratterizza i vari prodotti nei riguardi delle diverse operazioni tecnologiche di lavorazione e di formatura. Lo studio dello scorrimento viscoso fa parte della

reologia, cioè della scienza che studia la deformazione e lo scorrimento della materia e comprende quindi anche *l'elasticità* e la *viscoelasticità*.

Quest'ultima descrive appunto il comportamento rispetto agli sforzi esterni degli alti polimeri solidi allo stato amorfo che, come si è detto, possono essere considerati, come i vetri, dei liquidi sotto-raffreddati, partecipando essi sia delle proprietà di scorrimento viscoso sia di quelle di elasticità.

Nello stato solido, anche se amorfo, sono praticamente assenti i moti macrobrowniani, mentre permangono i moti microbrowniani che interessano tratti più o meno estesi della catena (moti cooperativi segmentati) o di gruppi laterali. Sul comportamento meccanico e reologico hanno inoltre grande influenza le forze intermolecolari di varia natura, specie se esaltati da fenomeni di orientazione reciproca delle macromolecole, talvolta favoriti dagli stati di tensione meccanica, la presenza di cristalli, e, nelle macromolecole di forma raggomitolata o ramificata, di interlacciamenti o imbrigliature (entanglements), quando non si abbiano addirittura legami trasversali di tipo covalente tra molecole adiacenti, come nei prodotti reticolati. Questi fattori influenzano, nei due sensi opposti, quella che si chiama la *flessibilità della catena*, che può intendersi come la sua attitudine ad assumere, per effetto di sollecitazioni meccaniche o termiche, configurazioni diverse da quella termodinamicamente più probabile in assenza di sforzi applicati. La caratteristica opposta della flessibilità è la *rigidità*.

Sul comportamento viscoelastico degli alti polimeri amorfi ha grande influenza la temperatura. Se questa è relativamente bassa i moti termici microbrowniani tendono a “congelarsi” cioè a scomparire e la sostanza assume le caratteristiche meccaniche di un vetro, diventando rigida e spesso anche fragile e perdendo ogni carattere di plasticità. Tale stato è perciò indicato come *vetroso*. Viceversa la plasticità compare quando la temperatura sale e, attivandosi i moti segmentati e quelli dei gruppi laterali, la macromolecola acquista in flessibilità, entrando in quello che si definisce come stato *plastico* o *gommoso*.

La temperatura alla quale si verifica l'inizio del passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso, solitamente indicata con T_g , è detta *temperatura di transizione dallo stato vetroso* o *temperatura di transizione del secondo ordine* ed è un tratto abbastanza caratteristico dei diversi polimeri, praticamente indipendente dal peso molecolare al di sopra di un certo valore di quest'ultimo, e molto importante dal punto di vista pratico. La seconda denominazione deriva dal fatto che in corrispondenza di tale temperatura si hanno non delle variazioni brusche delle diverse proprietà fisiche, bensì della loro derivata prima rispetto alla temperatura. Per conseguenza, nei diagrammi che indicano l'andamento della varie proprietà fisiche del polimero in funzione della temperatura (quindi la densità, oppure il suo inverso

cioè il volume specifico, e il modulo di elasticità), andamento che appare essenzialmente lineare per intervalli di temperatura non troppo estesi, T_g è individuata da un brusco cambiamento di pendenza della rispettiva curva, cioè appunto della derivata prima della funzione che esprime la loro variazione in funzione della temperatura. Non si tratta di una transizione di fase, quale la fusione o un cambiamento di struttura cristallina del solido, bensì di una transazione isofasica.

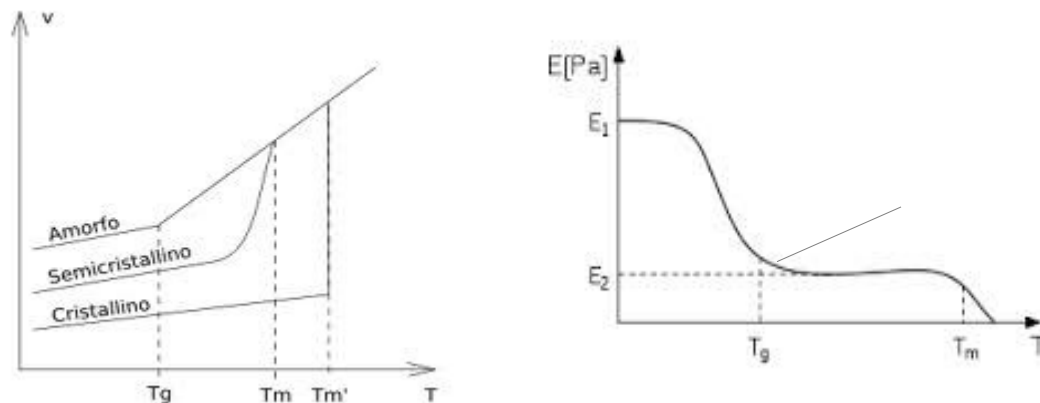


Fig. 2.3 Volume specifico e modulo di elasticità in funzione delle temperatura

Nelle figure soprastanti sono riportati in funzione della temperatura i diagrammi rispettivamente del volume specifico e del modulo di elasticità; quest'ultimo nei tre casi di un polimero amorfo, lineare o reticolato, e di un polimero altamente cristallino.

In quest'ultimo caso la discontinuità delle rispettive curve in corrispondenza di T_g manca o è appena accennata, in quanto dovuta alle piccole percentuali di amorfo presenti, mentre, nel caso del polimero amorfo, essa è ben visibile e netta. A temperatura più alta il polimero cristallino accusa una abbastanza netta caduta del valore del modulo elastico, che tende rapidamente a zero per effetto della fusione dei cristalliti che si verifica appunto alla *temperatura di fusione* T_m abbastanza ben determinata e che corrisponde ad una temperatura del primo ordine o di fase, giacché in corrispondenza a essa si ha la variazione della stessa grandezza fisica; il polimero amorfo invece, a temperatura alta, subisce una graduale diminuzione del modulo elastico, che corrisponde ad un graduale *rammollimento* del materiale; è difficile in questo caso determinare una temperatura caratteristica T_g per il passaggio dallo stato amorfo plastico o gommoso allo stato di liquido viscoso, ma si osserva un intervallo *di rammollimento*. Se il polimero è reticolato viceversa si ha che, a temperatura sufficientemente elevata, il modulo elastico cresce linearmente con l'aumentare della temperatura, fino alla decomposizione; tale è il comportamento delle gomme vulcanizzate. E' da notare tuttavia che anche tra la temperatura di fusione dei polimeri cristallini e quella dei composti a basso peso molecolare, pur essendo ambedue transizioni del primo ordine,

esiste qualche diversità. Infatti, a differenza che nei prodotti a basso peso molecolare, negli alti polimeri T_m non è a un punto termodinamicamente determinato ma è soggetto a fenomeni di isteresi, perché dipende dalle dimensioni dei cristalliti e quindi, entro certi limiti, dalla storia termica e meccanica del polimero.

Per quanto riguarda la temperatura di transizione del secondo ordine delle parti amorfe si ritiene in generale che questa non corrisponda a un fenomeno di equilibrio termodinamico, ma sia di natura cinetica e quindi il suo valore dipenda in una certa misura, sia dal metodo di determinazione, sia, soprattutto, dalla velocità della determinazione. In ogni modo ciò non toglie nulla al valore pratico di questo dato che separa lo stato vetroso dallo stato plastico o, nel caso degli elastomeri, dallo stato gommoso. Nella tabella sottostante sono riportati i valori di T_g per i polimeri più importanti.

Polietilene	-130
Politetrafluoroetilene	-122
Polidimetilsilossano	-120
Polibutadiene 1,4-cristattico	-105
Polibutadiene 1,4-transtattico	-83
Poliisobutilene	-75
Gomma naturale	-73/-70
Poliisoprene cristattico	-72/70
Poliisoprene transtattico	-60
Polipropilene	-10
Poliacrilato di metile	0/6
Polivinilacetato	28/30
Politrifluorocloroetilene	48
Poliammide 6,6	50/57
Polietilentereftalato	69/74
Polivinilcloruro	78/81
Polivinilalcole	85
Poliossimetilene	85
Polistirolo	82/100
Cellulosa acetato	100
Polimetacrilato di metile	100/125

Tab 2.1 *Temperature di transizione vetrosa di alcuni polimeri (°C).*

Si hanno, come si vede, talvolta dei valori sensibilmente variabili, il che dipende, oltre che dal metodo di determinazione, anche dal tipo e dal grado di stereoregolarità, dal grado di cristallinità e dalla storia termica e meccanica del polimero.

Naturalmente l'effetto della transazione del secondo ordine sulle variazioni delle caratteristiche fisiche è tanto meno sensibile quanto più alto è il grado di cristallinità del campione.

Le transizioni devono essere considerate come l'effetto della eccitazione, a causa della temperatura crescente, di moti vibrazionali o rotazionali degli atomi, dei gruppi atomici e dei segmenti di catena. La fusione del polimero cristallino si verifica quando i moti vibrazionali dei segmenti di molecola della cella cristallina intorno alle loro posizioni medie raggiungono tale ampiezza da superare le forze coesive esistenti nel cristallite: questo si trasforma allora in un liquido più o meno viscoso nel quale le macromolecole possono spostarsi, ruotare e vibrare e anche assumere o oscillare tra infinite conformazioni diverse. Nel caso del passaggio di un polimero amorfo dallo stato vetroso a quello plastico o gommoso i segmenti di molecola, prima situati in posizioni fisse e con limitate possibilità di movimento, alla temperatura T_g cominciano ad acquistare maggiore mobilità traslazionale e rotazione e man mano che la temperatura sale, il movimento diventa cooperativo, cioè si estende a tutta la catena raggiungendo energia sufficiente a rompere i legami intermolecolari.

Oltre alle transizioni di primo e di secondo ordine alcuni polimeri mostrano altri tipi di transizione che comportano tuttavia variazioni meno sensibili delle loro caratteristiche.

Queste sono chiamate *transizioni secondarie* e sono generalmente dovute a moti di particolari gruppi laterali o di limitati tratti di catena; data la modesta energia che tali movimenti richiedono si verificano generalmente a temperature molto basse, e quindi fuori dal campo di impiego pratico. Un altro tipo di transizione secondaria, detta di *ordine-disordine*, analoga a quella che si verifica talvolta nei metalli, corrisponde ad una parziale variazione della struttura cristallina, che può determinare una diversa mobilità di certi atomi e gruppi atomici.

2.3 Il peso molecolare degli alti polimeri

E' già stato accennato nei precedenti paragrafi all'importanza del peso molecolare nei riguardi della caratterizzazione degli alti polimeri ed al fatto che esso, contrariamente al caso dei composti a basso peso molecolare, non è lo stesso per le singole molecole che costituiscono il prodotto. Ciò vale soprattutto per i polimeri sintetici, mentre nei polimeri

naturali, quali la cellulosa, l'amido e specialmente le proteine biologiche, si ha una certa uniformità delle macromolecole, almeno dal punto di vista della loro grandezza. Tuttavia, in ogni caso, non esiste un alto polimero che possa considerarsi rigorosamente, dal punto di vista del peso molecolare, come *monodisperso*, ma ogni alto polimero è invece più o meno *polidisperso*.

Da un polimero altamente polidisperso possono ottenersi prodotti che si avvicinano più o meno alla condizione di monodispersione, mediante il cosiddetto *frazionamento*, cioè mediante separazione con mezzi fisici, quali per es. la dissoluzione o la precipitazione forzata per mezzo di adatti solventi o non-solventi, di frazioni aventi pesi molecolari più omogenei che non il prodotto originale. Ciò è dovuto al fatto che la solubilità in determinati solventi, per lo stesso polimero, cresce col diminuire del peso molecolare. Il frazionamento tuttavia non ha avuto per ora, dal punto di vista pratico, grandi applicazioni, se non ai fini di purificare qualche prodotto da frazioni a peso molecolare troppo basso o addirittura da oligomeri o dallo stesso monomero.

E' possibile caratterizzare un alto polimero in base al suo *peso molecolare medio* o in base al *grado medio di polimerizzazione*, riferendosi in questo secondo caso al numero di unità monomeriche o di unità ripetitive che costituiscono la molecola media.

Tali valori medi possono essere espressi in modi differenti, non solo in quanto, come vedremo, i diversi metodi di determinazione corrispondono a diversi tipi di mediazione, ma anche perché dal confronto tra i valori delle diverse medie può ricavarsi il cosiddetto *grado di polidispersione* o, ciò che è lo stesso, il *grado di inomogeneità* del prodotto.

Indicando con n_i il numero di molecole aventi peso molecolare M_i , con w_i la loro frazione di peso, cioè il peso $W_i = n_i M_i$ di esse diviso per il peso totale $W_t = \sum W_i$ del campione considerato, essendo $w_i = W_i / W_t = n_i M_i / W_t$, il *peso molecolare medio numerico* M_n è definito da:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{1}{\sum w_i / M_i}$$

Le sommatorie \sum essendo estese a tutte le specie i presenti.

M_n si definisce in tal modo come una media ponderata rispetto al numero di molecole di una certa classe i . Esso corrisponde al risultato delle determinazioni sperimentali ebullioscopiche, o crioscopiche o di pressione osmotica, eseguite su soluzioni diluite di alti polimeri in solventi la cui interazione con le molecole di polimero sia la più bassa possibile; difatti i risultati di tali determinazioni corrispondono, in queste condizioni, al numero di molecole disciolte nell'unità di volume della soluzione.

Viceversa il *peso molecolare medio ponderato* M_w è definito da:

$$M_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

ed è quindi una media ponderata rispetto alle quantità di peso delle diverse specie di

molecole. Esso risulta analogamente da misure di viscosità di soluzioni diluite o da misure di diffusione della luce in condizioni analoghe.

In realtà le misure viscosimetriche, a causa del fatto che le molecole tendono a raggomitolarsi in soluzione e a causa dell'interazione tra soluto e solvente, danno luogo ad un valore del peso molecolare medio diverso da quello fornito dai metodi di diffusione della luce di cui più avanti; la viscosità definisce in effetti un valore M'_w dato da:

$$M'_w = \left\{ \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right]^{1/a} = \left(\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right)^{1/a} \right.$$

essendo $a=0,5 - 0,9$ a seconda dell'entità dei fenomeni di interazione accennati.

Con i metodi dell'ultra-centrifugazione di soluzioni di alti polimeri si arriva ad un terzo tipo di media, dato dall'espressione:

$$M_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2}$$

essendo chiamato M_z *peso molecolare medio centrifugale* o $\langle\langle z \rangle\rangle$.

E' evidente che, per il caso di un polimero poco polidisperso, tutti e tre i valori del peso molecolare medio tendono a coincidere. Viceversa per polimeri notevolmente polidispersi tanto più risulta $M_n < M_w < M_z$ e il rapporto M_w / M_n ne indica appunto il *grado di polidispersione* o di inomogeneità. Esso nei polimeri sintetici varia da 2 a 50 all'incirca; i valori più alti essendo presentati dai polimeri fortemente ramificati.

Una conoscenza completa del fenomeno della polidispersione del peso molecolare, agli effetti della caratterizzazione del polimero, sarebbe data solo dalla possibilità di tracciare per ogni prodotto la *curva di distribuzione dei pesi molecolari*. Questa non può presentarsi del tutto casuale, ma si deve ammettere che risponda ad una certa legge, più o meno complicata, in dipendenza della natura del processo di formazione delle macromolecole. Talvolta infatti è stato possibile prevedere l'andamento di tale curva in base allo studio del meccanismo cinetico del processo di sintesi.

Dal punto di vista della rappresentazione grafica si può distinguere una *curva di distribuzione integrale* e una *curva di distribuzione differenziale* dei pesi molecolari.

Sperimentalmente le curve di distribuzione effettiva possono essere ricavate con metodi cromatografici. Il metodo più impiegato tra questi è basato sulla capacità separativa di molecole di diversa grandezza in soluzione da parte di un gelo granulare poroso.

Curve di distribuzione più o meno approssimate sono state ricavate anche da metodi di sedimentazione di soluzioni, eventualmente all'ultracentrifuga, in qualche caso particolare e sotto determinate ipotesi semplificative. E' anche possibile ricorrere ai già ricordati metodi di frazionamento, applicando la determinazione del peso molecolare alle singole frazioni e costruendo poi la curva per punti.

Il peso molecolare medio e la distribuzione dei pesi molecolari hanno grandissima

importanza nella determinazione di tutte le proprietà fisiche e meccaniche degli alti polimeri. Come già accennato, l'entità delle forze di mutua attrazione intermolecolari cresce col crescere della lunghezza della molecola e quindi con l'aumentare del peso molecolare. Le proprietà meccaniche, termiche ed ottiche dei polimeri dipendono dal peso molecolare medio. Alcune di queste, compresa la resistenza a trazione, la densità, l'indice di rifrazione e la temperatura di transizione di secondo ordine seguono una legge del tipo:

$$f(M_n) = a - b/M_n$$

essendo a e b due costanti. I valori di b sono tali da dar luogo a variazioni dei valori $f(M)$ che si attenuano al crescere di M_n ed anzi alcune proprietà arrivano a valori praticamente costanti già per valori del peso molecolare medio numerico al di sotto del limite inferiore per un alto polimero, che può farsi corrispondere ad un grado di polimerizzazione di circa 500. La variazione di altre proprietà, quali la viscosità del fuso, che ne determina le proprietà reologiche, dipende più che da M_n , da una media tra M_n stesso ed M_w , cioè è influenzata sensibilmente dalla distribuzione dei pesi molecolari; anche la viscosità del fuso, come pure quella in soluzione, è funzione crescente del peso molecolare. La solubilità e il rigonfiamento nei vari solventi, la permeabilità ai gas e la compatibilità con i plastificanti, che pure hanno in molti casi grande importanza pratica, sono invece funzioni decrescenti del peso molecolare. Se è vero che, per il raggiungimento delle caratteristiche fondamentali di un polimero anche di natura pratica, è necessario che il peso molecolare sia sufficientemente elevato, d'altra parte un peso molecolare troppo elevato può dare luogo a gravi difficoltà pratiche, soprattutto nella fase di formatura dell'oggetto, a causa della eccessiva viscosità della massa. Tutte le proprietà dei polimeri solidi sono inoltre fortemente influenzate dal grado di cristallinità e questa, a sua volta, è influenzata, a parità di altre condizioni, dal peso molecolare. Più elevato è quest'ultimo minore è la tendenza delle macromolecole alla cristallizzazione; ciò è facile a spiegarsi, dato che tanto più è sviluppata la macromolecola, tanto più difficoltoso è il suo inserimento in un cristallite. Talvolta è il valore del peso molecolare medio che determina i campi di applicazione di uno stesso polimero: così il poliisobutilene a basso peso molecolare (circa 5.000) trova impiego come lubrificante, mentre quello a peso molecolare superiore a 100.000 è la base dell'importante elastomero detto gomma butile.

