

Comprende versione

ebook



# Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici

**IV Edizione**

S. Brückner  
G. Allegra  
M. Pegoraro  
L. Di Landro  
S. Paoletti  
I. Donati  
F. P. La Mantia  
R. Scaffaro  
M. Malinconico  
P. Cerruti  
G. Filippone  
G. Santagata





## Accedi ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

un libro che **non pesa**  
e si **adatta** alle dimensioni  
del **tuoi lettore!**

▼  
COLLEGATI AL SITO  
**EDISES.IT**

▼  
ACCEDI AL  
**MATERIALE DIDATTICO**

▼  
SEGU LE  
**ISTRUZIONI**

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it**  
e accedere ai contenuti digitali.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie

Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.  
L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per 18 mesi.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edises.it** e segui queste semplici istruzioni

▼  
Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

▼  
Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito **edises.it**
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*





I contenuti digitali sono accessibili dalla propria **area riservata** secondo la procedura indicata nel frontespizio.

Dalla sezione **materiali e servizi** della tua area riservata potrai accedere all'**Ebook**, ovvero la versione digitale del testo in formato epub, standard dinamico che organizza il flusso di testo in base al dispositivo sul quale viene visualizzato. Fruibile mediante l'applicazione gratuita BookShelf, consente una visualizzazione ottimale su lettori e-reader, tablet, smartphone, iphone, desktop, Android, Apple e Kindle Fire.

L'accesso ai contenuti digitali sarà consentito per **18 mesi**.

Sergio BRÜCKNER, Giuseppe ALLEGRA, Mario PEGORARO,  
Luca Di LANDRO, Sergio PAOLETTI, Ivan DONATI, Francesco Paolo LA MANTIA,  
Roberto SCAFFARO, Mario MALINCONICO, Pierfrancesco CERRUTI,  
Giovanni FILIPPONE, Gabriella SANTAGATA

# Scienza e tecnologia dei materiali polimerici

*Quarta Edizione*



Sergio BRÜCKNER, Giuseppe ALLEGRA, Mario PEGORARO, Luca Di LANDRO,  
Sergio PAOLETTI, Ivan DONATI, Francesco Paolo LA MANTIA, Roberto SCAFFARO,  
Mario MALINCONICO, Pierfrancesco CERRUTI, Giovanni FILIPPONE, Gabriella SANTAGATA  
*Scienza e tecnologia dei materiali polimerici – IV ed.*  
Copyright © 2001, 2007, 2016, 2023, EdiSES Edizioni s.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0  
2027 2026 2025 2024 2023

*Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata*

*A norma di legge è vietata la riproduzione, anche parziale, del presente volume di parte di esso con qualsiasi mezzo.*

L'Editore

*L'Editore ha effettuato quanto in suo potere per richiedere il permesso di riproduzione del materiale di cui non è titolare del copyright e resta comunque a disposizione di tutti gli aventi diritto.*

*Fotocomposizione*

Fotocomposizione TPM S.a.s. – Città di Castello (PG)

*Stampa presso*

Vulcanica S.r.l - Nola (NA)

*per conto della*

EdiSES Edizioni s.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

**www.edises.it**

**assistenza.edises.it**

ISBN 978 88 3623 1461

# Prefazione

Il libro è nato con l'intento di fornire uno strumento per raccogliere e integrare nozioni di base relative sia alla scienza dei polimeri che alle applicazioni che di tali materiali vengono comunemente fatte. Il titolo esprime compiutamente questo disegno e ricalca anche il nome di un corso universitario rivolto principalmente ad allievi ingegneri impegnati in percorsi di formazione centrati sui materiali. Essi sono infatti i principali utenti di questo testo e sulle loro caratteristiche, note agli autori per una ormai lunga esperienza didattica, il libro è stato improntato.

L'argomento generale viene presentato in dodici capitoli alcuni dei quali corredati di appendici che, pur non essendo essenziali per la comprensione dell'argomento generale, possono rappresentare un utile approfondimento dello stesso. Lo schema è il seguente:

- i) Nel primo capitolo si dà semplicemente una panoramica generale sulle caratteristiche che rendono i materiali polimerici diversi dai materiali più tradizionali e, per molti versi, unici.
- ii) Il secondo capitolo descrive i principali metodi di preparazione dei polimeri, con particolare riferimento al controllo del peso molecolare. È il capitolo più "chimico" del libro, ma si è comunque cercato di renderlo accessibile anche a studenti che hanno alle spalle poca chimica.
- iii) Il terzo capitolo riguarda la caratterizzazione della macromolecola isolata. Esso descrive quindici vari tipi di indagine fatti su soluzioni diluite. Viene introdotto il concetto di "gomito statistico" e quello di temperatura  $\Theta$ .
- iv) Nel quarto capitolo si descrive il comportamento dei polimeri "in massa". Vengono descritti lo stato cristallino e quello amorfico, viene introdotto il concetto di transizione vettosa. Alla fine del capitolo si fa un breve accenno alla teoria della elasticità della gomma.
- v) Il quinto capitolo è dedicato a stabilire relazioni tra struttura molecolare e proprietà macroscopiche dei materiali polimerici. Non esaurisce ovviamente l'argomento ma fornisce alcuni esempi particolarmente importanti in ordine alle proprietà chimiche, termiche, ottiche ed elettriche dei polimeri.
- vi) Nel sesto capitolo si affronta il comportamento viscoelastico dei polimeri, si introducono le equazioni costitutive, il principio di sovrapposizione e l'equivalenza tempo-temperatura. Si conclude con un accenno ai modelli continui ed agli spettri.
- vii) Il settimo capitolo è dedicato alle proprietà meccaniche e meccanico-dinamiche in relazione ai processi molecolari sottesi. Viene affrontato il problema del cedimento dei materiali e della meccanica della frattura.
- viii) L'ottavo capitolo descrive brevemente i vari metodi di lavorazione dei materiali polimerici. L'argomento è preceduto da una descrizione del comportamento dei fusi polimerici (viscosità, fenomeni elastici nel fuso).
- ix) Il capitolo nono introduce i principali modelli reologici e le corrispondenti equazioni costitutive, che descrivono il comportamento dei fusi polimerici. Vengono presentati i principi delle tecniche di caratterizzazione reologica e gli strumenti di misura più comunemente impiegati.
- x) Il capitolo decimo è dedicato alla trattazione di polimeri particolari (i polimeri conduttori di elettricità) e ad usi particolari di polimeri comuni (usì farmaceutici e biomedici). Lo scopo è quello di mostrare esempi di applicazioni specialistiche dei materiali polimerici.
- xi) Nell'undicesimo capitolo sono descritte metodologie e problemi coinvolti nel riciclo delle materie plastiche, un argomento che, con il passare del tempo, acquista una importanza

#### IV *Prefazione*

sempre maggiore e richiede sempre maggiori conoscenze con conseguenti sforzi da indirizzare verso la ricerca.

- xii) L'obiettivo generale del capitolo dodicesimo è quello di presentare le varie categorie di polimeri biodegradabili e di classificarli sulla base delle loro proprietà a confronto con i polimeri petrolchimici. Sarà definito il concetto di biodegradazione e descritte le varie norme correlate. Saranno quindi forniti i principali criteri per valutare la sostenibilità ambientale dei polimeri biodegradabili.
- xiii) L'appendice al capitolo 4 tratta del polimorfismo nel polipropilene isotattico. È un esempio di studio strutturale su una proprietà peculiare di questo polimero che è tra quelli più utilizzati nella produzione di manufatti. L'argomento è inoltre riconducibile in modo significativo al lavoro di Paolo Corradini e collaboratori così come, in generale, al contributo della scuola italiana che ha dato risultati importanti in questo campo.
- xiv) L'appendice al Cap. 9 richiama le principali notazioni e relazioni tensoriali utili per la descrizione dei modelli viscoelastici e sottolinea alcune considerazioni relative alla oggettività e generalizzabilità dei modelli presentati rispetto ai sistemi di coordinate di riferimento scelti. Inoltre riporta due esempi applicativi dell'eq. di CEF in specifiche situazioni di flusso.
- xv) L'appendice al capitolo 12 presenta degli studi riguardanti l'impiego di polimeri biodegradabili in applicazioni tecnologiche rilevanti. In particolare, l'appendice n. 1 descrive l'impiego di polimeri biodegradabili termoplastici nell'imballaggio alimentare per prodotti ortofrutticoli di IV gamma (pesche e pomodori), mentre l'appendice n. 2 descrive l'uso di polimeri idrosolubili nella pacciamatura dei suoli agricoli, allo scopo di contrastare lo sviluppo delle piante infestanti.

In ogni capitolo si è cercato di non disgiungere mai gli aspetti applicativi da quelli di base. L'obiettivo era il raggiungimento di un giusto equilibrio tra questi due aspetti nell'interesse di una maggiore e più corretta diffusione della conoscenza dei polimeri. Si è tenuto presente infatti che questo corso è rivolto a persone che, sul lavoro, si troveranno di continuo ad affrontare problemi pratici relativi alla lavorazione ed al comportamento dei materiali polimerici.