2.4 Proprietà meccaniche e temperatura

Le proprietà meccaniche degli alti polimeri sono fortemente influenzate dalla temperatura. Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, sia i polimeri cristallini che quelli amorfi, per il primo tratto della curva sforzo-allungamento, sembrano obbedire alla legge di Hooke di

proporzionalità tra sforzo e deformazione, con valore costante del modulo di Young. In effetti, il valore del modulo varia con la velocità dell'allungamento, in quanto che al comportamento elastico si sovrappone, anche in queste condizioni, una componente viscosa. Solo per temperature molto basse si può trascurare l'effetto della velocità di trasformazione e si hanno praticamente delle linee rette fino al punto di rottura (*rottura fragile*). Per temperature superiori, ma pur sempre inferiori alla temperatura di transizione dallo stato vetroso, si hanno, per polimeri amorfi, curve caratterizzate dalla presenza di un massimo che corrisponde ad un comportamento duttile del provino, il quale ad un certo punto è soggetto ad uno strozzamento della sezione, con un aumento dello sforzo riferito alla unità di superficie resistente e successivo abbassamento di questo per effetto della deformazione viscosa che si manifesta; il tratto successivo della curva è praticamente parallelo all'asse degli allungamenti e più o meno prolungato fino alla rottura (*rottura duttile*). Per temperature superiori a T_g si hanno invece curve nelle quali scompare, il massimo dello sforzo e si manifestano allungamenti molto vistosi che in gran parte si annullano al cessare dello sforzo (*stato gommoso*); inoltre a causa della crescente flessibilità delle molecole alle temperature relativamente elevate, si ha un tratto ascendente finale che si manifesta dopo che, essendo stata quasi raggiunta la massima estensibilità delle molecole, lo sforzo necessario per produrre un ulteriore allungamento aumenta più rapidamente, finché si raggiunge il punto di rottura; a temperatura ancora più elevata si ha la massima estensione tipica dello stato gommoso.

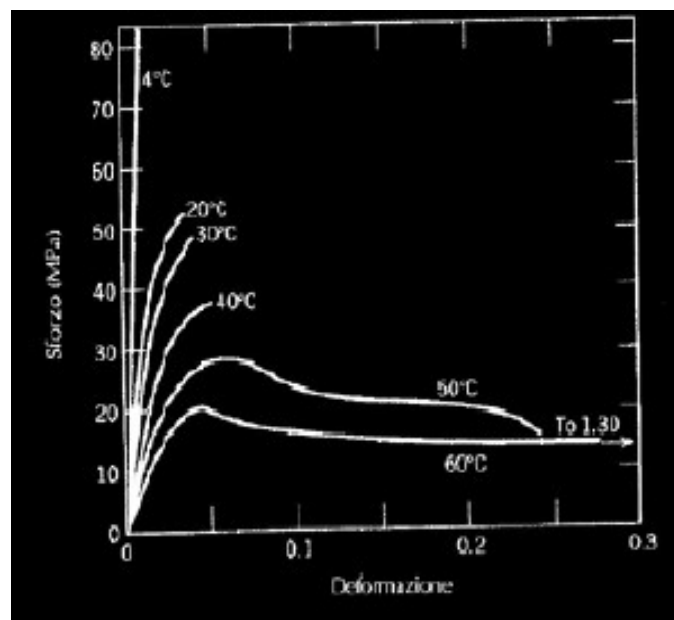


Fig.2.4 Diagramma sforzo-deformazione in funzione della temperatura

Per quanto riguarda i polimeri cristallini, a temperature inferiori a quella di transizione dallo stato vetroso della parte amorfa, le curve sforzo-allungamento sono analoghe a quelle

mostrate, nelle stesse condizioni, dai polimeri amorfi. A temperature superiori si hanno forti allungamenti, praticamente irreversibili, dovuti all'*orientamento per stiro* delle catene polimeriche e dei cristalliti; su questo fenomeno si basa l'ottenimento di fibre da monofilamenti.

2.5 Stabilità termica degli alti polimeri

Le materie plastiche e gli elastomeri sopportano temperature massime di impiego che, rispetto a quella di altri materiali, sono relativamente basse. Ciò è dovuto in primo luogo al fatto che molti di essi, come le resine termoplastiche, già a temperature non molto elevate, rammolliscono o fondono, con rapido crollo delle loro proprietà meccaniche; ma anche i prodotti infusibili, come le resine termoindurenti e gli elastomeri vulcanizzati, sono soggetti con il riscaldamento ad alterarsi e a decomporsi fino alla carbonizzazione.

L'alterazione della composizione chimica può consistere in una *depolimerizzazione* oppure, più frequentemente, in una *degradazione*. Nel primo caso i prodotti mantengono invariata la loro composizione chimica, ma il peso molecolare medio va gradualmente diminuendo e può ridursi addirittura a quello del monomero; nel secondo caso i prodotti, anche reagendo eventualmente con l'ambiente circostante e soprattutto con l'ossigeno dell'aria, si decompongono dando luogo a componenti diversi, in generale di basso peso molecolare, sotto forma di gas (anidride carbonica, azoto, ammoniaca, idrogeno, anidride solforosa) o di vapori (acqua, idrocarburi, alcoli, aldeidi, acidi), spesso senza lasciare residuo. Spesso i due processi avvengono contemporaneamente.

In effetti se la temperatura supera quella limite di polimerizzazione, quest'ultima reazione diventa termodinamicamente impossibile, mentre diventa possibile la reazione inversa di depolimerizzazione; questa si verifica più o meno rapidamente, venendo anche accelerata dagli stessi eventuali residui di catalizzatore impiegati nella polimerizzazione o da impurezze contenute nel monomero di partenza e può essere pure accompagnata da reazioni di carattere pirolitico o, in presenza di aria, ossidativo, pure accelerate dall'aumento di temperatura.

Se la temperatura limite di polimerizzazione è relativamente bassa, i polimeri scaldati a temperature non troppo più elevate e fuori del contatto dall'aria subiscono prevalentemente la depolimerizzazione con formazione di forti quantità di monomero e minori quantità di oligomeri (dimero, trimero, tetramero); così avviene, ad esempio, per il polistirolo, il poliisobutilene, il polimetilmetacrilato. In altri casi avvengono reazioni più complesse, che coinvolgono modificazioni e scissioni delle unità concatenate e degli eventuali gruppi laterali; così il polivinilcloruro e il polivinilacetato che, riscaldati fuori del contatto dell'aria, solvono

rispettivamente acido cloridrico e acido acetico. Nel primo caso la rottura della catena avviene con un processo simile, ma ovviamente inverso, a quello della propagazione, per cui la catena stessa si smaglia e in alcuni casi è possibile, fino ad un certo limite, impedire il processo di depolimerizzazione, eliminando per reazione chimica con un adatto reagente alcuni gruppi terminali o alcune anomalie di struttura della catena che sono più vulnerabili, come nel caso della stabilizzazione della poliformaldeide mediante acetilazione.

Tra i fattori che determinano la stabilità termica dei polimeri vi sono i valori dell'energia di dissociazione dei legami chimici che tengono tra loro uniti gli atomi della macromolecola, la presenza di legami trasversali, la natura dei legami intermolecolari del secondo ordine, la cristallinità e infine la rigidità intrinseca della macromolecola.

Il valore delle energie di dissociazione dei legami chimici presenti nell'unità monomerica è determinante per la resistenza del polimero alla degradazione; questa energia, mentre per il legame C-C è di 83 e per il C-O è di 86 k calorie/mole, per il legame Si-O, caratteristico dei siliconi sale a 185 k calorie/mole; ciò spiega come i siliconi sopportino temperature più elevate che non i polimeri idrocarburi o quelli acetali.

La presenza di intense forze intermolecolari e soprattutto di legami idrogeno e la cristallinità innalzano pure la rigidità delle macromolecole ed il punto di fusione o quello di rammollimento, mentre i legami trasversali covalenti sopprimono addirittura la fusibilità, ossia il materiale acquista la proprietà di decomporsi prima di fondere. Tuttavia le massime temperature di impiego prolungato restano modeste e sono leggermente inferiori a quella dell'inizio della transizione vetrosa per i polimeri lineari amorfi, mentre per i polimeri cristallini trovano un limite nell'azione dell'aria sul manufatto.

Le temperature di lavorazione per le resine termoplastiche e per quelle termoindurenti allo stato non reticolato possono essere più elevate (e sono naturalmente più elevate di quelle di fusione), anche per la durata limitata della operazione; in molti casi infatti la degradazione attraversa in principio un periodo di induzione, cioè si svolge per un certo tempo con velocità ridotta, che aumenta solo in un secondo tempo.

Polimeri molto più resistenti alle temperature elevate (polifenilenossidi, polifenilensolfuri, polisolfuri aromatici, polixileni, poliammidi e poliimmidi aromatiche, poliossidiazoli, politiazoli, poliidrazidi) sono stati preparati introducendo nella catena principale anelli aromatici ed eterociclici anche condensati, i quali non solo irrigidiscono la catena elevando sia la temperatura di transizione vetrosa sia quella di fusione o di rammollimento, ma presentano, a causa di fenomeni di coniugazione strutturale che caratterizzano gli anelli aromatici o eterociclici, energie di legame tra gli atomi molto più elevate dei corrispondenti legami alifatici semplici.

Un ulteriore passo in questa direzione è stato realizzato con l'introduzione di polimeri così detti "ladder" cioè "a scaletta" costituiti da due catene distinte collegate insieme a regolari intervalli, quali risultano ad esempio dalla ciclizzazione del polivinilisocianato, in presenza di un iniziatore radicalico.

Sono pure stati preparati polimeri termoresistenti contenenti nella catena temporaneamente anelli aromatici ed atomi di silicio o di boro o di altri elementi.

Molti di questi prodotti, oltre che alle temperature elevate, resistono molto bene anche all'attacco di reagenti chimici, ma, per il loro costo per ora molto elevato, possono essere impiegati solo per applicazioni particolari, come quelle aerospaziali o missilistiche.

CAPTOLO 3

Additivi per materie plastiche ed elastomeri

Le resine sintetiche possono essere usate in forma pura, ma più spesso vengono addizionate con varie sostanze allo scopo di facilitarne la lavorazione, di migliorarne le caratteristiche di impiego e di abbassare il costo delle loro applicazioni. Particolare rilievo ha l'impiego di additivi nel campo degli elastomeri.

3.1 Cariche

Si tratta in generale di sostanze inerti, la cui addizione ai plastomeri, sia termoindurenti, sia termoplastici, ha appunto il principale scopo di abbassarne il costo, senza compromettere sensibilmente le caratteristiche; peraltro alcune di queste possono migliorare. Sono costituite da sostanze sia inorganiche, minerali o artificiali, sia organiche.

Tra le prime le più importanti sono i silicati (amianto, talco, farina fossile, mica, bentonite, pomice, vermiculite), alcuni ossidi metallici (di alluminio, di magnesio, di titanio, di zinco, la silice in varie forme, come quarzo e tripoli), alcuni carbonati (di calcio, di bario e di magnesio), alcuni solfati (di calcio, di bario), il carbone sotto varie forme (nerofumo, grafite fibre), alcuni metalli i polvere (alluminio, rame, zinco) o in filamenti (acciaio), il vetro in forma di fibre e il solfuro di molibdeno.

Tra le cariche di natura organica sono da ricordare il legno sotto forma di farina o di segatura, la lignina residua dall'estrazione dal legno della cellulosa, le fibre cellulosiche di varia natura (cotone, iuta, canapa), anse artificiali come il rayon, e varie fibre sintetiche.

In realtà l'impiego di alcuni di questi materiali come il vetro e l'acciaio sotto forma di fibre e le stesse fibre organiche non rappresentano solo l'addizione di una carica, ma è invece diretto al rinforzo meccanico del manufatto.

La carica, prima della inclusione nella sostanza plastica, deve essere opportunamente preparata, sia come granulometria, attraverso eventuale macinazione e schiacciatura, sia talvolta come gradi di umidità, sia con trattamenti superficiali atti a migliorare il suo grado di dispersione, per esempio attraverso trattamento con sapone.

L'effetto principale delle cariche, nelle resine termoindurenti come in quelle termoplastiche, dal punto di vista meccanico, è quello di introdurre una maggiore rigidità. Spesso le proprietà che variano maggiormente, anche in senso positivo, sono quelle elettriche. Anche le proprietà termiche sono più o meno influenzate a seconda della natura e della quantità di carica. Talvolta questa è introdotta allo scopo precipuo di migliorare determinate

caratteristiche: la mica e l'amianto le caratteristiche dielettriche, le polveri metalliche e la grafite le conducibilità termica ed elettrica e la seconda anche per dare al manufatto caratteristiche auto-lubrificanti. Un caso particolarmente interessante di impiego di additivo atto a migliorare decisamente le prestazioni del materiale è quello del nerofumo negli elastomeri, che è stato realizzato fin dalle prime applicazioni della gomma naturale.

3.2 Plastificanti

Come dice lo stesso nome i *plastificanti*, addizionati alle sostanze macromolecolari, ne aumentano la plasticità, cioè la facoltà di subire deformazioni sotto sforzo. Lo scopo del loro impiego può essere duplice: rendere il materiale più adatto alle lavorazioni meccaniche di formatura, oppure renderlo adatto a certe applicazioni o l'una e l'altra cosa insieme. In ogni caso il plastificante agisce essenzialmente sulla flessibilità delle macromolecole e sulla mobilità macrobrowniana dei complessi plurimolecolari che lo costituiscono, innalzandole entrambe.

L'azione del plastificante si esplica attraverso il progressivo abbassamento, al crescere della sua concentrazione nel polimero, sia della temperatura di transizione del secondo ordine T_g , alla quale appunto si attivano i moti cooperativi macrobrowniani dei segmenti di molecola e aumenta quindi la flessibilità di quest'ultima, sia dell'intervallo di rammollimento, che corrisponde al campo di temperature alla quale, per effetto della attivazione dei moti macrobrowniani, il polimero progressivamente collassa, fino a trasformarsi in un liquido viscoso.

Polimetacrilato-dibutitalato		Polivinilcloruro-diottitalato		Nitrocellulosa-dibutitalato		Acetilcellulosa-dimetilftalato	
concentrazione del plastificante (%)	T_g (°C)	Concentrazione del plastificante (%)	T_g (°C)	Concentrazione del plastificante (%)	T_g (°C)	Concentrazione del plastificante (%)	T_g (°C)
0	110	0	81	-	-	-	-
5	97	9,1	55	10	120	10	119
10	82	16,6	35	20	98	20	100
15	76	23	22	25	86	30	82
20	64	33,4	-8	30	76		
30	51	50	-45	40	55		

Tab. 3.1 Andamento della concentrazione di plastificante in funzione della T_g in alcuni polimeri

Nella tabella sono riportate le temperature di transizione per alcuni polimeri plastificati; per concentrazioni crescenti di alcuni plastificanti T_g diminuisce con legge quasi lineare al

crescere della percentuale di plastificante.

L'abbassamento della temperatura T_g interessa evidentemente l'azione del plastificante relativa all'impiego del materiale e, come risulta dalla tabella, è veramente considerevole per forti concentrazioni di plastificante. Si comprende come ciò moltiplichi le applicazioni di numerose materie plastiche.

Il polivinilcloruro, ad esempio, che presenta $T_g = 80^\circ\text{C}$, può essere impiegato senza plastificante solo per la fabbricazioni di manufatti rigidi, per esempio tubi, appunto non oltre una certa temperatura, comunque sempre inferiore a 80°C ; plastificato con il 25% in peso di ftalato di diottile può servire a fare invece tubi altamente flessibili, impiegabili anche a temperature superiori a T_g , e quindi a temperatura ordinaria più elevata, purché inferiore a quella limite di inizio di rammollimento T_s .

Il contemporaneo abbassamento di T_s da parte del plastificante, che pure generalmente si verifica, non è naturalmente un vantaggio per l'impiego della materia plastica, mentre rappresenta l'azione utile del plastificante per facilitare la sua formatura; in alcuni casi l'abbassamento di T_s a tale scopo è pure indispensabile, qualora il suo valore del materiale non plastificato sia troppo vicino alla temperatura di decomposizione. D'altra parte talvolta l'aumento della concentrazione del plastificante causa una diminuzione troppo elevata dell'intervallo di lavorabilità, cioè della differenza $T_s - T_g$, oppure un abbassamento troppo forte del valore di T_s .

La presenza di plastificante modifica pure le proprietà meccaniche; in alcuni casi, ad una data temperatura, piccole quantità di lubrificante innalzano leggermente la resistenza della trazione ma, oltre una certa percentuale, si ha un abbassamento in generale piuttosto rapido; l'allungamento a rottura, di solito, prima sale di poco, poi decresce mentre la resilienza viene rapidamente innalzata per concentrazioni crescenti di plastificante.

Le caratteristiche di recupero elastico delle deformazioni vengono innalzate dal plastificante, le caratteristiche dielettriche vengono invece in generale peggiorate, specie se il plastificante non è molto puro.

Un limite alla quantità di plastificante che può essere incorporata è rappresentato dalla *compatibilità*. Se il plastificante non forma col polimero un gelo omogeneo ma è soltanto disperso in esso più o meno finemente. Il primo ha tendenza a trasudare dalla superficie del manufatto, in forma di goccioline più o meno minute (*sineresi*). Ciò può anche verificarsi, nonostante che il plastificante formi col polimero una fase omogenea all'atto della sua incorporazione, quando questa possa risultare soprasatura per abbassamento della temperatura, che provoca in genere una diminuzione della solubilità reciproca tra i due componenti.

La compatibilità può essere espressa quantitativamente in base alla variazione di energia libera della miscelazione tra polimero e plastificante e dipende, oltre che dal rapporto tra i due componenti, anche dalla costante χ che da la misura della loro interazione reciproca. In alcune applicazioni, come i recipienti e le tubazioni destinati a venire in contatto con prodotti alimentari, una caratteristica da tenere anche presente è la tossicità del plastificante, come pure la sua attitudine a impartire cattivi odori e sapori.

L'interpretazione del meccanismo di azione dei plastificanti si basa sull'ipotesi che le loro molecole si interpongano tra le macromolecole del polimero, abbassando le forze intermolecolari; ciò avverrebbe, secondo una recente teoria, in modo che su uno stesso sito attivo della macromolecola vi possa essere un continuo scambio di molecole di plastificante, in base al sussistere di un equilibrio dinamico tra aggregazione e disaggregazione, che favorirebbe i moti segmentati delle macromolecole. Queste ipotesi corrispondono alla composizione dei comuni plastificanti, che sono costituiti generalmente da ftalati, adipati, sebacati, oleati, fosfati, alchilici o arilici, oppure da poliglicoli, derivati da idrocarburi o composti epossidici; in generale si può affermare che una delle condizioni per l'efficienza di un plastificante è quella di possedere analogie di natura chimico-fisica con il polimero, anche se in pratica per ogni polimero deve essere accuratamente studiato e sperimentato il plastificante più adatto.

Inoltre i plastificanti, per garantire una sufficiente permanenza nei prodotti anche dopo uso prolungato oppure alle temperature elevate necessarie per la loro lavorazione, devono possedere basse tensioni di vapore per limitare la loro evaporazione ed essere quindi di peso molecolare non troppo basso.

In alcuni casi anche con l'aggiunta ad un polimero di un altro polimero di natura chimica non molto diversa cioè preparando *miscele di polimeri* si possono raggiungere soddisfacenti effetti plastificanti, risultando il valore di T_g intermedio tra quelli dei due polimeri miscelati, qualora la miscela risulti omogenea, cioè nel caso di compatibilità tra i due polimeri.

Qualora manchi la compatibilità, la miscela risulta non omogenea e mostra invece le transizioni vetrose di entrambi i componenti.

In alcuni casi di miscele omogenee di polimeri si verifica tuttavia il fatto che, pur risultando il valore di T_g intermedio a quello dei due componenti, il modulo elastico e le proprietà tensili risultano innalzate; si parla allora di *antiplastificazione*; ciò si verifica quando i due polimeri interagiscono l'uno con l'altro attraverso i rispettivi gruppi polari e i legami idrogenici, limitando i rispettivi moti macrobrowniani.

In certe miscele non omogenee d'altronde si verifica un forte aumento della resilienza, come nelle miscele di polistirolo con elastomeri, che hanno portato alla introduzione in commercio

dei primi tipi di polistirolo antiurto, poi affiancati ai corrispondenti copolimeri.

Risultati interessanti si sono pure avuti miscelando il polivinilcloruro con il poliacrilonitrile; per rapporti di miscela all'incirca 1:1 in peso si ha un forte effetto plastificante e allungamenti a rottura fino al 1200%. Pure ad applicazioni interessanti si prestano miscele di polivinilcloruro con vari elastomeri.

L'aggiunta del plastificante viene realizzata in un miscelatore tipo Banbury nel polimero in polvere a 150-170°C; in altri casi la miscelazione è fatta a freddo o a temperatura poco elevata eventualmente in presenza di un solvente, oppure ancora il plastificante è aggiunto alla soluzione del polimero, della quale è poi evaporato il solvente.

Oltre alla *plastificazione esterna* della quale finora si è parlato, basata cioè sulla miscelazione del plastificante col polimero, si realizza talvolta anche una *plastificazione interna*, nella quale molecole di grandezza e costituzione analoga a quella dei plastificanti esterni vengono fissate con legami ciclici equivalenti alla catena del polimero. Nel caso della cellulosa ciò è realizzato attraverso l'acetilazione o la nitratura con parziale eliminazione dei legami intermolecolari (oltreché per l'aggiunta di plastificante esterno); nel caso di molti altri polimeri lineari rigidi con metodi di *aggraffatura* per la preparazione di copolimeri a innesto, cioè con la introduzione di catene laterali flessibili. In questo secondo caso non vi è più naturalmente il pericolo della perdita del plastificante per evaporazione, ma, non avendosi la possibilità dei fenomeni di solvatazione-desolvatazione tra plastificante e macromolecola, spesso la plastificazione interna è meno efficace di quella esterna.

3.3 Rinforzanti

Addizionando materiale fibroso, specialmente in forma orientata o di tessuti, si ottiene un forte miglioramento delle proprietà meccaniche, sia delle resine termoindurenti, sia delle resine termoplastiche. Le fibre maggiormente usate sono quelle di vetro o di loppe d'alto forno, che presentano resistenze di decine di migliaia di kg/cm², cioè sono molto più resistenti del vetro in forma massiva. Nonostante il minore modulo elastico delle resine rispetto a quello delle fibre il composito ottenuto incorporando le seconde nelle prime presenta alta resistenza meccanica, alto modulo elastico, alta resistenza e basso allungamento di rottura: si innalzano anche la temperatura di distorsione e quella di infiammabilità. Oltre al vetro e alle loppe, come materiale fibroso, sono impiegati l'amianto, la cellulosa, il cotone e altre fibre vegetali ed anche fibre sintetiche come nailon e fibre poliestere. Per scopi speciali, per esempio per impieghi aerospaziali e missilistici, possono essere impiegate, anche sotto forma di filamenti monocristallini (*whiskers*) ad altissima resistenza alla trazione, oltre ai vari metalli (acciaio, tantalio, titanio, molibdeno, tungsteno,

berillio, boro) anche ossidi (allumina, silice), carburi (di berillio, di boro, di silicio, di tungsteno) e addirittura il carbonio sotto forma grafitica.

Per migliorare l'adesione tra fibra e resina si realizzano trattamenti superficiali della prima e l'aggiunta di sostanze adatte che prendono il nome di *agenti accoppianti*. Nel caso delle fibre di vetro sono stati introdotti in commercio dei derivati dei silani del tipo $R-Si(OCH_3)_3$ facilmente idrolizzabili per effetto dell'umidità, che agirebbero attraverso la formazione di legami siliossanicici $Si-O-Si$ tra la superficie della fibra e l'agente accoppiante, il quale aderirebbe alla resina attraverso la formazione di altri legami con i gruppi funzionali di quest'ultima.

Allo stesso scopo le fibre sono impiegate nella minima sezione possibile, per aumentare la superficie di contatto tra il materiale plastico e il rinforzante.

La percentuale di fibre addizionata oscilla in genere tra il 10 e il 30% in peso, ma può anche essere maggiore.

Un meccanismo sostanzialmente diverso e straordinariamente efficace è alla base del rinforzo degli elastomeri vulcanizzati, naturali o sintetici, per mezzo del *nerofumo*. Tale rinforzo realizza infatti incrementi del modulo di elasticità, della resistenza meccanica a trazione e della resistenza all'abrasione di venti volte ed oltre.

L'efficacia dell'azione rinforzante del nerofumo è condizionata alle piccole dimensioni delle sue particelle che non devono superare i 0,5 micron (ma la massima efficacia si ottiene con particelle di 0,02-0,05 micron cioè di 20-50 nm; ciò si spiega, giacché, anche in questo caso, l'entità dell'area superficiale di contatto tra rinforzante ed elastomero e quindi la corrispondente adesione, crescono rapidamente, a parità di percentuale in peso del rinforzante, col diminuire delle dimensioni delle sue particelle. La formula $S=3200/d$ permette di calcolare la superficie specifica S del nerofumo in m^2/g in funzione del diametro d in nm per particelle supposte sferiche; con particelle del diametro di 20nm la superficie specifica è di $160m^2/g$ di nerofumo. Speciali processi di fabbricazione per combustione incompleta di gas naturale perfezionati (Super Abrasion Furnace) permettono oggi di superare anche questo limite. Le dimensioni delle particelle possono essere determinate per osservazione diretta al microscopio, l'area superficiale mediante misure di adsorbimento di gas.

L'effetto dell'aria superficiale di contatto è tuttavia poco sensibile nelle gomme soggette a bassa e media estensione, mentre è molto evidente agli alti allungamenti vicini alla rottura. Oltre all'area superficiale di contatto ha influenza sull'azione del nerofumo la capacità di interazione tra la sua superficie e le macromolecole dell'elastomero. Il nerofumo, se non è stato ottenuto a temperatura troppo elevata, presenta sulla sua superficie gruppi polari attivi quali ossidrili o carbossili formati nel processo ossidativo di fabbricazione, i quali tendono a

formare legami intermolecolari specialmente nel caso di elastomeri contenenti gruppi polari quali il neoprene (policlorobutadiene) o la gomma nitrile (copolimero butadine-acrilonitrile); nel caso degli elastomeri non polari la capacità di iterazione del nerofumo può essere aumentata mediante preventivi trattamenti del prodotto per blanda ossidazione o con particolari sostanze attivanti. La presenza di gruppi superficiali attivi ossidrilici o semplicemente di atomi di ossigeno è del resto alla base anche dell'azione rinforzante esplicita, pur se in grado assai minore, sia sugli elastomeri sia sui plastomeri, da sostanza inorganiche, quali la silice finemente suddivisa, l'ossido di zinco, il silicato e il carbonato di calcio.

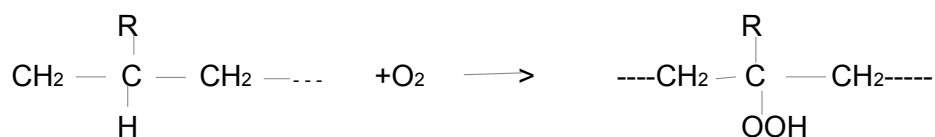
Anche la forma delle particelle di nerofumo ha influenza sulle sue caratteristiche rinforzanti. Esse appaiono al microscopio elettronico di forma non lontana da quella sferica, riunite in gruppi. L'azione rinforzante cresce, a parità di altre condizioni, quanto maggiormente la forma si allontana da quella sferica e quanto maggiore è l'anisometria delle particelle, cioè la differenza tra le dimensioni delle singole particelle. Ciò è dovuto al fatto che quanto più ci si allontana dalla condizione di forma sferica di diametro costante, tanto più aumenta il volume dei vuoti tra esse.

3.4 Antiossidanti, stabilizzanti e antinvecchianti

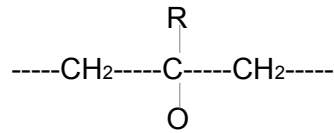
Gli alti polimeri sono soggetti, sia durante la fase di lavorazione sia nell'impiego e nell'immagazzinamento, a deteriorarsi con vari meccanismi, perdendo in modo più o meno sensibile le loro caratteristiche originali, subendo cioè un invecchiamento più o meno lento ma progressivo. Una prima causa è costituita dalla ossidabilità delle macromolecole organiche da parte dell'ossigeno atmosferico e da parte dell'azoto che pure è presente nell'atmosfera anche se in minime concentrazioni.

Le gomme insature sono particolarmente sensibili a questo tipo di degradazione per la presenza dei doppi legami tra atomi di carbonio nella catena, doppi legami che sono particolarmente reattivi rispetto alle azioni ossidative.

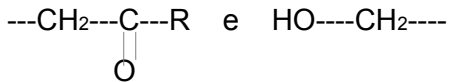
L'ossigeno agisce, almeno in un primo tempo, con la formazione di perossidi, specialmente con formazione di un gruppo perossidico su un atomo di carbonio terziario, secondo lo schema:



Il perossido può dar luogo a due radicali ossigenati, cioè a:



e OH, i quali possono reagire s loro volta con altre macromolecole dando luogo alla formazione di legami trasversali; oppure, per azione del calore o in ambiente acido, la molecola perossidica si rompe in due frammenti,



dando luogo a diminuzione del peso molecolare; in ogni caso si hanno orti variazioni delle caratteristiche del polimero.

L'azione dell'ossigeno viene intensificata da altre cause come la luce o radiazioni di altra natura specie se di alta frequenza, dando luogo direttamente ai radicali liberi. L'azione dell'ozono o dell'ossigeno attivato da radiazioni se esplica su doppi legami delle catene di atomi di carbonio, trasformandoli in gruppi perossidici i quali si decompongono, con rottura della molecola originaria.

La degradazione ossidativa può avere origine all'interno del manufatto a causa di impurezze di prodotti perossidici, provenienti da residui di iniziatori di polimerizzazione. La stabilizzazione del polimero può essere effettuata a tale riguardo mediante additivi *antiossidanti* che siano capaci o di decomporre i perossidi, o di interrompere il ciclo di relazioni che portano alla rottura della catena o alla formazione di reticolazioni o ancora di assorbire le radiazioni. In questo ultimo modo agisce il nerofumo, che è addizionato, oltre che agli elastomeri, talvolta anche ai plastomeri.

Tuttavia generalmente tali sostanze appartengono al gruppo dei fenoli e idrochinoni più o meno sostituiti o dalle ammine aromatiche o alifatiche, ma talvolta vengono anche impiegati fosfiti organici, imidazoli, acrilonitrili, benzoati, ditiocarbammati; sono in particolare *antizonati* impiegati specie negli elastomeri anche derivati della chinolina, urea e tiourea sostituite, pirroli sostituiti e derivati del pirogallolo. Frequentemente questi prodotti mostrano un azione sinergica cioè l'effetto combinato di due di essi è superiore a quello corrispondente alla somma dei due effetti ottenuti separatamente. Ciò si spiega data la molteplicità dei meccanismi della loro azione.

La scelta, oltre all'efficacia specifica per un determinato polimero destinato ad un determinato impiego, deve tener conto delle condizioni che essi non compromettano operazioni successive p.es la vulcanizzazione nel caso degli elastomeri o la colorazione del manufatto, che possano essere facilmente dispersi in seno alla massa del polimero, che non

siano troppo tossici, specie per certe applicazioni.

In generale gli antiossidanti sono aggiunti in quantitativi variabili dal 1% al 2% del peso del polimero.

3.5 Antistatici

Le materie plastiche a causa della loro alta resistività elettrica, che può arrivare fino a 10^{16} Ω cm, hanno la tendenza ad accumulare cariche elettriche durante la fabbricazione e durante l'impiego. In queste condizioni esse tendono ad attrarre o ad essere attratte da oggetti carichi di elettricità di segno opposto e a respingere o ad essere respinti da quelli carichi di elettricità dello stesso segno; il che può portare a seri inconvenienti sia nella fase di fabbricazione (come accumulo su elementi di plastica di pulviscolo atmosferico p.es nella fase di lavorazione delle polveri da stampaggio, oppure adesione di particelle di plastica ai rulli dei mulini nella frantumazione; o ancora repulsione tra i filati sintetici nella tessitura) sia nell'impiego (p.es attrazione di polvere sui dischi fonografici, con alterazione dei suoni); ma, ciò che è più grave, può dar luogo ad incendi ed esplosioni attraverso le scariche elettriche che possono sprigionarsi in forma di scintille da corpi diversamente carichi di elettricità.

Una attenuazione di tali inconvenienti è fornita dalla stessa umidità atmosferica. La maggior parte delle materie plastiche esposte all'umidità atmosferica assume una conduttività più elevata, perché si forma sulla loro superficie un velo di umidità assorbita che è in equilibrio con l'umidità dell'aria ambiente. Ciò si spiega col fatto che la conduttività dell'acqua pura è circa 10^8 Ω m ossia milioni di volte minore di quella media delle materie plastiche.

Pertanto i dannosi fenomeni accennati sopra si attenuano fortemente col crescere dell'umidità ambientale.

L'umidificazione degli ambienti può quindi rappresentare un primo rimedio contro gli effetti dell'accumulo delle cariche elettriche da parte delle materie plastiche, insieme con i provvedimenti atti a ridurre gli attriti nella lavorazione e nell'impiego, con la messa a terra del macchinario di lavorazione, coll'innalzamento della conduttività elettrica dell'aria ambientale attraverso ionizzazione.

Tuttavia per correggere stabilmente questo difetto delle materie plastiche è necessario ricorrere agli additivi *antistatici*.

Questi sono costituiti da composti chimici che generalmente agiscono aumentando la conduttività superficiale del manufatto, anche se talvolta possono agire anche diminuendo la formazione di cariche elettriche. Per questa ragione gli antistatici devono restare concentrati sulla superficie della materia plastica e non essere incorporati in essa. In effetti nel caso delle materie plastiche si distingue la conduttività superficiale da quella di volume.

La maggior parte degli antistatici è perciò costituita da sostanze igroscopiche e spesso da elettroliti. Tra questi sali inorganici (specialmente cloruro di litio), esteri degli acidi grassi e saponi, come stearato di butile, alcoli mono e polivalenti (glicerina), ammine, loro sali, trietanolamina, ammidi, derivati poliossietilenici, fosfati alchilici sono impiegati correttamente, spesso incorporati con olii lubrificanti, specialmente nelle fibre tessili sintetiche.