Sergio BRÜCKNER  
Università di Udine  
Maggio, 2023

Sergio Brückner	segio.bruckner@libero.it
Giuseppe Allegra	
Mario Pegoraro	
Luca Di Landro	luca.dilandro@polimi.it
Sergio Paoletti	paolesse@units.it
Ivan Donati	idonati@units.it
Francesco Paolo La Mantia	francescopaolo.lamantia@unipa.it
Roberto Scaffaro	roberto.scaffaro@unipa.it
Mario Malinconico	
Pierfrancesco Cerruti	cerruti@ipcb.cnr.it
Giovanni Filippone	gfilippo@unima.it
Gabriella Santagata	gabriella.santagata@ipcb.cnr.it

# Indice generale

1.	Notizie generali sui sistemi polimerici (S. BRÜCKNER) .....	1
1.1	I polimeri come materiali .....	2
1.2	Concetto di macromolecola, peso molecolare .....	3
1.3	Caratteristiche strutturali dei polimeri .....	4
1.4	Classificazione dei polimeri .....	5
1.5	Relazioni struttura-proprietà (cenni) .....	9
1.5.1	Il peso molecolare .....	9
1.5.2	Linearità, ramificazioni, reticolati .....	11
1.5.3	Coesione molecolare, polarità e cristallinità .....	11
2.	Sintesi di macromolecole (S. BRÜCKNER) .....	13
2.1	Condizioni per la sintesi di macromolecole .....	14
2.2	Polimerizzazione a stadi .....	15
2.2.1	Principio di funzionalità .....	16
2.2.2	Cinetica delle policondensazioni .....	18
2.2.3	Peso molecolare medio nelle policondensazioni lineari .....	20
2.2.4	Distribuzione dei pesi molecolari .....	21
2.2.5	Pesi molecolari medi .....	23
2.2.6	Polidispersità di un campione polimerico .....	24
2.2.7	Medie calcolate sulla distribuzione di Schultz-Flory .....	25
2.2.8	Considerazioni sul punto di gelificazione .....	26
2.3	Esempi di policondensazione a stadi .....	27
2.3.1	Chimica dei fenoplasti .....	27
2.3.2	Preparazione del nylon 6,6 (poliammidi) .....	29
2.3.3	Preparazione del polietilentereftalato (PET, poliestere) .....	30
2.4	Poliaddizioni (meccanismo a catena) .....	30
2.4.1	Poliaddizioni radicaliche .....	32
2.4.2	Cinetica della poliaddizione radicalica .....	34
2.4.3	Distribuzione dei pesi molecolari e grado di polimerizzazione medio .....	37
2.4.4	Considerazioni di equilibrio nelle poliaddizioni radicaliche .....	40
2.5	Poliaddizioni di interesse industriale .....	41
2.5.1	Polimerizzazioni in fase omogenea .....	41
2.5.2	Polimerizzazioni in fase eterogenea .....	43
2.6	Polimerizzazioni ioniche .....	47
2.6.1	Polimerizzazione anionica .....	48
2.6.2	Polimerizzazione cationica .....	50
2.6.3	Polimerizzazioni ioniche di composti ciclici (cenni) .....	51
2.7	Copolimerizzazione .....	52
2.7.1	L'equazione di copolimerizzazione .....	53
2.7.2	Lo schema $Q_e$ .....	55
2.7.3	Copolimeri a struttura particolare .....	56
2.8	Polimerizzazioni stereoregolari (cenni) .....	57
2.8.1	Catalisi stereospecifica .....	59

## VI *Indice generale*

3.	La caratterizzazione dei polimeri (G. ALLEGRA) .....	62
3.1	Introduzione.....	63
3.2	Le proprietà statistiche dei polimeri in soluzione .....	63
3.2.1	Il segmento statistico .....	63
3.2.2	Solventi ideali, solventi buoni e cattivi .....	64
3.2.3	Le leggi di scala delle macromolecole nei vari solventi .....	65
3.2.4	La soluzione ideale .....	65
3.2.5	Il raggio di girazione .....	70
3.2.6	La soluzione in buon solvente .....	70
3.2.7	Lo stato di cattivo solvente .....	71
3.3	La termodinamica delle soluzioni di polimeri.....	72
3.3.1	L'entropia di mescolamento.....	72
3.3.2	Le proprietà colligative .....	74
3.3.3	Modelli diversi di soluzioni .....	77
3.3.4	Le soluzioni di polimeri: la teoria di Flory-Huggins.....	77
3.4	La diffusione della luce, o "light scattering" .....	84
3.5	La viscosità di soluzioni macromolecolari .....	91
3.6	La distribuzione delle masse molari; il frazionamento .....	94
4.	Stato solido nei polimeri (S. BRÜCKNER) .....	99
4.1	Polimeri cristallini .....	100
4.1.1	Morfologia dei cristalli polimerici .....	102
4.1.2	Meccanismi molecolari di cristallizzazione (cenni) .....	104
4.1.3	Diffrazione di raggi X .....	106
4.1.4	Determinazione del grado di cristallinità .....	109
4.2	Cambiamenti di stato nei polimeri .....	110
4.2.1	Transizioni da una forma cristallina ad un'altra.....	111
4.2.2	Transizioni da cristallo a cristallo plastico .....	111
4.2.3	Transizioni da cristallo (o vetro) a cristallo-liquido.....	111
4.2.4	Fusione .....	112
4.3	Polimeri amorfi .....	115
4.3.1	La transizione vetrosa .....	117
4.3.2	Il volume libero e l'equivalenza tempo-temperatura .....	119
4.3.3.	Volume libero ed effetto plastificante .....	121
4.3.4	Determinazione della $T_g$ .....	122
4.4	Elastomeri. Cenni alla teoria dell'elasticità della gomma .....	123
4.4.4	Confronto con i dati sperimentali .....	126
4.4.5	Preparazione di elastomeri .....	126
5.	Relazioni struttura-proprietà (S. BRÜCKNER) .....	129
5.1	Reattività chimica .....	130
5.2	Solubilità .....	131
5.2.1	Parametri di solubilità .....	133
5.3.	Diffusione e permeabilità .....	135
5.4	Proprietà elettriche .....	138
5.4.1	Resistività .....	138
5.4.2	Rigidità dielettrica .....	139