Si osserva frequentemente una diminuzione della efficacia protettiva svolta dagli antistatici col tempo. Ciò avviene sia per il distacco o evaporazione dell'antistatico dalla superficie dell'oggetto, sia per la tendenza che esso può avere a migrare verso l'interno. La temperatura elevata favorisce naturalmente questi fenomeni.

E' per questa ragione che, nel caso di oggetti di materia plastica, contrariamente al caso delle fibre tessili sintetiche, l'antistatico viene spesso incorporato nella massa del materiale in modo che esso possa esplicare la sua azione prolungata nel tempo, per lenta migrazione dall'interno alla superficie.

Le sostanze più adatte a questo scopo sono dei derivati di tensioattivi cationici o non ionici, che sono impiegati in quantitativi dell'ordine dell'uno per mille sul polimero. E' stato anche proposto, in analogia alla plastificazione interna, di aggraffare superficialmente delle catene antistatiche al polimero, al fine di ottenere una azione veramente prolungata.

Un antistatico particolare può essere considerato il nerofumo, che già è stato menzionato come carica nelle resine termoindurenti e termoplastiche e come rinforzante per gli elastomeri; per la sua elevata conduttività elettrica è pure in grado di svolgere una efficace azione antistatica: 35 parti di nerofumo su 100 di gomma elastica riducono la resistività di volume da $10^{15} \Omega \text{ cm}$ a $10^4 \Omega \text{ cm}$; gomme ad alto contenuto di nerofumo per applicazioni speciali possono avere bassissime resistività.

3.6 Ritardanti della combustione

Per molte applicazioni, la necessità della prevenzione dagli incendi, data l'infiammabilità di molte materie plastiche, richiede l'aggiunta di prodotti atti a impedire o rallentare la combustione dei manufatti.

Si tratta in genere di derivati alogenati, generalmente clorurati, o fosfati organici, il cui meccanismo di azione è ancora incerto. I prodotti più frequentemente impiegati sono costituiti da paraffine clorate o da prodotti ciclici clorurati, da fosfati alchilici o arilici, o anche da cloruro di polivinile e altri polimeri; questi ultimi devono risultare compatibili col materiale cui vengono addizionati. Tra i composti inorganici il più impiegato è il triossido di antimonio.

3.7 Pigmenti e coloranti

A scopo estetico le materie plastiche sono spesso addizionate di un pigmento il quale, non avendo affinità ed essendo insolubile nel mezzo, le colora nel modo desiderato senza alterarne sensibilmente le altre caratteristiche.

La scelta del pigmento, oltre che basata sulle caratteristiche del colore e sulla sua efficacia colorante, deve anche tenere conto della natura della materia plastica, delle condizioni di lavorazione cui deve essere sottoposta e dell'impiego cui essa è destinata. In particolare è necessario tenere conto della resistenza del colore alla luce e all'invecchiamento, al calore, all'attacco da parte di reagenti chimici e di solventi e infine della tendenza del pigmento a migrare alla superficie del manufatto o a trasferirsi a corpi con i quali questo viene in contatto.

I pigmenti, dal punto di vista della loro natura, si distinguono in inorganici e organici. Tra gli inorganici si devono ricordare gli ossidi di ferro, sintetici o naturali (limonite $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bruna; Fe_3O_4 magnetite nera, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ giallo), l'ossido di cromo (Cr_2O_3 verde, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-2H}_2\text{O}$ verde), l'ossido di piombo (Pb_3O_4 o minio rosso), gli alluminati di cobalto (con varie tonalità di blu a seconda della composizione), il titanato di nichel (giallo), il cromato di piombo (dal giallo all'arancio), il molibdato di piombo (arancio), il cromato di zinco (giallo), il solfuro di cadmio (giallo), il ferrocianuro ferroso (blu).

I pigmenti organici sono generalmente composti aromatici contenenti il gruppo cromoforo -N=N- e presentano per lo più maggiore efficacia colorante, ma minore resistenza alla luce, al calore e ai reagenti chimici e maggiore costo dei pigmenti inorganici. Alcuni di essi vengono prodotti per precipitazione dalle soluzioni acquose attraverso la formazione di sali metallici (di calcio o di bario) attraverso la neutralizzazione di gruppi carbossilici o solfonici che contengono nella molecola. Altri tipi di pigmenti organici sono della classe dello antrachinone, di quella della ftalocianina, o del tioindaco e del perilene.

Tipi speciali di pigmenti sono quelli capaci di fornire un aspetto madreperlaceo o iridescente agli oggetti in plastica. Si tratta di sostanze trasparenti, ad elevato indice di rifrazione per la luce, che si applicano alle superfici in forma di lamelle, che raggiungono l'effetto desiderato per fenomeni di interferenza ottica. Sono costituiti da sostanze inorganiche, come carbonato basico di piombo, ossicloruro di bismuto, idroarseniato o idrofosfato di piombo, tutti ottenibili in forma cristallina adatta attraverso speciali metodi di preparazione; in altri tipi la lamella è costituita da più strati di sostanza diversa, come si ottiene ad esempio ricoprendo le due facce di piccoli frammenti piani di mica con biossido di titanio. L'applicazione si effettua disperdendo il pigmento in solventi o in paste adatte e procedendo poi per immersione

dell'oggetto o a spruzzo sull'oggetto, oppure anche per incorporazione, come nel caso dei pigmenti comuni, eventualmente anche prima della polimerizzazione o ancora durante i vari processi di formatura.

Altri tipi speciali di pigmenti sono quelli costituiti da metalli o leghe metalliche (alluminio, rame, leghe di rame-zinco) in forma di polveri lamellari, che sono applicate con gli stessi metodi di cui sopra. Il loro impiego costituisce uno dei vari metodi di metallizzazione delle materie plastiche.

Più raramente le materie plastiche vengono colorate con i normali coloranti organici dei vari tipi commerciali solubili in acqua o in altri solventi.

3.8 Lubrificanti

I lubrificanti per materie plastiche sono additivi destinati a ridurre l'attrito, sia esterno, per alcuni prodotti che presentano tendenza ad aderire alle superfici degli altri corpi con i quali vengono a contatto, sia interno, agli effetti della coesività propria del materiale, la quale, durante la lavorazione, può essere opportunamente ridotta.

Alcuni polimeri, come il politetrafluoroetilene, sono autolubrificanti, cioè non necessitano di lubrificanti.

I lubrificanti sono costituiti in genere da grassi, polietileni a basso peso molecolare, idrocarburi, o da sali metallici di acidi grassi e specialmente da stearati, o ancora da esteri o da alcoli superiori; talvolta da siliconi, grafite, solfuro di molibdeno, derivati della cellulosa, poligliconi, acrilati, polimeri fluoroidrocarburici.

CAPTOLO 4

Tecnologia dei plasomeri e degli elastomeri

L'appartenenza di un alto polimero amorfo alla classe dei plastomeri o a quella degli elastomeri dipende essenzialmente dal campo di temperatura nel quale esso è impiegato rispetto alla sua transizione vetrosa.

Si ricava infatti dalle curve che forniscono la deformazione sotto carico costante dei polimeri amorfi in funzione della temperatura, che lo stato gommoso nel quale la deformazione resta praticamente costante, corrisponde all'intervallo di temperatura compreso tra la fine della transizione vetrosa e l'inizio del rammollimento. E' in questa zona che le catene polimeriche assumono una elevata flessibilità, pur restando ancora limitata la componente viscosa della deformazione, la quale ultima è quindi, almeno per sforzi di breve durata, essenzialmente elastica.

Pertanto mentre i plastomeri amorfi hanno il loro campo di impiego come tali fino a temperature non superiori a quella di inizio della transizione vetrosa T_g , gli elastomeri hanno il loro campo di applicazione a temperature alquanto superiori a T_g . Poiché il campo di applicazione di entrambe le categorie di applicazione dei prodotti giace intorno alla temperatura ordinaria, devono essere classificati come plastomeri i polimeri amorfi caratterizzati da valori di T_g relativamente elevati e comunque superiori alla temperatura ordinaria, mentre gli elastomeri sono caratterizzati da valori di T_g inferiori a 0°C .

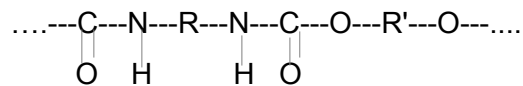
I polimeri cristallini, anche se presentano transizioni vetrose a temperature molto basse, come il politetrafluoroetilene e il polietilene, trovano invece applicazione esclusivamente come plastomeri; ciò è dovuto al fatto che i cristalliti riducono fortemente la mobilità molecolare. Anche il polipropilene isotattico presenta alto grado di cristallinità e, pur mostrando l'inizio della transizione vetrosa a circa 10°C , è impiegato solo come materia plastica. Basta tuttavia introdurre nelle catene di questi polimeri degli atomi estranei, o ricorrere alla copolimerizzazione perché la cristallinità sparisca a causa del conseguente disturbo sterico e il prodotto stesso si presti ad essere impiegato come elastomero e non come plastomero: così è del polietilene clorurato e dei copolimeri etilene-propilene, nonostante che, così facendo, la corrispondente temperatura di inizio della transizione vetrosa si elevi nel primo caso, mentre nel secondo risulti intermedia tra quella dei due omopolimeri; si ricordi, d'altra parte, che questa, anche nei polimeri ad alto grado di cristallinità, è relativa alle regioni amorfe.

Gli elastomeri stereoregolari, tra i quali la gomma naturale, che sono amorfi nello stato non

sollecitato o poco sollecitato, diventano parzialmente cristallini se sottoposti a una sufficiente tensione meccanica; in queste condizioni il modulo elastico tende a salire rapidamente col crescere della sollecitazione a trazione e, se l'elastomero è vulcanizzato, anche l'allungamento a rottura è molto elevato.

Si osserva che l'andamento del modulo elastico in funzione della temperatura di un polimero modicamente reticolato quale è un elastomero vulcanizzato è diverso da quello dei polimeri amorfi non reticolati, in quanto che, a temperature sufficientemente elevate rispetto alla transizione vetrosa, il modulo cresce linearmente all'aumentare della temperatura; ciò risulta conforme alla teoria dell'elasticità applicata alle gomme e dipende dalla presenza di un numero limitato di legami trasversali, quale appunto produce la vulcanizzazione.

Anche la presenza di legami intermolecolari più o meno frequenti, soprattutto legami idrogenici, riduce la mobilità delle catene e fa sì che il prodotto sia applicabile, a seconda del caso, come plastomero oppure come elastomero. Così i poliuretani, la cui unità monomericale corrisponde alla formula



possono essere impiegati come plastomeri o elastomeri a seconda della natura dei radicali R e R'. Nel caso che il poliuretano risulti costituito da segmenti R ed R' alternati i primi a carattere più flessibile e gli altri più rigido, questi ultimi si riuniscono in complessi o domini rigidi orientati, dando luogo ad una struttura elastomerica reticolata; i legami associativi sono tuttavia termicamente labili e, a temperatura sufficientemente elevata, il prodotto si comporta come una resina termoplastica e può essere lavorato come tale. Altri tipi di *elastomeri termoplastici* sono costituiti da copolimeri a blocchi di un elastomero, come polibutadiene 1,4 cisattico, e da blocchi di termoplastici rigidi, come polistirolo; a temperature inferiori alla temperatura di transizione di quest'ultimo i corrispondenti blocchi si riuniscono in complessi o domini, dando luogo ad una struttura tridimensionale con caratteristiche di alta elasticità, mentre a temperatura superiore alla T_g della fase rigida il prodotto diventa molle e plastico e può essere lavorato e formato con le stesse tecnologie impiegate per le resine termoplastiche.

La diversa rigidità molecolare delle due categorie di prodotti plastomerici ed elastomerici si ripercuote sulle rispettive modalità di lavorazione. I prodotti elastomerici, per la loro maggiore mobilità molecolare, possono essere lavorati a temperatura ordinaria o poco superiore finché non vengono reticolati per vulcanizzazione. I plastomeri richiedono generalmente temperature più elevate per la loro formatura; nel caso dei prodotti termoplastici la temperatura di lavorazione è limitata soltanto dall'esigenza di non superare il limite oltre il

quale sorge il pericolo di una degradazione del polimero, mentre nel caso dei prodotti termoindurenti generalmente l'operazione avviene in due fasi successive: formatura a temperatura moderata, compatibilmente con la viscosità della massa, e successivo indurimento per reticolazione a temperatura più elevata.

4.1 Tecnologia della lavorazione dei plastomeri

Uno dei metodi più largamente adottato per la formatura delle materie plastiche è quello dello *stampaggio per compressione*, attraverso il quale il prodotto, generalmente preriscaldato, viene introdotto allo stato di polvere, o di scaglie, o di granuli, o di pastiglie, nella cavità di uno stampo e ivi compresso meccanicamente dal relativo controstampo. Lo stampo, generalmente costruito in acciaio inossidabile, è riscaldato per mezzo di gas, o di vapore, o mediante resistenze elettriche, talvolta anche con sistemi ad alta frequenza o a raggi infrarossi; in esso il materiale rammollisce e, sotto l'azione della pressione, va a riempire completamente la cavità, assumendone la forma. Segue il raffreddamento, l'apertura dello stampo e l'estrazione dell'oggetto.

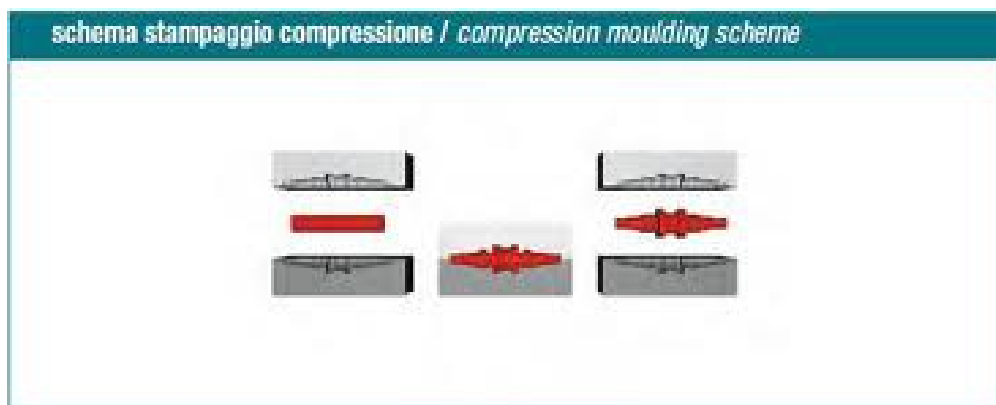


Fig. 4.1 Schema stampaggio compressione

Una variante a questo processo è quella dello *stampaggio per trasferimento*, nel quale lo stampo viene chiuso preventivamente, la resina viene fluidificata in una cavità separata e viene poi introdotta nella forma mediante l'azione di un pistone. In tal modo si raggiungono precisioni più elevate che non col semplice stampaggio per riscaldamento e compressione in una sola fase.



Fig. 4.2 Schema stampaggio transfert

Nel caso delle resine termoindurenti l'operazione di stampaggio deve essere completata a temperatura sufficientemente elevata e prolungata per un tempo adatto, fino a raggiungere la reticolazione del prodotto nel modo desiderato. Talvolta, durante l'operazione, si ha una apertura temporanea dell'apparecchiatura per l'eliminazione dei prodotti gassosi della reazione di policondensazione. Tutte le operazioni nelle presse moderne avvengono automaticamente, una dopo l'altra, secondo cicli continui.

La temperatura di stampaggio per le resine fenoliche è di 130-180°C con pressioni di 150-250 kg/cm², per le resine ureiche rispettivamente 140-165°C con pressioni di 100-800 kg/cm². Il tempo di stampaggio dipende, oltre che dalla temperatura prescelta, dal tipo di resina e dalla quantità di catalizzatore termindurente eventualmente impiegato.

Gli stessi sistemi di stampaggio possono essere impiegati per i termoplastici; in questo caso è naturalmente necessario, prima di estrarre il pezzo dallo stampo, attendere che esso si sia raffreddato al di sotto del punto di solidificazione del materiale. Il raffreddamento è accelerato mediante scambio termico con fluidi adatti, acqua, vapore o aria.

Per facilitare il distacco dei prodotti dalla superficie dello stampo è spesso necessario, specie per i pezzi di grandi dimensioni, l'impiego di *agenti di distacco*.

Tali prodotti devono avere buona stabilità termica e scarse proprietà adesive rispetto alla materia da stampare. Vengono spalmati o spruzzati automaticamente in strato sottile sulla superficie dello stampo, oppure vengono incorporati alla resina prima dello stampaggio ed in tal caso devono avere la tendenza, essendo incompatibili con la resina stessa, a migrare verso la superficie dell'oggetto durante lo stampaggio. Gli agenti di distacco sono generalmente costituiti da cere o grassi, minerali o vegetali, o di sali metallici di acidi grassi o ancora da polimeri, come polivinilalcole o siliconi (in emulsione acquosa) o polimeri fluorurati, o ancora da sali inorganici insolubili o da talco in forma di polvere.

Il distacco e l'espulsione degli oggetti è generalmente manovrato mediante l'introduzione di apposite sbarrette.

In alcuni casi lo stampaggio è realizzato senza l'impiego di pressione, cioè con semplice *colata* del prodotto fuso in uno stampo. Nel caso che si tratti di una resina termoindurente lo stesso stampo viene poi trasferito in un forno dove ha luogo la reticolazione. Questa tecnica è spesso impiegata per l'isolamento di apparecchiature elettriche con resine termoindurenti. Lo stampaggio può essere eseguito anche a freddo e in tal caso occorrono pressioni più elevate; anche in questo tipo di lavorazione le resine termoindurenti sono successivamente riscaldate in forno adatto.

Lo stampaggio può essere eseguito anche su semilavorati e specialmente su lastre, sempre a caldo (*termoformatura*).