5.4.3	Costante dielettrica.....	139
5.4.4	Fattore di dissipazione.....	140
5.5	Proprietà ottiche .....	141
5.5.1	Propagazione della luce nella materia .....	142
5.5.2	Figure di estinzione in sferuliti polimerici.....	144
5.5.3	Trasparenza, lucentezza.....	146
5.5.4	Effetti della microstruttura dei materiali polimerici .....	150
5.6	Le proprietà termiche fondamentali .....	151
5.6.1	Conducibilità termica.....	151
5.6.2	Calore specifico.....	153
5.6.3	Coefficiente di dilatazione termica.....	154
5.6.4	Alcuni metodi di misura.....	155
5.6.5	Degradazione termica .....	155
5.6.6	Invecchiamento fisico.....	161
5.6	Infiammabilità .....	161
5.7.1	Pirolisi.....	162
5.7.2	Ritardanti di fiamma.....	163
5.7.3	Ritardanti di formazione di fumi.....	165
6.	Proprietà viscoelastiche dei polimeri (M. PEGORARO) .....	166
6.1	Viscoelasticità.....	167
6.2	Equazioni costitutive .....	169
6.2.1	Cedevolezza.....	169
6.2.2	Moduli viscoelastici di rilassamento .....	170
6.2.3	Proprietà meccanico dinamiche .....	172
6.2.4	Misure meccanico dinamiche e studio della struttura dei polimeri e delle transizioni.....	174
6.2.5	Principio di sovrapposizione di Boltzman.....	175
6.3	Principio di equivalenza tempo-temperatura.....	177
6.4	La curva maestra.....	179
6.5	Modelli viscoelastici.....	180
6.5.1	Modelli continui: gli spettri.....	184
7.	Proprietà meccaniche (M. PEGORARO) .....	187
7.1	Processi molecolari.....	188
7.2	Curve sforzo deformazione.....	190
7.3	Tenacità.....	192
7.4	Snervamento e architettura molecolare .....	193
7.4.1	Modello di Eyring .....	193
7.5	Lo snervamento in presenza di sollecitazioni multiassiali. Criteri di cedimento per snervamento .....	196
7.6	Microcavitàzione (o crazing) .....	197
7.7	Criteri di cedimento per microcavitàzione .....	199
7.8	Meccanica della frattura .....	201
7.8.1	Principi meccanici della rottura fragile dei materiali polimerici .....	202
7.8.2	Sforzo piano e deformazione piana.....	204
7.8.3	Misura di $K_{IC}$ .....	206

## **VIII    *Indice generale***

7.9	Proprietà meccaniche delle fibre .....	207
<b>8.</b>	<b>Le tecnologie di trasformazione dei materiali polimerici</b>	
	(M. PEGORARO, L. DI LANDRO) .....	211
8.1	Viscosità.....	212
8.1.1	Dipendenza della viscosità dalla velocità di deformazione $\dot{\gamma}$ .....	214
8.1.2	Dipendenza della viscosità dalla massa molecolare M .....	215
8.1.3	Dipendenza della viscosità $\eta_0$ dalla temperatura e dalla pressione .....	216
8.1.4	Fenomeni di elasticità nel fuso .....	217
8.1.5	Equazioni costitutive dei fusi polimerici viscoelastici.....	218
8.1.6	Il numero di Deborah .....	219
8.2	Principi di funzionamento delle macchine di trasformazione dei materiali polimerici....	219
8.3	Operazioni tecnologiche .....	224
8.3.1	Stampaggio per colata .....	224
8.3.2	Estrusione.....	225
8.3.3	Applicazioni dell'estrusione.....	227
8.3.4	Stampaggio per compressione semplice .....	233
8.3.5	Stampaggio a iniezione .....	235
8.3.6	La calandratura.....	242
8.3.7	Termoformatura .....	245
8.3.8	Lo stampaggio per soffiatura (blow molding) .....	248
8.3.9	Lo stampaggio rotazionale .....	250
8.3.10	Le tecnologie additive, la stampa 3D.....	251
<b>9.</b>	<b>Caratterizzazione reologica dei liquidi polimerici</b>	
	(M. PEGORARO, L. DI LANDRO) .....	255
9.1	Introduzione.....	256
9.2	Fluidi newtoniani .....	258
9.2.1	Equazione costitutiva .....	258
9.3	Fusi polimerici - Principali differenze con i fluidi newtoniani.....	258
9.3.1	Deformazioni elastiche e rilassamenti.....	258
9.3.2	Viscosità e velocità di deformazione di scorrimento $dy/dt$ .....	260
9.3.3	Differenze degli sforzi normali nei flussi di taglio (shear flows) .....	260
9.4	Modelli dei fluidi polimerici e loro equazioni costitutive .....	263
9.4.1	Fluidi newtoniani generalizzati.....	263
9.4.2	Fluidi viscoelastici generali lineari [2a] .....	264
9.4.3	Modelli corotazionali.....	270
9.4.3.1	Modello corotazionale di Jeffreys .....	272
9.4.3.2	Modello ZFD .....	274
9.4.3.3	Modello di Goddard-Miller .....	275
9.4.4	Modelli corotazionali non lineari .....	276
9.4.4.1	Modello di Oldroyd .....	276
9.4.4.2	Equazione reologica di stato ad oggi più generale: espansione degli integrali corotazionali di memoria.....	277
9.4.4.3	Sviluppo in serie dell'integrale di memoria corotazionale per un moto lento e "ritardato" .....	278
9.4.4.4	Equazione di CEF (Criminale, Ericksen, Filbey) .....	279

9.4.5	Osservazioni sui modelli codeformazionali .....	279
9.4.6	Modelli chimico-fisici dei fluidi polimerici .....	280
9.5	Principi dei comuni tipi di reometri .....	280
9.5.1	Reometro capillare .....	280
9.5.1.1	Viscosimetria di flusso capillare .....	282
9.5.1.2	Correzione di Rabinowitsch per fluidi che seguono la legge di potenza .....	283
9.5.1.3	Correzione per gli effetti di ingresso e uscita dal capillare .....	283
9.5.2	Melt flow index o indice di fluidità o grado (Norme ISO 1133, ASTM D 1238) .....	287
9.5.3	Cono-piatto .....	288
9.5.4	Reometri a cilindri coassiali (Couette, Searle) .....	293
9.5.5	Viscosimetro Brookfield .....	296
9.5.6	Reometro estensionale .....	297
10.	Polimeri per usi speciali (S. BRÜCKNER, S. PAOLETTI, I. DONATI) .....	306
10.1	Polimeri conduttori .....	307
10.1.1	I polimeri .....	308
10.1.2	Proprietà elettroniche dei polimeri coniugati .....	308
10.1.3	Portatori di carica .....	310
10.1.4	Conducibilità elettrica .....	311
10.1.5	Conducibilità bassa e media .....	312
10.1.6	Conducibilità alta .....	314
10.1.7	Drogaggio .....	314
10.2	Polimeri per applicazioni biomediche e farmaceutiche .....	315
10.2.1	Polimeri per applicazioni biomediche .....	315
10.2.1.1	Biomateriali polimerici .....	316
10.2.1.2	Polimeri per applicazioni cardiovascolari .....	323
10.2.1.3	Impianti dentali .....	323
10.2.1.4	Adesivi e sigillanti .....	324
10.2.1.5	Applicazioni oftalmiche .....	325
10.2.1.6	Applicazioni ortopediche .....	326
10.2.1.7	Suture .....	327
10.2.1.8	Biomateriali per il trattamento delle bruciature .....	328
10.2.2	Polimeri per applicazioni farmaceutiche .....	329
11.	Riciclo di materie plastiche (F.P. LA MANTIA, R. SCAFFARO) .....	332
11.1	Introduzione .....	333
11.2	Disponibilità di materie plastiche .....	333
11.3	Classificazione del riciclo di materie plastiche .....	334
11.4	Problemi principali nel riciclo di materie plastiche .....	334
11.5	Degradazione .....	335
11.6	Influenza della struttura e della morfologia sul comportamento dei polimeri .....	337
11.6.1	Peso molecolare .....	337
11.6.2	Ramificazioni .....	338
11.7	Miscele polimeriche .....	339
11.8	Stabilizzazione e compatibilizzazione .....	341