Un metodo di stampaggio molto impiegato per le resine termoplastiche è quello dello *stampaggio per presso-iniezione*; in esso lo stampo non è riscaldato e il materiale viene fuso per riscaldamento fuori dello stampo in un iniettore che è costituito da un tubo nel quale scorre un pistone e che è alimentato con il prodotto in granuli o scaglie da una tramoggia.



Fig. 4.3 Schema di stampaggio a iniezione

Nel tubo, circondato da un manicotto metallico riscaldante, il polimero fonde, viene compresso in avanti dal pistone nello spazio anulare consentito da un torpido e la parete interna del tubo e, attraverso un ugello, viene iniettato nello stampo, che, dopo raffreddamento dell'oggetto, viene aperto.

Spesso l'apparecchio iniettore consta di due tubi, in uno dei quali, detto preplastificatore, avviene la fusione del polimero, mentre il secondo serve solo alla iniezione. In altri tipi di macchine si ha ancora un solo tubo per il riscaldamento e l'iniezione, nel quale ruota nei due sensi alternativamente una vite senza fine.



Fig. 4.4 Schema di principio dell'unità di iniezione

Lo stampaggio ad iniezione richiede temperature più elevate (in genere superiori ai 250°C) che non lo stampaggio per compressione e pressioni pure più elevate (700-2000kg/cm²) ma in compenso la durata del ciclo di lavorazione, compresa l'introduzione del materiale e la fase finale di apertura dello stampo, può scendere, per oggetti di piccole dimensioni, fino a pochi secondi.

Alla formatura per stampaggio segue quasi sempre l'operazione di *finitura* per eliminare le bave e le materozze attraverso limatura, sabbatura, rotolamento ed eventualmente quelle di *rifinitura* delle dimensioni, *foratura*, *filettatura* e *lucidatura*, per le quali ultime operazioni vengono impiegati macchine ed utensili analoghi a quelli in uso per i metalli (torni, fresatrici, seghe a nastro, trapani, filettatrici). Le eventuali tensioni interne sono eliminate per trattamento termico a temperatura moderata.

Per la fabbricazione di bottiglie o altri oggetti vuoti in un sol pezzo con materiali termoplastici viene impiegato lo *stampaggio per soffiatura* che consiste nel dilatare a caldo mediante pressione d'aria una porzione cava di materia termoplastica, fino a farla aderire alle pareti di uno stampo, dal quale, dopo raffreddamento, è estratta per apertura dello stampo stesso.

La materia plastica semifusa sotto forma cava viene introdotta nello stampo o per mezzo di iniettore, nello *stampaggio per soffiatura ad iniezione*, o mediante estrusione nello *stampaggio per soffiatura ad estrusione*. Anche in questi casi, in alcuni tipi di macchine, un solo apparecchio di alimentazione può servire più stampi, che si spostano normalmente all'asse dell'iniettore o dell'estrusore o vi ruotano intorno, rendendo continuo il processo.

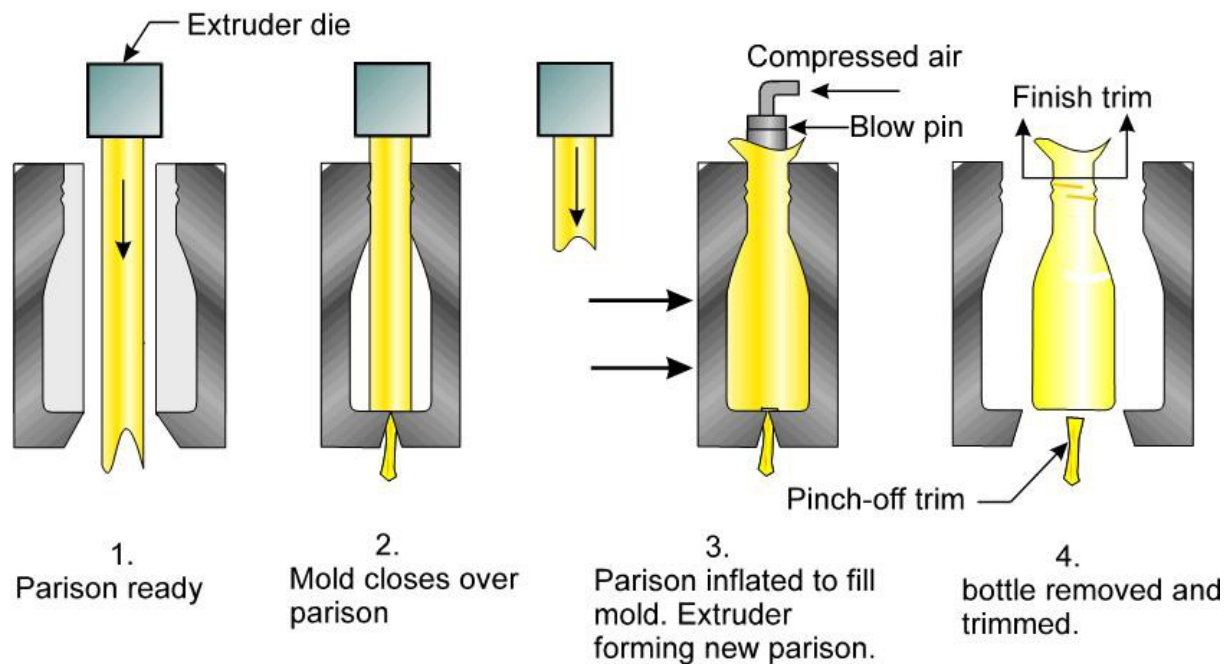


Fig 4.5 Schema stampaggio per soffiatura ad estrusione

Pure per la fabbricazione di oggetti cavi, specie in polietilene, è impiegato lo *stampaggio rotazionale* nel quale la materia termoplastica viene impiegata esclusivamente sotto forma di polvere ed introdotta a freddo negli stampi, i quali, una volta chiusi, vengono montati in una macchina che realizza un movimento di rotazione biassiale, intorno a due assi rotanti simultaneamente, a 90° l'uno rispetto all'altro. In tal modo la polvere si distribuisce uniformemente aderendo alla parete della cavità dello stampo; quindi tutto il sistema è introdotto in una camera di riscaldamento e, una volta raggiunta la fusione della massa, in una camera di raffreddamento. Si possono avere macchine con spostamento del supporto porta-stampo o macchine a supporto multiplo rotante, con camera di riscaldamento e raffreddamento a forma galleria circolare.

Il riscaldamento e il raffreddamento delle camere può essere realizzato o per mezzo di aria calda e fredda o per mezzo di getti liquidi; il riscaldamento, per stampi di forma semplice, anche per irraggiamento infrarosso; è pure possibile eseguire il raffreddamento per introduzione diretta di aria o gas inerte all'interno degli stampi. Il carico e lo scarico degli stampi viene fatto a mano o anche automaticamente.

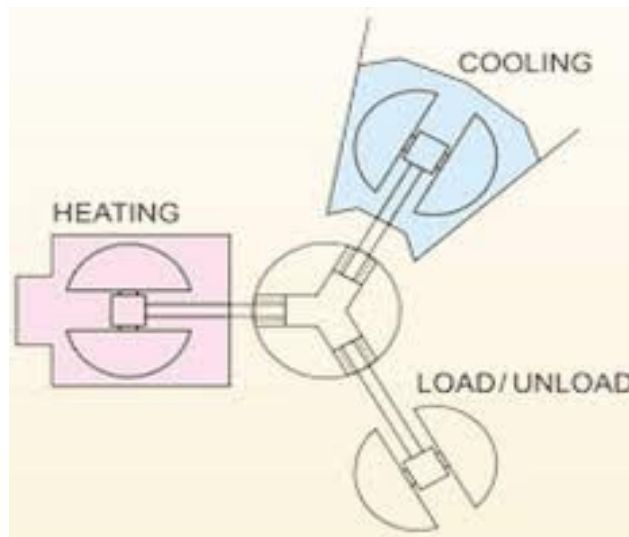


Fig. 4.6 Macchina a supporto multiplo per stampaggio rotazionale

Lo stampaggio rotazionale, nonostante la complessità dell'apparecchiatura mobile, risulta generalmente più economico delle altre tecniche di stampaggio di oggetti cavi, specie di quelli a cavità multiple o di forma complicata, soprattutto per la maggiore semplicità degli stampi che non devono essere riscaldati e raffreddati all'interno (salvo casi particolari) e per grandi produzioni continue. I prodotti inoltre non necessitano di finitura e sono di più elevata precisione.

Per la fabbricazione di fogli sottili e lastre continue è frequentemente impiegata la *calandratura* o *laminazione*. In questo tipo di lavorazione il materiale, sotto forma di massa

plastica calda, viene fatto passare attraverso una serie di coppie di cilindri riscaldati dall'interno ad assi paralleli ruotanti in senso inverso sempre più ravvicinati tra loro in modo da provocare l'avanzamento del foglio, che viene via via omogeneizzato ed assottigliato fino allo spessore voluto ed eventualmente fatto aderire ad un supporto costituito da carta o da tessuto, realizzando una *calandatura composita*. L'adesione può essere provocata dalla interposizione di un adatto adesivo tra le due superfici, oppure, se una è metallica, riscaldandola esternamente e saldando le linee di sovrapposizione dei vari fogli di plastica, oppure ricorrendo a chiodature passanti.

I fogli tagliati e preriscaldati possono essere successivamente stampati a pressione, oppure a decompressione, facendo il vuoto negli stampi, sia che siano positivi o negativi.

Per la formazione di lastre e profilati, fogli e film continui, tubi e fili, anche a sezione complicata, in resine termoplastiche, viene comunemente impiegato il processo di *estrazione*, nel quale il materiale, alimentato in forma di polvere, scaglie o granuli da una tramoggia, è spinto da un avite elicoidale, riscaldato e quindi estruso, cioè forzato a fuoriuscire da un orifizio, detto anche matrice che gli impartisce la sua sagoma, la quale viene poi immediatamente stabilizzata per raffreddamento; il prodotto è raccolto in modo continuo per mezzo di nastri trasportatori o rulli. Il sistema può essere applicato anche a resine termoindurenti a indurimento lento oppure a freddo, sostituendo alla vite un pistone.



Fig. 4.7 Esempi di matrici per processo di estrusione

L'estrazione si presta al ricoprimento con resine sintetiche di fili o di lamiere metalliche o di fogli di carta e di altri materiali, estruendo insieme il supporto e il materiale ricoprente, come indica per il caso dei fili la figura, cioè per *coestrazione*.

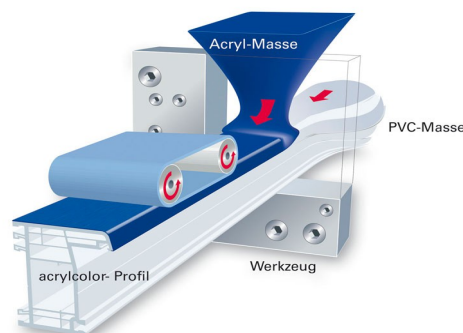


Fig.4.8 Schema processo di coestrazione

Per la fabbricazione di film, tubi sottili e altri oggetti cavi anche l'estrusione, come già si è visto per lo stampaggio, può essere accoppiata alla soffiatura, estrudendo il materiale attraverso ugelli a forma di corona circolare e iniettando contemporaneamente all'interno dell'ugello del gas sotto pressione regolata, in modo da ottenere, mediante l'ausilio di guide fisse o a rullo il diametro e lo spessore voluto del tubo dopo il raffreddamento, realizzando cioè la *soffiatura per estrusione*.

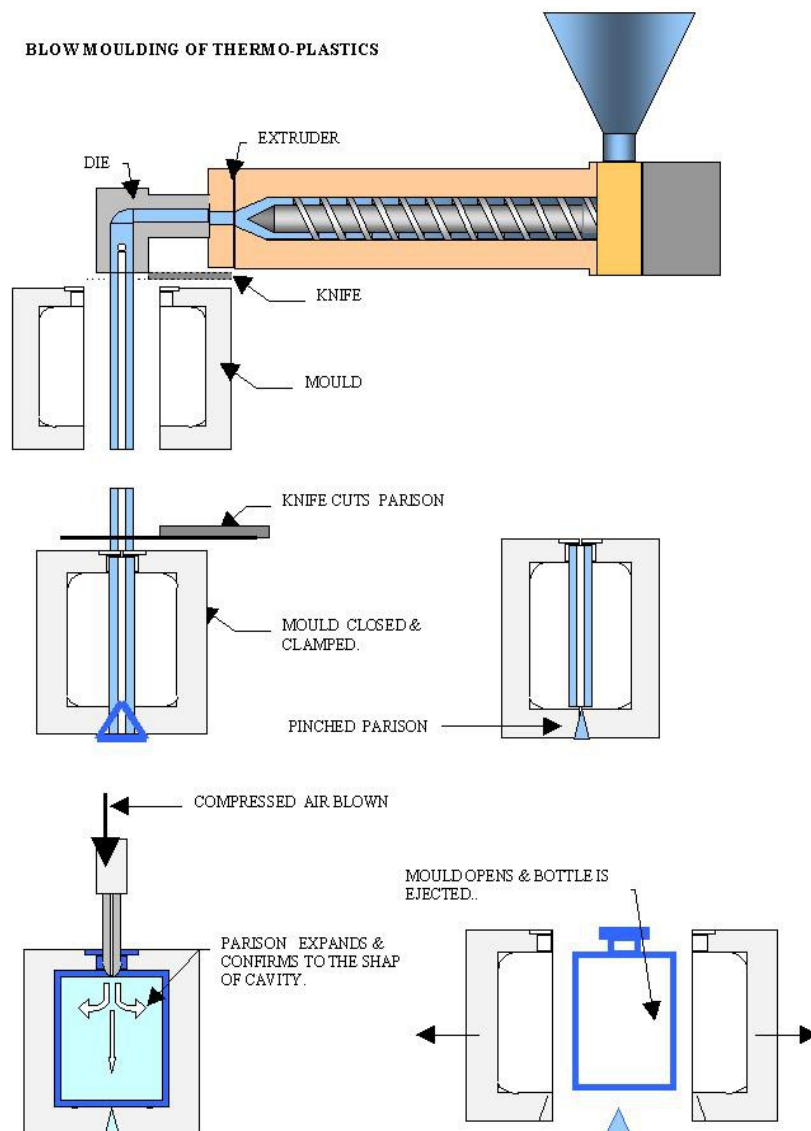


Fig. 4.9 Schema processo di soffiatura

Qualora si tratti di impiegare materie plastiche come *rivestimenti superficiali* di altri materiali, sia a scopo protettivo che decorativo, oltre ai già citati processi di calandratura composita o di coestrusione adatti per forme piane o filiformi, le materie plastiche possono essere applicate per *spalmatura*, *spruzzatura* e *immersione*, cioè con processi analoghi a quelli di applicazione delle vernici; in ogni caso si impiegano in forma fluida, per sospensione o

dissoluzione in un adatto veicolo, il quale viene successivamente eliminato per evaporazione attraverso riscaldamento sia per mezzo di aria calda, sia mediante raggi infrarossi; nel caso di resine termoindurenti il riscaldamento finale ha anche lo scopo di completare la polimerizzazione. E' anche possibile applicare la materia plastica semplicemente sotto forma di polvere e fissare questa per *sinterizzazione* a caldo su oggetti metallici preriscaldati, sia per immersione di questi in un letto fluidificato di polvere, sia per spruzzatura di quest'ultima sugli oggetti pure preriscaldati, sia ancora a *fiamma di polvere* mediante pistole speciali a gas combustibile con proiezione della polvere fusa mediante aria compressa, sia infine per azione elettrostatica sugli oggetti freddi o debolmente preriscaldati. In ogni caso si tratta di processi continui.

La sinterizzazione è anche impiegata nella formazione di pezzi nel caso di materiale che, per le sue caratteristiche di infusibilità o di alta viscosità allo stato fuso, non si presti alle usuali tecnologie di formatura. In tal caso si impiegano contemporaneamente pressioni elevate e alte temperature.

In una serie di applicazioni molto importanti la sostanza plastica viene addizionata ad altri materiali per *impregnazione*. Tale è il caso della fabbricazione dei *laminati plastici* o *plastici rinforzati*, che consiste nella impregnazione con resina notevolmente fluidizzata per riscaldamento o soluzione in solvente delle fibre del filato o del tessuto portante.

Il processo generalmente è realizzato introducendo in modo continuo in una vasca di impregnazione l'elemento portante e il fluido impregnante; all'uscita dalla vasca il primo viene spremuto tra una o più coppie di rulli, che possono avere anche la funzione di alimentazione, e quindi introdotto nel forno di essiccazione e di indurimento e infine tagliato, all'uscita da quest'ultimo, nelle dimensioni prefissate; gli strati così ottenuti sono infine sovrapposti gli uni agli altri e stampati sotto pressioni di 30-120 kg/cm² e a temperature di 130-180°C.

In altri processi l'impregnazione avviene per aspirazione o per centrifugazione.

Un altro campo particolare di notevole rilievo nella tecnologia dei plastomeri è quello della fabbricazione dei *prodotti espansi* o *schiume*, che grande importanza hanno raggiunto nelle applicazioni domestiche, negli isolanti termici ed acustici, negli imballaggi. Si tratta di prodotti costituiti da materiale plastico spugnoso, ottenuto inglobando nel materiale di partenza, prima della solidificazione, delle bollicine di gas o di liquidi volatili non solventi o di prodotti chimici atti a svilupparne. Presentano densità apparenti bassissime (fino a 10 kg/m²), bassissima conducibilità termica ed elettrica e, a seconda del tipo di resina impiegata, possono aversi prodotti flessibili o rigidi. Nel caso che le cavità siano in comunicazione tra loro possono pure essere impiegati come piastre filtranti o setti porosi, ma generalmente le cavità sono separate le une dalle altre. Le dimensioni delle bollicine che

risultano presenti nella massa solidificata dipendono dalle modalità e dalle condizioni di trattamento. Per evitare variazioni di volume troppo forti della massa espansa durante la fase di impiego è talvolta necessaria una *maturazione*.