## X *Indice generale*

11.8.1	Stabilizzazione.....	341
11.8.2	Compatibilizzazione .....	342
11.8.3	Compatibilizzazione fisica.....	343
11.8.4	Compatibilizzazione chimica .....	344
11.8.5	Miscelazione reattiva.....	345
11.9	Riempitivi e modificanti.....	346
11.10	Generalità sulle apparecchiature per il riciclo delle materie plastiche .....	346
11.10.1	Macchine per il recupero di scarti di plastiche omogenee.....	346
11.10.2	Macchine per il recupero di scarti polimerici eterogenei .....	347
11.10.3	Alcune applicazioni particolari.....	348
 12. Polimeri biodegradabili		
(M. MALINCONICO, P.F. CERRUTI, G. FILIPPONE, G. SANTAGATA) .....		349
12.1	Introduzione.....	350
12.2	Biopolimeri biodegradabili .....	352
12.2.1	Biopolimeri naturali direttamente estratti da biomasse.....	352
12.2.1.1	I polisaccaridi .....	352
12.2.1.2	Le proteine.....	357
12.2.1.3	Biopolimeri naturali di origine batterica: poliidrossialcanoati (PHA).....	358
12.2.2	Biopolimeri sintetici .....	360
12.2.2.1	Polimeri da monomeri biologici .....	360
12.2.2.2	Polimeri biodegradabili da fonti petrolifere.....	362
12.3	Settori di utilizzo dei biopolimeri: vantaggi e problematiche .....	363
12.3.1	Packaging alimentare .....	365
12.3.2	Settore biomedicale .....	365
12.3.3	Settore dell'agricoltura.....	366
12.3.4	Altre applicazioni .....	366
12.4	Biocompositi.....	366
12.4.1	Tipi di polimeri impiegati come matrice .....	368
12.4.2	Tipi di fibre e particelle.....	368
12.4.2.1	Filler vegetali .....	369
12.4.2.2	Filler di origine animale .....	370
12.5	I polimeri bioframmentabili di origine petrolchimica (oxodegradabili) .....	371
12.6	Biodegradabilità e compostabilità delle bioplastiche .....	372
12.6.1	La biodegradabilità.....	372
12.6.1.1	Il meccanismo della biodegradazione.....	372
12.6.1.2	Parametri che influenzano la biodegradazione.....	374
12.6.2	La compostabilità.....	376
12.6.2.1	Gli imballaggi compostabili.....	378
12.7	Sostenibilità ambientale delle bioplastiche .....	379
 APPENDICE al Capitolo 4.....		385
A.1.	Il polipropilene.....	386
A.2.	Il polipropilene isotattico.....	386
A.2.1.	La catena isolata .....	386
A.2.1.1.	Energia interna di una catena di PP isotattico per differenti conformazioni elicoidali ( $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_1, \sigma_2, \dots$ ) .....	388

A.2.2.	Le strutture cristalline del PP isotattico .....	388
A.2.2.1.	$\alpha$ -iPP .....	389
A.2.2.2.	$\gamma$ -iPP .....	390
A.2.2.3.	$\beta$ -iPP .....	392
A.2.2.4.	La fase mesomorfa .....	393
 APPENDICE al Capitolo 9.....		396
A.1	Richiamo ai tensori per lo studio del gradiente di velocità e degli sforzi connessi.....	397
A.2	Oggettività dei modelli viscoelasticici lineari.....	401
A.2.1	Applicazione dell'equazione CEF a un flusso stazionario di taglio semplice per un fluido incomprensibile .....	402
A.2.2	Equazione CEF applicata a un flusso stazionario pienamente sviluppato, in un tubo cilindrico.....	404
 APPENDICE al Capitolo 12.....		407
A.1.	Film di PLA nell'imballaggio della IV Gamma .....	408
A.1.1.	Le bioplastiche nella IV Gamma .....	408
A.1.1.1.	Imballaggio biodegradabile in PLA per aumentare la shelf life, la qualità e la sicurezza di prodotti ortofrutticoli freschi: le pesche .....	408
A.1.1.2.	Imballaggio biodegradabile in PLA in grado di aumentare la shelf life, la qualità e la sicurezza di prodotti ortofrutticoli freschi: i pomodorini ciliegino .....	410
A.2.	La pacciamatura spray biodegradabile .....	412
 Indice analitico .....		421



# Notizie generali sui sistemi polimerici

## C A P I T O L O

### 1

1.1	I polimeri come materiali	2
1.2	Concetto di macromolecola, peso molecolare	3
1.3	Caratteristiche strutturali dei polimeri	4
1.4	Classificazione dei polimeri	5
1.5	Relazioni struttura-proprietà (cenni)	9
1.5.1	<i>Il peso molecolare</i>	9
1.5.2	<i>Linearità, ramificazioni, reticoli</i>	11
1.5.3	<i>Coesione molecolare, polarità e cristallinità</i>	11

## 1.1 I polimeri come materiali

Il grande interesse che si è sviluppato verso lo studio dei *polimeri* nasce dalle loro qualità come *materiali*. Dal punto di vista chimico infatti i polimeri o, come si diceva nel XIX secolo, i *colloid*i, si presentavano come sostanze difficili da maneggiare in quanto poco solubili, difficilmente purificabili e con effetti inspiegabili e scarsamente riproducibili quando si voleva studiarli con i metodi allora noti, ad esempio per determinarne il peso molecolare. Come materiali, e quindi da un punto di vista ingegneristico, si rivelarono invece dotati di molti pregi.

Nel campo delle sostanze sintetiche la *celluloide* (1868, J.W. Hyatt) e la *bakelite* (1905, L.H. Baekeland) sono state molto apprezzate per la loro leggerezza accompagnata da qualità meccaniche di tutto rispetto quali una buona resistenza meccanica e un'alta resilienza. Un'altra caratteristica molto interessante era la *plasticità*, ossia la facilità con cui questi materiali potevano essere lavorati e sagomati nelle forme più svariate, che poi mantenevano per un tempo indefinito. Queste sostanze poi erano, in generale, dotate di una notevole *tenacità*, tanto che, per la prima volta, vennero prodotti materiali in grado di sostituire, per certe applicazioni, i metalli, molto più pesanti. Questi pregi hanno indotto, prima lentamente e poi, a partire dagli anni trenta del XX secolo, con sempre crescente intensità, alla ricerca di nuovi polimeri ed allo sviluppo di quella *scienza dei polimeri* che attualmente rappresenta uno dei campi più attivi di ricerca di base ed applicata. Ci si rese conto infatti che, nel campo dei polimeri, le caratteristiche macroscopiche del materiale polimerico erano fortemente dipendenti dalla natura chimica e dai trattamenti fisici e chimici, a partire dai metodi di sintesi, cui il polimero era stato sottoposto e dalla presenza, nel materiale, di opportuni additivi. L'attività di ricerca quindi spazia dalla sintesi di nuovi polimeri, all'"assemblaggio" di particolari tipi di copolimeri alla progettazione di materiali costituiti da opportune "mescolanze" di materiali organici e inorganici diversi, i così detti *compositi*, che realizzano combinazioni costo-prestazioni sempre più favorevoli. Tanto per citare una delle tappe fondamentali di questa ricerca ricordiamo che nel 1939 venne scoperto il nylon 6,6, che era in grado di formare fibre simili a quelle naturali della lana e della seta. Un'altra tappa molto importante è quella della scoperta (1952) del polipropilene isotattico dovuta a Giulio Natta.

Attualmente la dizione "plastica" è entrata ormai nell'uso comune per indicare materiali, derivati generalmente dalla lavorazione del petrolio e quindi organici, che mostrano notevole facilità ad essere modellati ed a conservare la forma loro impartita sotto opportune condizioni di lavorazione. Essi sono costituiti da aggregati di molecole molto grandi, dette *macromolecole*, di forma assimilabile ad un lungo filo di dimensioni longitudinali che possono essere di migliaia di Ångström ( $1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ) e di sezione di qualche  $\text{\AA}^2$ , le quali sono fortemente compenetrate le une con le altre mostrando, di conseguenza, forti limitazioni della mobilità, soprattutto per quanto riguarda i moti di traslazione dei baricentri molecolari. Si immagini, come esempio estremamente grossolano, un ammasso di cordami. L'effetto principale che determina il comportamento di questo sistema sotto una sollecitazione esterna è costituito dagli *aggrovigliamenti* che legano le corde tra di loro e impediscono che la massa segua, senza opporre resistenza, le deformazioni imposte. In Fig. 1.1 diamo una rappresentazione schematica di un legame temporaneo (in inglese *entanglement*) che nasce dall'aggrovigliamento di due macromolecole a catena lineare.

Questo tipo di legame non ha nulla a che vedere con i legami chimici covalenti, che sono da considerare,

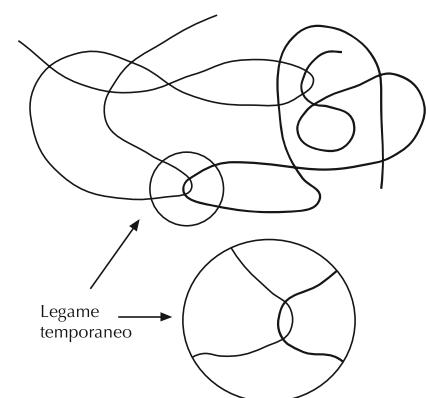


FIGURA 1.1

entro certi limiti, permanenti; esso invece è di tipo fisico ed è caratterizzato dal fatto che può sciogliersi e riformarsi da un'altra parte mantenendo costante il suo effetto solo da un punto di vista statistico.

Ovviamente l'esempio delle corde è estremamente grossolano e una delle caratteristiche fondamentali che non vengono tenute in considerazione è costituita dal moto termico degli atomi che fanno parte delle macromolecole, che conferisce al sistema una configurazione molto meno statica di quanto suggerito dalla immagine di un mucchio di corde. Un innalzamento della temperatura infatti riduce, tramite l'accentuato moto termico, il potere inibitore dei legami temporanei tra le macromolecole e quindi il materiale acquista la fluidità necessaria per consentire la lavorazione, ossia la deformazione imposta da un qualunque processo di sagomatura, mentre un successivo abbassamento termico *congela* lo stato raggiunto ed il materiale mantiene la forma voluta per un tempo indefinito.