I materiali plastici espansi preparati con tecniche adatte si prestano alle diverse operazioni di formatura definitiva, quali lo stampaggio, l'iniezione, l'estrusione, anche per la fabbricazione dei prodotti compositi, come cavi elettrici e tubi rivestiti.

Tra i *procedimenti speciali di trattamento* delle materie plastiche possono essere ricordate la metallizzazione e l'irraggiamento con radiazioni di alta energia.

La *metallizzazione* delle materie plastiche in forma di fogli o di film ha interesse, oltre che per scopi estetici, per alcune applicazioni ottiche ed elettriche. Viene realizzata o per evaporazione del metallo per riscaldamento sotto alto vuoto, oppure precipitando il metallo per riduzione chimica di un suo sale da soluzione acquosa, o per elettrodeposizione (talvolta questi due metodi vengono applicati successivamente), o ancora per proiezione catodica nel vuoto (l'elettrodo metallico costituisce il polo negativo di una sorgente ad alta tensione della quale l'altro elettrodo è posto dietro la lastra di materia plastica), o infine per applicazione di vernici a base di polveri metalliche finissime.

L'azione delle *radiazioni di alta energia*, come particelle α e β , neutroni, raggi γ , ha come primo effetto la rottura dei legami C---C delle catene principali, dando luogo ad un peggioramento delle caratteristiche meccaniche, ma porta anche alla formazione di legami trasversali, specialmente attraverso eliminazione di atomi di idrogeno sotto forma di protoni da catene diverse. Scegliendo opportunamente il tipo di radiazione, specie con raggi γ , e la dose, in qualche caso, si ha un effetto utile di reticolazione, trasformando il materiale in un prodotto infusibile e insolubile.

Infine, per quanto riguarda la *saldatura*, questa è possibile solo nelle resine termoplastiche, mentre non è possibile nelle resine termoindurenti reticolate, nelle quali può essere tuttavia sostituita dalla *incollatura*.

La saldatura dei plastomeri viene realizzata nel modo più semplice per compressione e riscaldamento, sia tra piastre piane con processo discontinuo, sia tra cilindri rotanti, con processo continuo.

Il riscaldamento, anziché per trasmissione di calore per conduzione, può essere eseguito sia con gas caldi, sia attraverso applicazione di un campo elettrico alternato ad alta frequenza, cioè provocando una perdita dielettrica nel materiale di saldare, che si trasforma in calore, sia per irraggiamento con raggi infrarossi, sia infine, per rotazione o movimenti alternati tra le parti da saldare e generazione di calore per attrito. La saldatura può anche essere eseguita per estrusione a caldo delle due parti.

4.2 Tecnologia della lavorazione degli elastomeri

Gli oggetti di gomma elastica vengono fabbricati o da lattici, o da gomma secca (in forma di crespi o di blocchi), o da soluzioni.

Per la fabbricazione di oggetti speciali, quali le schiume elastomeriche, oggetti cavi di piccolo spessore, tubi, nonché per l'impermeabilizzazione di tessuti o per la preparazione di vernici vengono impiegati i *lattici* cioè delle dispersioni colloidali acquose, sia *naturali* (previa stabilizzazione e concentrazione del prodotto che si ottiene direttamente dalle piantagioni, che ha circa il 36% di sostanze solide e viene portato a circa il 60%) sia *sintetici*, i più impiegati dei quali sono a base di copolimeri butadiene-stirolo, oppure anche soluzioni di gomma in solvente organico (benzina o benzolo). In tali casi la formatura viene realizzata per semplice immersione di stampi o di tessuti o altri oggetti da gommare nel lattice o nella soluzione e successiva coagulazione o evaporazione, o per deposizione elettroforetica delle particelle colloidali del lattice, o ancora per trafilatura e successiva coagulazione o evaporazione. Segue la vulcanizzazione dell'oggetto.

Tuttavia la massima parte della produzione di oggetti in gomma elastica parte dalla *gomma secca*. In tal caso la prima fase consiste nella *preparazione della miscela* (compounding), cioè nella miscelazione intima della materia prima, naturale o sintetica, con i vari additivi, che, attraverso la formatura e la successiva vulcanizzazione, ne permettono la trasformazione in un oggetto dotato di proprietà elastiche elevate e di buona resistenza alla abrasione e alla fatica, stabili nel tempo nelle diverse condizioni di impiego.

Oltre agli additivi già citati per le materie plastiche in generale cioè cariche, plastificanti, rinforzanti, in questo caso sotto forma di nerofumo, antiossidanti e stabilizzanti, lubrificanti ed eventualmente pigmenti, sono necessari gli *agenti di vulcanizzazione*, gli *acceleranti*, gli *attivatori* e i *ritardanti* della vulcanizzazione stessa.

Il nerofumo è addizionato nella quantità di circa 50kg e più per ogni q di materia prima, mentre la quantità degli altri additivi varia da 0,5 kg a 5kg; l'aggiunta di zolfo varia in genere da 1 a 3 kg per q di materia prima.

Quest'ultima è costituita, per i prodotti sintetici, dal polimero elastomerico in massa, quale proviene dalla polimerizzazione; nel caso della gomma naturale proviene dalla coagulazione o dall'essiccamento del lattice e da una successiva *masticazione*, cioè da un trattamento meccanico di disintegrazione a temperatura moderata (circa 120°C) in calandre costituite da coppie di cilindri variamente scanalati che, oltre che rompere le micelle colloidali della gomma, ne abbassano per azione meccanica e termo-ossidativa il peso molecolare; quest'ultimo infatti, specie nella gomma naturale supera il valore di 500.000 che risulta già

critico per l'effettuazione dei successivi trattamenti. Le ulteriori operazioni di miscelazione e di formatura richiedono infatti viscosità della massa comprese tra 10^7 e 10^9 poise. La formazione della mescola avviene in miscelatori generalmente del tipo Banbury o di mulini a rulli; l'operazione è discontinua e si svolge a caldo; la temperatura varia secondo il tipo di materia prima e deve essere controllata per evitare una vulcanizzazione prematura (*scottatura* o *scarch*); le successive aggiunte dei diversi ingredienti alla materia prima devono essere distanziate nel tempo e compiute in circa mezz'ora.



Fig. 4.10 Miscelatore Banbury

Segue la *formatura* con le stesse tecniche descritte per i plastomeri e la *vulcanizzazione*, che può essere discontinua o continua.

La vulcanizzazione discontinua viene eseguita per riscaldamento dello stesso stampo di formatura dell'oggetto, che può essere un semplice stampo a pressione oppure uno stampo che realizza il trasferimento della molecola non trattata dalla cavità di formatura a quella di vulcanizzazione e permette l'ottenimento di oggetti di forma più complicata o l'introduzione di materiali diversi, per esempio rinforzanti fibrosi; o ancora lo stampo per la vulcanizzazione viene riempito della mescola attraverso estrusione di questa. La durata della vulcanizzazione e la temperatura esterna agli stampi sono regolate in base agli spessori degli oggetti, ma in genere si realizza nel corso di pochi minuti e a temperature comprese tra i 140 e i 180°C . La vulcanizzazione può pure essere condotta su oggetti già formati con le stesse tecniche di stampaggio o di estrusione in forni ad aria aperti o in autoclavi a vapore d'acqua saturo (e

quindi alla pressione corrispondente), o in vasche di acqua calda per semplice immersione. La vulcanizzazione può essere realizzata anche a freddo, attraverso esposizione degli oggetti ai vapori di monoclورو di zolfo S_2Cl_2 o di cloruro di tionile $SOCl_2$ o per immersione in loro soluzioni; in questo caso la miscela necessita di acceleranti molto attivi.

La vulcanizzazione per immersione in liquidi può essere resa continua, come pure quella in forni ad aria o a vapore, attraverso la distribuzione degli oggetti su nastri trasportatori o analoghe apparecchiature, e, per i tubi ed altri simili manufatti continui, anche senza supporti.

La vulcanizzazione continua può pure essere realizzata in fase fluida, cioè con trasmissione del calore attraverso particelle di adatto materiale sospese in aria calda, per esempio nel caso di tubi estrusi in modo continuo.

La reticolazione delle molecole di elastomeri insaturi attraverso apertura di doppi legami residui presenti tra le catene di atomi di carbonio avviene con formazione di ponti zolfo tra le catene stesse.

Ai fini delle migliori proprietà elastiche dei vulcanizzati sarebbe sufficiente un ponte zolfo costituito da uno o da due atomi di questo elemento ogni centinaio di unità monomeriche, ma in pratica è necessario operare con un eccesso di zolfo che in parte va a formare ponti intermolecolari di maggiore lunghezza, in parte forma ponti sui doppi legami contenuti inizialmente nella stessa macromolecola e in parte lascia anche dei gruppi pendenti solforati del tipo $---S_x---R$.

Un forte eccesso di zolfo, con la moltiplicazione dei legami trasversali, trasforma il materiale in prodotto duro e non elastomerico. Dalla gomma naturale si ottiene così la *ebanite*, che, per le sue pregevoli caratteristiche meccaniche, elettriche e di resistenza all'attacco chimico, trova varie applicazioni.

Lo zolfo da solo non dà luogo ad una reazione efficiente; è necessaria l'aggiunta durante la confezione della miscela di *acceleranti di vulcanizzazione*. Si tratta di composti organici quali derivati dalla guanidina, mercaptobenzotiazolo, diolditiocarbammati metallici, in quantitativi di 0,5-1% della materia prima; la loro azione viene esaltata da altre sostanze dette *attivatori*, costituite da ossidi metallici (di zinco, di piombo, di magnesio) assieme ad acidi grassi (stearico, oleico). Al fine di evitare una vulcanizzazione prematura della miscela, devono infine essere aggiunti dei *ritardanti* (acido salicilico, acido benzoico, N-nitrosodifelammmina, tricloromelammmina).

Gli elastomeri saturi, quali i copolimeri etilene-propilene, possono essere vulcanizzati con i metodi tradizionali solo introducendo un congruo numero di doppi legami nelle catene, ricorrendo alla terpolimerizzazione con 1-5% di monomero dienico, quale butadiene o

isoprene, o anche con ciclopentadiene il quale polimerizza attraverso apertura di un legame semplice dell'anello.

Altri metodi di vulcanizzazione di questi prodotti consistono nella clorurazione o nella solfoclorurazione e successiva deidroclorurazione per azione dello zolfo o di ossidi metallici oppure nel trattamento con perossidi organici; i radicali RO che si liberano da questi ultimi deidrogenano gli atomi di carbonio di catene adiacenti, formando legami trasversali. Il processo è efficiente e può essere applicato anche agli elastomeri non saturi per esempio qualora si desiderino prodotti trasparenti.

Elastomeri di composizione particolare, come quelli contenenti alogeni, quali il policloroprene, il polietilene clorurato e i derivati della epicloridrina, vengono reticolati mediante ossidi metallici (di zinco, di magnesio, di piombo, di calcio), oppure mediante basi organiche del tipo delle poliammine. Alcuni tipi di poliesteri, come per esempio i derivati acrilici, sono autovulcanizzanti, cioè si vulcanizzano spontaneamente in certe condizioni, per eliminazione di molecole di alcole tra due catene adiacenti, dando luogo a legami trasversali. Infine le radiazioni di alta energia, come si è detto sono capaci di produrre legami trasversali tra molecole adiacenti di alti polimeri organici. Tuttavia tale effetto non viene impiegato per la reticolazione degli elastomeri, sia per la forte tendenza da essi mostrata a subire una degradazione sotto l'effetto delle radiazioni, sia per la difficoltà di graduare l'effetto di reticolazione.

Gli elastomeri vulcanizzati usati o i cascami di lavorazione possono essere recuperati trasformandoli nuovamente in prodotti plastici vulcanizzabili attraverso *rigenerazione*. Questa consiste sostanzialmente in una devulcanizzazione, che può essere realizzata sul materiale, prevalentemente suddiviso, per trattamento con soluzioni di idrato sodico in autoclave sotto pressione e ad alta temperatura (120-180°C) nel caso di gomma naturale, o semplicemente con acqua, all'incirca nelle stesse condizioni, per prodotti contenenti gomme sintetiche che vengono più facilmente danneggiate dagli alcali, eventualmente in presenza di cloruro di zinco o di calcio. Il trattamento, anziché in autoclave, può anche essere realizzato con vapore surriscaldato, in apparecchi a funzionamento continuo. Durante il trattamento viene eliminato non solo lo zolfo ma anche il materiale di rinforzo, se questo è presente nei prodotti trattati, come nel caso di quelli costituiti da copertoni usati. I vari processi vengono accelerati con l'aggiunta di olii (di catrame, vegetali o minerali) che ammorbidiscono e plastificano il materiale e di altre sostanze che funzionano come *agenti di rigenerazione*, che sono della stessa natura degli acceleratori della vulcanizzazione, quali achilbenzentioli, disolfuri organici, mercaptani, ammine organiche.

La gomma rigenerata è generalmente impiegata in miscela, addizionandola alla materia

prima vergine nella fase di confezione della miscela.

4.3 Materie plastiche ed ecologia

Per molti anni gli sforzi dei tecnici erano stati volti a dare alle materie plastiche la massima stabilità, ma le esigenze ecologiche hanno capovolto o quasi questo obiettivo, almeno per certe applicazioni.

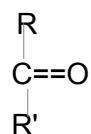
Anche se si calcola che di tutti i rifiuti solidi le materie plastiche rappresentano mediamente solo il 6%, contro il 59% di carta, il 16% di metalli, il 6% di vetro, e il 13% di oggetti vari, l'incidenza delle prime è molto notevole per la loro pratica indistruttibilità, mentre la carta è soggetta sia alla disintegrazione sia alla biodegradazione, i metalli alla corrosione e anche molti altri materiali, inclusi quelli lapidei e cementizi, sono soggetti alla disintegrazione per azioni chimiche, meccaniche o di gelificazione.

Le materie plastiche in generale, e particolarmente quelle di più largo impiego come contenitori sotto forma di film sottili (polietilene, polipropilene, polistirolo, polivinilcloruro) non vengono attaccate da parte dei microorganismi, cioè non sono biodegradabili.

Si potrebbe pensare che per ridurre la resistenza delle materie plastiche agli agenti atmosferici e quindi alla loro permanenza nell'ambiente sia sufficiente ridurre o sopprimere l'uso degli stabilizzanti e in particolare degli antiossidanti; così facendo però se ne comprometterebbero molte applicazioni, oggi divenute praticamente indispensabili.

Tuttavia un impiego più razionale degli antiossidanti può dare un contributo alla soluzione del problema; ad esempio è stato dimostrato che talvolta certi antiossidanti, come alcuni ditiocarbammati metallici nel caso della stabilizzazione del polietilene, possono restare attivi solo per un certo periodo di tempo, trascorso il quale accelerano il processo di decomposizione per azione della luce.

Più concrete possibilità di applicazione è l'osservazione del fatto che sostanze contenenti il gruppo chetonico



sono abbastanza stabili rispetto alla luce visibile, ma subiscono l'attivazione fotochimica da parte di radiazioni con lunghezze d'onda minori di 330nm (1nm=10⁻⁷cm) presenti nella luce solare. Introducendo nelle catene di una macromolecola un gruppo chetonico è quindi possibile produrre un materiale stabile alla luce visibile, ma che degrada abbastanza rapidamente per rottura della catena sotto l'azione diretta e persistente della luce solare. La velocità di decomposizione dipende unicamente dalla intensità della luce ultravioletta assorbita.

In base a questo concetto è stata realizzata la fabbricazione, in America e in Europa, della *ecolite* che è una materia plastica ottenuta da etilene (Ecolite E) o da stirolo (Ecolite S) o da propilene (Ecolite P) o da loro miscele con acrilonitrile o con altri monomeri vinilici mediante copolimerizzazione o terpolimerizzazione con un altro monomero contenente il gruppo chetonico in adatta posizione. Con polimeri di policondensazione come poliammidi e poliesteri è possibile realizzare prodotti analoghi partendo da monomeri bifunzionali contenenti il gruppo chetonico.

I prodotti una volta che siano sufficientemente degradati, diventano biodegradabili, giacché per polimeri lineari la biodegradabilità si verifica quando la lunghezza della catena scende sotto un certo limite.

Le percentuali di monomero chetonico necessarie per ottenere tempi di biodegradazione sufficientemente brevi sono modeste e ciò fa sì che le proprietà dei polimeri così modificati non siano sensibilmente alterate rispetto a quelle del polimero originale e che l'aumento di costo sia mantenuto in limiti accettabili.

Dal punto di vista della possibilità di distruzione per incenerimento le materie plastiche si presenterebbero favorevolmente, se non fossero sempre presenti tra i rifiuti anche polimeri alogenati e soprattutto il polivinilcloruro, a causa delle sue vaste applicazioni; quest'ultimo svolge nella pirolisi acido cloridrico, pericoloso inquinante atmosferico e agente corrosivo per le apparecchiature di incenerimento.

E' d'altronde possibile il recupero selettivo delle materie plastiche dai rifiuti, specie attraverso metodi per flottazione, che permettono anche la loro separazione e quindi il loro reimpiego o, in alcuni casi, il riottenimento del monomero.

CAPTOLO 5

Caratteristiche, proprietà, lavorazioni e impieghi dei principali materiali plastici

5.1 Il polietilene

5.1.1 Caratteristiche e proprietà

Il polietilene è un polimero termoplastico ottenuto per polimerizzazione dell'etilene con processi diversi, caratterizzati da pressioni di esercizio molto differenti.

Il PE è un polimero termoplastico, cristallino, incolore, inodore, insapore, non polare. Mostra notevole resistenza agli acidi forti, agli alcali ed alle soluzioni saline. E' praticamente insolubile in tutti i solventi a temperatura ambiente ma si rigonfia o si scioglie in alcuni (es. idrocarburi aromatici) a temperatura elevata. Dalle soluzioni precipita di solito sotto forma di gelo.

Il PE, grazie alla regolarità strutturale delle macromolecole, cristallizza molto velocemente dando luogo a cristalli con cella elementare ortorombica, simile a quella delle *n*-paraffine di basso peso molecolare. Cristallizzando dal fuso dà luogo a superstrutture sferulitiche. Il grado di cristallinità e il punto di fusione sono strettamente dipendenti dal numero di ramificazioni per catena e dalla loro lunghezza: i prodotti ottenuti con i processi a bassa pressione, praticamente privi di ramificazioni, presentano cristallinità nell'ordine del 90% e fondono abbastanza nettamente a 132-135°C; i polimeri ottenuti con processi ad alta pressione (fortemente ramificati) fondono invece a temperatura più bassa (circa 112°C) e meno nettamente.

Nella tabella vengono riportate le proprietà meccaniche, termiche ed elettriche dei tre tipi fondamentali di PE.

Proprietà	Bassa densità	Media densità	Alta densità
Carico di snervamento (kg cm ⁻²)	80-120	100-180	220-300
Carico di rottura (kg cm ⁻²)	80-160	100-250	220-380
Allungamento a rottura (%)	90-650	50-500	01/10/00
Modulo di Young (kg cm ⁻²)	1200-2400	1700-3800	5500-10500
Carico di rottura a flessione (kg cm ⁻²)	–	3300-4900	1000-1200
Resistenza all'urto (Izod con tacca, kg cm ⁻¹)	80	2,5--40	07/05/65

Durezza (Shore, scala D)	40-45	50-70	60-70
Conduktivita termica (cal sec ⁻¹ cm ⁻¹ °C ⁻¹)	8x10 ⁻⁴	–	11-12,5x10 ⁻⁴
Calore specifico (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	0,55	0,55	0,55
Coefficiente di dilatazione (°C ⁻¹)	16-23x10 ⁻⁵	–	11-13x10 ⁻⁵
Temperatura di distorsione (°C)	40-50	50-65	60-80
Temperatura di rammollimento Vicat (carico 5kg, °C)	–	60-75	70-85
Resistivita di volume (ohm cm)	10 ¹⁶	10 ¹⁶	10 ¹⁵ -10 ¹⁶
Rigidita dielettrica (tempo breve, kVmm ⁻¹)	18-28	20-28	20-40
Costante dielettrica (60 Hz)	2,25-2,35	2,25-2,35	2,25-2,35
Costante dielettrica (10 ⁶ Hz)	2,25-2,35	2,25-2,35	2,25-2,35
Fattore di dissipazione (60Hz)	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴
Fattore di dissipazione (10 ⁶ Hz)	5x10 ⁻⁴	5x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁴
Resistenza all'arco (sec)	135-160	200-235	--

Tab. 5.1 Proprietà dei tre tipi principali di polietilene

Dai dati riportati nella tabella si nota che molte proprietà, in particolare quelle meccaniche, sono largamente influenzate dalla cristallinità, cosicché è possibile ottenere, attraverso un controllo della densità, prodotti con caratteristiche meccaniche ampiamente variabili da relativamente duri e rigidi a flessibili e tenaci.

Nel selezionare un tipo di PE per una determinata applicazione si deve tener conto di come le caratteristiche del polimero di partenza influiscono sul prodotto finito. Facendo variare i tre parametri fondamentali: densità, grado (melt index) e distribuzione dei pesi molecolari si hanno profonde variazioni soprattutto nelle proprietà meccaniche.

Aumentando la densità crescono la rigidità flessionale, il modulo elastico, il carico di snervamento, la resistenza a trazione, la durezza superficiale, la resistenza agli agenti chimici e la temperatura di rammollimento sotto carico; diminuiscono la resistenza alla lacerazione, la resistenza alle flessioni ripetute e la flessibilità dei film.

Aumentando il grado aumentano la fluidità del fuso, il coefficiente di attrito, diminuiscono il carico di rottura a trazione, la resistenza alla lacerazione, la resistenza all'infragilimento dovuto a tensioni provocate da un particolare ambiente chimico (*environmental stress cracking*), la resistenza all'urto, la temperatura di rammollimento sotto carico.

Diminuendo l'ampiezza della distribuzione dei pesi molecolari aumentano il carico di rottura, la flessibilità dei film, la temperatura di rammollimento sotto carico, la resistenza all'environment stress cracking e la resistenza all'urto anche alle basse temperature.

Il PE, col tempo, mostra segni di invecchiamento e di infragilimento dovuti a degradazione,

reticolazione e modificazione della struttura chimica della catena principale e delle ramificazioni, che si traducono anche in un peggioramento delle caratteristiche elettriche. La degradazione viene considerevolmente accelerata dalle radiazioni solari (ultraviolette). Per limitare i danni di cui sopra vengono aggiunti degli stabilizzanti, tra i quali particolarmente efficace è il nerofumo.

5.1.2 Lavorazione e impieghi

Tutti i vari tipi di PE (sia a bassa che a media e alta densità) possono essere stampati od estrusi in una grande varietà di prodotti di largo consumo, tanto che la loro produzione e utilizzazione è pari a circa un terzo di quella di tutte le materie plastiche prese assieme, cioè è tra queste la più importante. Tale ampiezza di applicazioni è dovuta principalmente alle proprietà fisiche e chimiche del polimero, alla sua facilità di lavorazione, alla possibilità illimitata di colorazioni (con pigmenti) ed al suo prezzo relativamente basso. Il PE non è compatibile con plastificanti, ma le sue proprietà possono essere fortemente modificate per miscelazione con vari altri polimeri (polipropilene, gomma butile, gomme termoplastiche stirolo-butadiene-stirolo, copolimeri etilene-acetato di vinile).

Per quanto concerne le applicazioni va ricordato che circa un terzo del PE prodotto nel mondo viene usato sotto forma di film per imballaggio. Il PE, grazie alla sua natura non polare, possiede bassa costante dielettrica e piccolo fattore di perdita, caratteristiche queste non influenzate dalla frequenza, e costituisce pertanto l'isolante preferito per cavi coassiali per alta frequenza per le televisioni e per le comunicazioni telefoniche plurime, per l'isolamento di cavi sottomarini ecc.. Nei cavi può essere usato sotto forma di nastro, corda, oppure come rivestimento continuo, che viene estruso sul conduttore stesso. Il PE viene largamente usato anche per nastri autoadesivi in quanto, tra i nastri flessibili, è quello che possiede il più basso valore di permeabilità al vapor d'acqua.

Grazie alla sua elevata inerzia chimica il PE viene impiegato in vari settori dell'industria chimica (rivestimento di tini, serbatoi, torri e celle elettrolitiche, guarnizioni, valvole, ecc.) ma, naturalmente, a temperature poco elevate. Esso viene largamente usato anche nell'ingegneria civile per pavimentazioni e per l'impermeabilizzazione di terrazze e di laghi artificiali. Largo consumo di PE viene fatto anche per la produzione di contenitori e tubi per il trasporto dell'acqua fredda. I tubi in PE presentano una perfetta resistenza alla corrosione, non subiscono rotture per il gelo, sono facili da trasportare e possono essere avvolti per il trasporto.

Il PE può essere facilmente trasformato in monofilamenti e fibre, ma tali prodotti, a causa delle basse forze intermolecolari esistenti nel polimero e del basso punto di fusione, non

presentano caratteristiche pregevoli; discreti risultati nel campo delle fibre polietileniche si ottengono tuttavia partendo dai tipi ad alta densità.

5.2 Il polipropilene isotattico

5.2.1 Caratteristiche e proprietà

Il PP è un polimero termoplastico ottenuto per polimerizzazione stereospecifica del propilene. Il PP del commercio è un materiale termoplastico, incolore e inodore di bassa densità. Come materia plastica presenta una combinazione di proprietà che lo rende particolarmente pregiato; infatti mostra caratteristiche meccaniche vicine a quelle dei poliammidi, proprietà elettriche tali da paragonarlo ai migliori isolanti, buona resistenza al calore e d ottima inerzia chimica. Le sue proprietà chimiche sono notevolmente influenzate dal contenuto di macromolecole isotattiche (che corrisponde alla parte cristallizzabile), dal peso molecolare medio e dal modo in cui il pezzo finito viene raffreddato dal fuso. I prodotti commerciali contengono generalmente il 50-60% di polimero isotattico cristallino, il 20-30% di isotattico amorfo e il 10-20% di atattico amorfo.

Le proprietà meccaniche del PP ad alto contenuto del polimero isotattico (80-95%) sono eccellenti, specialmente per quanto concerne il carico di snervamento, la rigidità flessionale e la durezza superficiale. La resistenza all'urto a temperatura ambiente è abbastanza buona, ma peggiora notevolmente alle basse temperature, a causa della relativamente alta temperatura di transizione nello stato vetroso delle zone amorphe, che risulta di -10°C . Nei prodotti commerciali la resistenza all'urto può essere tuttavia fortemente migliorata per copolimerizzazione del propilene con piccole quantità di etilene o di altre olefine, oppure preparando miscele di PP isotattico con alcuni elastomeri o gomme termoplastiche opportunamente scelti. Lo stiro migliora notevolmente la resistenza all'urto alle basse temperature.

Densità (g/cm^3)	0,9
Carico di snervamento (5 mm/min, kg/cm^2)	300-360
Carico di rottura (kg/cm^2)	300-400
Allungamento a rottura (%)	500-700
Modulo elastico a trazione (kg/cm^2)	12.000-18.000
Rigidità flessionale (kg/cm^2)	9.000-15.000
Durezza (Rockwell, scala R)	85-95
Resistenza all'urto (Izod senza intacco, kg/cm)	>80
Resistenza a compressione (kg/cm^2)	700-1.000

Conduktivita termica (cal cm ⁻¹ sec ⁻¹ °C ⁻¹)	3,3x10 ⁻⁴
Calore specifico (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	0,44
Coefficiente di dilatazione termica (°C ⁻¹)	120x10 ⁻⁶
Temperatura di fusione (°C)	170-175
Temperatura di rammollimento Vicat (5 kg, °C)	85-105
Temperatura di rammollimento Vicat (51kg, °C)	140-160
Costante dielettrica (10 ⁶ Hz)	2,0-2,1
Fattore di perdita (10 ⁶ Hz)	0,0002-0,0003
Rigidita dielettrica (kV mm ⁻¹)	30-35
Resistivita di volume (ohm cm)	>10 ¹⁶

Tab. 5.2 Proprietà del polipropilene isotattico

Ottime, come si è detto, sono anche le proprietà dielettriche del PP (addirittura superiori a quelle del polietilene) e quelle termiche, grazie all'alto punto di fusione e all'alta temperatura di distorsione sotto carico. Dal punto di vista chimico il polimero mostra grande inerzia nei confronti dei comuni reagenti (H₂SO₄, HCl, NaOH, ecc.) e dei solventi organici.

5.2.2 Lavorazione ed impieghi

Il PP si presta bene a tutte le comuni lavorazioni previste per i termoplastici (stampaggio a caldo, presso-fusione, estrusione, presso-iniezione e soffiatura). Tuttavia nella lavorazione di questo polimero bisogna usare certe precauzioni, specialmente se la temperatura è troppo elevata, per la tendenza alla degradazione termo-ossidativa. Questa può essere limitata per aggiunta di antiossidanti.

Il PP trova praticamente tutte le applicazioni in cui viene utilizzato il polietilene, rispetto al quale presenta il vantaggio di una minore densità, una più alta resistenza meccanica, una maggiore durezza superficiale e superiore resistenza al calore. In particolare, grazie alla sua elasticità, al basso coefficiente di attrito ed alle pregiate caratteristiche meccaniche, si presta alla costruzione di parti mobili a contatto (ingranaggi, cuscinetti, ecc.) e di molti altri articoli in sostituzione dei metalli. Inoltre da tale polimero si possono ottenere per estrusione dal fuso e successivo stiro fibre tessili "supertenaci", dotate di grande leggerezza che, grazie alla mancanza di siti polari sulla superficie, non assorbono acqua e quindi presentano costanza di caratteristiche meccaniche al variare dell'umidità dell'ambiente.

Un altro campo di impiego del PP è costituito dai film, ottenuti per estrusione dal fuso, che presentano un insieme di proprietà tali da renderli particolarmente pregiati: sono dotati di eccellenti caratteristiche meccaniche, di una notevole trasparenza ed inoltre sono sterilizzabili per riscaldamento a 100°C e oltre. I film di PP sono disponibili allo stato non stirato e stirato; lo stiro migliora sensibilmente molte caratteristiche meccaniche del

manufatto, specie per quanto concerne la resistenza all'urto e la permeabilità ai gas.

Nel settore elettrico, in particolare per il rivestimento di cavi, il PP trova applicazioni modeste soprattutto per l'infragilimento alle basse temperature e per l'azione catalitica che il rame esercita sulla degradazione ossidativa del rivestimento polimerico. A tale proposito si deve ricordare che il PP, per la presenza di atomi di carbonio terziario nella catena principale, è meno stabile verso gli ossidanti rispetto ai polimeri dell'etilene.

Tuttavia, grazie alla sua inerzia chimica, il PP mostra soddisfacente comportamento nei confronti della maggior parte delle sostanze a temperatura ordinaria e, se convenientemente stabilizzato, resiste bene agli agenti esterni; per questi motivi trova larga applicazione per rivestimenti protettivi specialmente per tubazioni di acciaio. Tale inerzia esclude però l'impiego del PP nelle applicazioni industriali in cui è richiesta affinità chimica o penetrazione dei componenti. Difficoltà si incontrano anche per la pitturazione, tintura ed incollaggio di articoli in PP, che richiedono, per queste applicazioni, delle modificazioni chimiche superficiali atte a introdurre gruppi polari (clorurazione, solfonazione, solfoclorurazione):

5.3 Il polistirolo

5.3.1 Caratteristiche e proprietà

Il PS è una resina termoplastica ottenuta per polimerizzazione dello stirolo che, dopo il polietilene, è quella più largamente impiegata.

Il PS comune è un polimero lineare, atattico, non cristallino. Il peso specifico è 1.05, la temperatura di transizione è attorno agli 80°C; rammollisce a temperature comprese tra 90 e 100°C. Esso si distingue per la elevata trasparenza e per la brillantezza superficiale dovuta all'alto indice di rifrazione, e quindi trova interessanti applicazioni nel campo dell'ottica quando non vi siano particolari problemi di abrasione. E' duro, rigido, inodore, infiammabile, pressoché anigroscopico, chimicamente inerte rispetto a molti agenti corrosivi inorganici (acidi, sostanze alcaline e numerosi sali), viene invece facilmente attaccato e disciolto dagli idrocarburi aromatici e clorurati, dai chetoni, da molti esteri ed olii essenziali. Dal punto di vista meccanico presenta alto modulo di elasticità, buona resistenza alla trazione (500 kg/cm²) e alla flessione, ma scarso allungamento percentuale a rottura (circa 2%) e bassa resilienza. Le proprietà meccaniche, trattandosi di un polimero amorfo e scarsamente polare (per cui le attrazioni molecolari sono del tipo di Van der Waals), sono esclusivamente determinate dal peso molecolare e diventano molto modeste quando il peso molecolare scende sotto 50.000; in pratica, quindi, si preferiscono prodotti di alto peso molecolare, anche se col crescere di questo si ha una forte diminuzione della fluidità del polimero allo stato fuso; a quest'ultimo inconveniente si può tuttavia ovviare coll'aggiunta di quantità

opportune di lubrificanti.

Data la sua scarsa polarità il PS mostra bassa costante dielettrica (2,4-2,6) e basso fattore di perdita a qualunque frequenza e in ampio intervallo di temperatura. Altre caratteristiche interessanti del PS sono l'attitudine spiccata ad essere colorato, l'elevata stabilità dimensionale sia a freddo che a caldo (fino a circa 70°C) e l'elevata resistenza alle radiazioni ionizzanti.

Le caratteristiche negative sono essenzialmente, oltre alla fragilità, la bassa temperatura di distorsione (82-88°C), l'attaccabilità da parte di numerosi solventi organici, l'alterabilità agli agenti atmosferici.

Per ovviare ai citati inconvenienti sono stati studiati e preparati su scala industriale numerosi tipi di PS modificato e di copolimeri e terpolimeri dello stirolo. Tra questi si ricordano:

a) I PS *a forte allungamento*, con media resistenza all'urto. Vengono ottenuti incorporando nel PS piccole quantità di un elastomero insaturo opportunamente scelto, il quale rimane finemente disperso in una matrice di PS. Questi prodotti sono normalmente traslucidi oppure opachi, in quanto l'elastomero, che è presente come fase separata ha, generalmente, un indice di rifrazione più basso di quello della fase rigida.

b) I PS *antiurto*, dotati di elevata resilienza, che si ottengono usualmente polimerizzando lo stirolo in presenza di una certa quantità di un elastomero (in genere un copolimero stirolo-butadiene), disciolto nel monomero. In queste condizioni lo stirolo in parte polimerizza da solo, in parte si innesta alle catene dell'elastomero.

c) I PS *termoresistenti*, prodotti dotati di temperature di distorsione superiori a quelle del PS ordinario: si tratta di omopolimeri di stirolo variamente sostituiti (poli- α -metilstirene, policlorostireni, ecc.) o di copolimeri dello stirolo con vari monomeri.

Anche per idrogenazione del polistirolo, trasformando cioè i nuclei benzemici in cicloesani, aumenta la temperatura di distorsione. Lo stesso risultato si ottiene copolimerizzando lo stirolo in presenza di piccole quantità di divinilbenzolo, con formazione di legami trasversali molto distanziati.

d) I PS *lubrificati*, costituiti da polistirolo comune, modificato per aggiunta di particolari sostanze (stearato di zinco o di magnesio) che ne aumentano la scorrevolezza durante le lavorazioni senza alterarne le caratteristiche generali di impiego.

e) *Copolimeri stirolo-acrilonitrile (SAN)*, trasparenti, superiori al PS per la resistenza ai solventi e abbastanza tenaci.

f) *Copolimeri stirolo-butadiene*, prodotti semirigidi o caratterizzati da comportamento elastomerico. Particolarmente interessanti sono i polimeri a tre blocchi stirolo-butadiene-stirolo (S—B—S), preparati con catalizzatori anionici (litio-alchili) che appartengono alla

categoria delle gomme termoplastiche, le quali, a temperatura ordinaria, hanno comportamento simile a quello delle gomme elastiche vulcanizzate, mentre a caldo presentano scorrimento viscoso e possono essere lavorate e stampate con le comuni tecnologie dei termoplastici.

g) Copolimeri stirolo-metilmacrilato, prodotti trasparenti, caratterizzati da una superiore stabilità alla luce rispetto ai PS.

h) Terpolimeri acrilonitrile-butadiene-stirolo (resine ABS)

Vengono generalmente preparati polimerizzando una miscela di acrilonitrile e stirolo in un'emulsione acquosa di butadiene (o altro elastomero ad alta insaturazione). Il prodotto che si ottiene risulta costituito da una miscela di copolimero acrilonitrile-stirolo e di polibutadiene reticolato e innestato con i monomeri impiegati; le sue proprietà sono strettamente dipendenti dal contenuto di elastomero, dal rapporto tra acrilonitrile e stirolo e dalla struttura del prodotto reticolato ed innestato che si forma.

5.3.2 Lavorazione ed impieghi

Il PS viene lavorato utilizzando soprattutto le tecniche dello stampaggio ad iniezione o per soffiaggio e quella della estrusione, partendo dal materiale in granuli; molti articoli vengono ottenuti anche mediante termoformatura, utilizzando laminati di polistirolo. Si impiegano anche metodi particolari di formatura come la colata ad espansione e la formatura a freddo. Il PS e i polimeri a base di polistirolo trovano impiego per la costruzione di apparecchiature elettriche, isolatori per basse ed alte frequenze, mobiletti radio, parti di frigoriferi e di vari altri elettrodomestici, accessori per auto, lenti per ottica e, nella forma espansa, come isolanti termici ed acustici. Il polistirolo viene usato inoltre sotto forma di lattice per la preparazione di materiale da stampaggio rinforzato con fibre di vetro per articoli cui si richiede elevata tenacità, resilienza e resistenza a calore.

Tra i copolimeri dello stirolo, quelli che attualmente trovano maggiore impiego nel campo della materie plastiche, grazie alle loro buone caratteristiche meccaniche (alta durezza e buona resilienza), elevata temperatura di distorsione e brillantezza superficiale sono le resine ABS.

Tali resine permettono l'ottenimento di prodotti particolarmente pregiati, economicamente e talvolta qualitativamente competitivi rispetto a prodotti simili ottenuti con polimeri pregiati, tipo nylon o policarbonati. Vari copolimeri dello stirolo trovano infine vasta applicazione nei settori delle vernici e delle gomme elastiche.

5.4 Il polivinilcloruro

5.4.1 Caratteristiche e proprietà

Il PVC è un polimero termoplastico che rappresenta, accanto al polietilene e al polistirolo, uno dei prodotti industrialmente più importanti. Il grande sviluppo industriale di tale prodotto è dovuto sia alle sue eccezionali caratteristiche, sia alla grande versatilità di trasformazione, lavorazione e impiego, sia al costo relativamente basso.

Recentemente è stata però presa in considerazione la possibilità di una attività cancerogena del monomero, il cloruro di vinile. Ciò obbliga ad una più rigorosa protezione delle maestranze addette alla sua fabbricazione e lavorazione e ad una eliminazione più spinta delle tracce di monomero nel polimero, specie per alcune applicazioni.

La determinazione della struttura delle molecole di PVC presenta grosse difficoltà, tuttavia la sua conoscenza è di importanza fondamentale in quanto il grado di ramificazione e il tipo di stereoregolarità dominano molte delle proprietà del polimero, quali la stabilità termica e fotochimica, la cristallinità e la reologia del polimero fuso o in soluzione. È stato dimostrato che nel PVC le unità monomeriche si susseguono lungo la catena polimerica secondo un concatenamento quasi esclusivamente testa coda. Per quanto concerne la configurazione sterica, nelle molecole di PVC di normale produzione industriale vi è una leggera predominanza di unità sindiotattiche rispetto alle isotattiche; a ciò corrisponde nel polimero una leggera cristallinità (5-10%).

In commercio il PVC si trova sotto forma di polvere di particelle bianche di varie dimensioni e con diversa distribuzione delle dimensioni a seconda del processo di polimerizzazione impiegato. I prodotti ottenuti con la polimerizzazione in emulsione, che comprendono quelli impiegati per l'ottenimento di *plastisol*, hanno dimensioni tra 2-5 micron. I prodotti non adatti alla preparazione di paste hanno dimensioni medie inferiori, con particelle più regolari rispetto ai prodotti usati per paste, che invece hanno un'ampia distribuzione delle dimensioni. La forma delle particelle può variare da sfere quasi perfette a particelle molto irregolari con un'area superficiale molto superiore a quella delle particelle sferiche dello stesso peso; l'estensione dell'area superficiale migliora la velocità di interazione con i plastificanti tanto da dare dei prodotti plastificati per semplice miscelazione in un recipiente sotto agitazione. Il peso molecolare medio della maggior parte del PVC commerciale varia tra 50.000 e 120.000. I prodotti con maggior peso molecolare danno articoli finiti (sia in formulazione rigida che plastificata) di migliore qualità. Tuttavia, per certe applicazioni, che richiedono la lavorazione di masse fuse scorrevoli, si preferiscono polimeri a più basso peso molecolare. Il PVC rigido, cioè non contenente plastificanti, mostra buone caratteristiche meccaniche

(carico di rottura a trazione attorno a 500 kg/cm^2), buon allungamento percentuale a rottura e discreta durezza. La resistenza all'urto non è molto buona, ma può essere migliorata notevolmente per miscelazione con polimeri gommosi; tra questi i più efficienti sono i terpolimeri ABS, che danno buoni risultati già in percentuali attorno all'1%. Ove si desiderino prodotti più chiari si possono impiegare come additivi antiurto terpolimeri metilmetacrilato-stirolo-butadiene.

Il PVC è solubile con difficoltà, a temperatura elevata e solo in solventi speciali (cloronaftalina, ftalato di butile, tricresilfosfato); per migliorare la solubilità nei vari solventi lo si sottopone a postclorurazione o a macinazione.

Per quanto concerne le proprietà elettriche, data la presenza di gruppi polari C—Cl lungo le catene polimeriche, il PVC presenta caratteristiche dielettriche fortemente influenzate dalla temperatura e dalla frequenza; tuttavia, a temperatura ordinaria, data la scarsa mobilità dei segmenti di catena, il fattore di perdita e la costante dielettrica sono abbastanza bassi e il materiale trova vasta applicazione nel settore dell'isolante elettrico. A tale proposito va notato che, siccome il fattore di perdita passa per un massimo al variare della frequenza, le migliori caratteristiche di isolamento vengono presentate a frequenze di circa 60Hz oppure superiori a 10^6 Hz . Il punto di transizione vetrosa del PVC è attorno agli 80°C , cosicché la temperatura massima di impiego è piuttosto bassa. L'aggiunta di opportuni plastificanti (tricresilfosfato, dinonilsebacato, poliesteri) abbassa fortemente il punto di transizione e trasforma il polimero in un materiale gommoso, elastico oppure semirigido, a seconda della quantità di plastificante impiegato e della sua efficienza. I plastificanti più comuni costituiti dai citati esteri albollienti, poiché questi nei manufatti possono dar luogo a fenomeni di migrazione con variazione nel tempo delle caratteristiche del materiale di partenza, sono stati in alcune operazioni soppiantati da plastificanti di natura polimerica, detti "permanenti". Il PVC è instabile alle temperature di lavorazione (circa 150°C) e tende a decomporsi con sviluppo di acido cloridrico, assumendo una colorazione giallastra o bruna e peggiorando in molte delle sue caratteristiche fisico-meccaniche. Per evitare tale inconveniente viene normalmente addizionato di alcuni stabilizzanti, costituiti fondamentalmente da sali metallici a base di piombo, bario o cadmio. Il PVC è autoestinguento.

5.4.2 lavorazione ed impieghi

Il PVC si presta a quasi tutte le lavorazioni caratteristiche delle materie termoplastiche e specialmente a estrusione, stampaggio a compressione, stampaggio a soffiatura, laminazione a caldo, termoformatura, dando una grande varietà di prodotti o cellulari. Data la sua natura polare non presenta problemi di adesione e di tinteggiatura. Può essere

facilmente saldato e inchiodato con vari adesivi.

Il PVC può incorporare grandi quantità di cariche inerti di varia natura (carbonato di calcio, silicato di calcio, barite, bentonite). Le cariche di questo tipo abbassano il costo del manufatto, ma non hanno alcuna azione rinforzante, anzi, in generale, peggiorano le caratteristiche chimiche e fisiche del prodotto, ma possono agire favorevolmente su quelle elettriche e sulla resistenza delle radiazioni ultraviolette e sulla finitura superficiale.

Per l'ottenimento di articoli *plastisol* (finte pelli, tappezzerie, carte da parati, ecc.) viene usata la tecnica del "plastisol", ossia tali articoli vengono ottenuti spalmando su apposito supporto (tessuto, carta, ecc) una sospensione di particelle di PVC (ottenuto per polimerizzazione in emulsione) di opportuni diluenti e plastificanti liquidi. I plastisol vengono spalmati a temperatura ordinaria e un successivo innalzamento della temperatura (a 150-200°C) porta alla gelificazione, cioè alla formazione di un film omogeneo per dissoluzione del polimero nel plastificante. Le macchine spalmatrici raggiungono velocità di spalmatura fino a 40 metri al minuto. Con la tecnica del plastisol, facendo uso di additivi espandenti, si possono ottenere articoli espansi, a struttura microcellulare.

Il PVC rigido e semirigido ha trovato impiego nel campo dell'isolamento elettrico per la fabbricazione di tubi da incasso e tubi di protezione per conduttori che debbano attraversare zone soggette ad azioni corrosive o per ovviare alla corrosione delle guaine di metallo interrate dovute a correnti vaganti. Il PVC rigido trova vasta applicazione nella industria chimica: esso mostra infatti un'eccellente resistenza a un gran numero di sostanze chimiche (acidi, basi, sali inorganici, solventi organici). Viene anche impiegato per la fabbricazione di tubi rigidi, raccordi, valvole, pompe, ecc..

Il PVC rigido viene largamente usato anche in edilizia per pavimenti, zoccolature, tubazioni per il trasporto dell'acqua (fino a 60°C), scarichi fluviali, fognature. Altri impieghi di grande interesse riguardano il settore dell'abbigliamento e dell'arredamento.

Il PVC viene largamente impiegato anche nel campo dell'imballaggio sotto forma di film rigidi o flessibili o di contenitori di varia forma (scatole, bottiglie, barattoli). Per l'impiego nel settore alimentare il prodotto deve soddisfare certi requisiti, che riguardano soprattutto il contenuto di monomero, il plastificante e gli stabilizzanti, stabiliti per legge.

Il PVC cellulare plastificato trova largo impiego per l'ottenimento di schiume flessibili; il prodotto espanso rigido presenta invece caratteristiche interessanti soprattutto per l'isolamento acustico.

Per concludere il PVC può dar luogo a manufatti rigidi, flessibili, spugnosi, che si può formare secondo modelli quanto mai complessi o ridurre facilmente in fogli sottilissimi, che può rivestire corpi di altre sostanze, essere sciolto in vari solventi per dare vernici, mastici,

colle, che può essere filato, si può affermare che ogni settore di impiego trova in questa materia plastica un mezzo per risolvere problemi che altri prodotti non possono soddisfare in modo altrettanto appropriato.

Tra i vari copolimeri a base di cloruro di vinile rivestono maggiore interesse dal punto di vista commerciale quelli con acetato di vinile (5-15%). Rispetto al PVC omopolimero essi presentano una più bassa temperatura di rammollimento e una più facile lavorazione. Sono impiegati soprattutto per la fabbricazione di dischi fonografici e per rivestimenti di pavimenti. Altri prodotti interessanti sono i copolimeri con gli esteri acrilici e metacrilici e con alcune olefine (etilene e propilene). Importanti sono anche i copolimeri cloruro di vinile-cloruro di vinilidene; questi possono essere cristallini (se il tenore di cloruro di vinilidene è superiore al 80%), e servono a preparare fibre sintetiche, oppure amorfi (se la quantità di cloruro di vinilidene è sotto il 30%) e vengono impiegati per la preparazione di film, filamenti, guarnizioni, suole da scarpe. Altri copolimeri importanti sono quelli preparati da cloruro di vinile con acrilonitrile, che pure trovano impiego nella preparazione di fibre sintetiche. I processi di copolimerizzazione vengono eseguiti con le stesse tecniche impiegate per la produzione di PVC; viene soprattutto usata la polimerizzazione in sospensione.

5.5 I Policarbonati

5.5.1 Caratteristiche e proprietà

Il policarbonato da bisfenolo-A è un polimero lineare con una cristallinità del 20-40%; fonde tra 255 e 265°C e mostra una temperatura di transizione dallo stato vetroso abbastanza elevata (circa 150°C). Per raffreddamento dal fuso o per rapida evaporazione del solvente dalle sue soluzioni dà luogo a materiali o a film trasparenti, a causa delle piccole dimensioni dei cristalliti, inferiori alla lunghezza d'onda della luce nel visibile.

Le sue caratteristiche meccaniche, termiche ed elettriche, considerate separatamente, non sono eccezionali; prese nel complesso rappresentano una eccellente combinazione di proprietà, che forse non è possibile riscontrare in nessun'altra materia plastica. Ad una resistenza al calore fino a 135°C (dovuta all'elevata temperatura di transizione) e buona resilienza alle basse temperature (anche se inferiori a ---100°C), si accompagnano elevata durezza superficiale, confrontabile con quella del polistirolo e delle resine acetaliche, alta resistenza alla trazione (circa 700kg/cm²), all'incirca uguale a quella delle resine acetaliche e poliammidiche, buon allungamento a rottura (superiore al 100%), bassa igroscopicità come le resine ABS; la resistenza all'urto tuttavia è fortemente influenzata dallo spessore.

Il policarbonato da bisfenolo-A mostra anche ottima resistenza agli agenti atmosferici, ai raggi ultravioletti, all'ossigeno, all'ozono, ai liquidi organici, ai grassi animali e vegetali, alle

sostanze alimentari, ai sali, alle soluzioni acquose organiche e inorganiche, agli idrocarburi alifatici ma viene facilmente attaccato dall'ammoniaca e da altre basi. E' fisiologicamente inerte e autoestinguente.

I film di policarbonato, sottoposti a stiro, aumentano notevolmente di resistenza (fino a quattro volte quella primitiva) a causa dell'orientamento delle molecole accompagnato, talvolta, dall'aumento di cristallinità.

Il policarbonato si scioglie in numerosi solventi (idrocarburi aromatici, idrocarburi aromatici ed alifatici clorurati, diossano, tetraidrofurano).

5.5.2 Lavorazione ed impieghi

Il policarbonato da bisfenolo-A si può lavorare con tutte le tecnologie impiegate per gli altri polimeri termoplastici, usando tuttavia delle precauzioni a causa delle temperature richieste per la lavorazione e dell'elevata viscosità delle masse fuse. Per quest'ultima ragione l'uso dei prodotti di peso molecolare molto elevato viene riservato alla preparazione di film oppure per rivestimenti superficiali, partendo da soluzioni. Il policarbonato si presta anche molto bene alla tecnologia delle polveri, allo stampaggio a freddo e alla lavorazione delle macchine utensili (grazie soprattutto alla sua elevata tenacità, durezza e resistenza al calore). Può essere saldato per via termica ed elettrica e si presta all'incollaggio mediante l'impiego di solventi o di adesivi. Può essere facilmente colorato e si presta alla stampa ad inchiostro ed a numerose modificazioni superficiali.

Le proprietà che dal punto di vista pratico debbono considerarsi poco favorevoli sono: la solubilità o la tendenza al rigonfiamento in molti solventi organici, la possibilità di rottura sotto sforzo (stress cracking) specie in presenza dei solventi o dei loro vapori, la scarsa resistenza alla fatica, la tendenza all'ingiallimento e inscurimento della superficie per invecchiamento, l'alta temperatura di lavorazione e il costo abbastanza elevato.

Il policarbonato da bisfenolo-A trova numerose applicazioni nel campo elettrico ed elettronico, nel settore automobilistico, fotografico, nel settore dell'imballaggio, in applicazioni sanitarie e nel settore degli elettrodomestici e degli articoli casalinghi.

Lastre di policarbonato vengono impiegate come vetri di sicurezza per negozi di gioielleria e di pelliccerie e per parapetti per campi di hockey su ghiaccio. Esse vengono largamente usate anche nella costruzione di macchine, di navi, di aerei, in quanto mostrano notevole resistenza alle intemperie e alla corrosione e si lasciano pulire con facilità.

BIBLIOGRAFIA

S.L. Aggarval, *Block Copolymers*, Plenum, New York, 1970

J. Guillet, *Polymers and ecological problems*, Plenum, New York, 1973

F. Danuso, *Chimica macromolecolare*, Clup, Milano, 1971

D. J. Williams, *Polymer science and engineering*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., USA, 1971

Kalpakjian, S., & Schmid, S. R. (2008). *Tecnologia meccanica*. Pearson Education Prentice Hall.