A seconda del modo in cui gli atomi che generalmente costituiscono queste macromolecole, ossia il carbonio, l'idrogeno e, talvolta, l'ossigeno e l'azoto, si uniscono tra loro mediante legami covalenti, si hanno le diverse configurazioni e proprietà delle varie materie plastiche commerciali quali il polietilene (PE), utilizzato ad esempio per contenitori di liquidi, il polivinilcloruro (PVC), utilizzato per la produzione di grondaie, tapparelle, ecc..., il polistirene (PS), utilizzato per imballaggi, il polipropilene (PP), utilizzato per produrre articoli casalinghi, valige ecc... e tante altre. Questi pochi esempi introducono una distinzione molto importante e cioè l'esistenza di proprietà generali tipiche di tutte le materie plastiche in quanto dovute al loro carattere di aggregati macromolecolari e l'esistenza di proprietà specifiche dovute al tipo di atomi ed alle loro connessioni che danno origine alle macromolecole stesse.

Le ottime qualità possedute dalle materie plastiche non sono però prive di aspetti negativi. Il principale è costituito dal fatto che esse sono attualmente di difficile recupero una volta esaurito il compito per cui sono state prodotte. Questo, associato al massiccio impiego che esse trovano in tutte le attività umane – si parla di una produzione superiore ai 100 milioni di tonnellate all'anno –, porta ad un loro accumulo nell'ambiente che non è certamente esagerato definire *inquinamento* (non tossico ma di natura ambientale). Siamo attualmente di fronte a grossi problemi di smaltimento dei materiali fuori uso. Le vie possibili sono: il riutilizzo, la degradazione (in particolare biodegradazione) o l'incenerimento. I polimeri sintetici non sono facilmente riutilizzabili e, nonostante le ricerche eseguite, non si è ancora in grado di produrre una plastica economica e veramente biodegradabile la quale risponda, contemporaneamente, a requisiti di resistenza e che possa essere facilmente lavorata come quelle che esistono attualmente in commercio. Attualmente la soluzione ottimale contro l'inquinamento sta nell'uso del materiale plastico come combustibile, in quanto, se bruciato in forni ad alta temperatura, come quelli dei cementifici ad esempio, esso non produce agenti inquinanti e restituisce buona parte del valore energetico speso nella sua produzione.

## 1.2 Concetto di macromolecola, peso molecolare

La comprensione del concetto di macromolecola come costituente dei materiali plastici negli anni venti è stata di fondamentale importanza. Essa dette una base razionale all'insieme di dati sperimentali accumulati nel corso degli anni precedenti e costituì quindi la premessa necessaria per la ricerca e la produzione di nuovi materiali. Poiché le prime plastiche note erano tutte incapaci di assumere lo stato cristallino si sospettò che le loro proprietà particolari, ossia la lavorabilità, una certa elasticità, il carattere molto viscoso delle loro soluzioni ecc..., fossero spiegabili con un modello che postulasse una aggregazione fisica tra molecole di dimensioni normali. A designare questo stato particolare si utilizzò il termine *colloide*. Questo modello contrastava però con

#### 4 Cap. 1 – NOTIZIE GENERALI SUI SISTEMI POLIMERICI

i risultati di Raoult e Van't Hoff che determinarono pesi molecolari dell'ordine di  $10^4$  per alcuni campioni di gomma naturale e di amido. Inizialmente i dati di peso molecolare erano guardati con diffidenza in quanto misure eseguite sulla stessa sostanza “colloidale”, ottenuta con diversi metodi di preparazione, potevano dare risultati molto diversi e questo, in un'epoca in cui il peso molecolare era considerato una caratteristica rigorosamente fissa delle varie sostanze chimiche, lasciava alquanto perplessi. Fu Staudinger nel 1920 che propose il modello di *molecola a catena* per il polistirene, la gomma naturale ed altri polimeri. Secondo questo modello strutturale una unità chimica relativamente semplice – costituita cioè da pochi atomi – si lega covalentemente con un'altra del tutto simile e questa con una successiva in una sequenza a catena più o meno lunga. Ad esempio nel caso del polistirene, ottenuto dalla polimerizzazione dello stirene,



l'unità chimica che si ripete lungo la catena è indicata con  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  dove n può avere un valore variabile ma comunque alto.



Staudinger non era certo circa la natura delle unità chimiche che si trovavano alle due estremità della catena. Egli riteneva che non fosse necessario saturare le valenze sui terminali e quindi suggerì che non ci fossero dei gruppi finali diversi da quelli intermedi. C'è da notare in ogni caso che la caratterizzazione sperimentale dei gruppi terminali di una macromolecola è un problema analitico che richiede tecniche estremamente sensibili in quanto si può ritenere che questi gruppi rappresentino approssimativamente l'uno per mille, e anche meno, della massa totale del campione polimerico.

Il concetto di macromolecola a catena è anche alla base della teoria sulle polimerizzazioni con meccanismo a catena sviluppata da Flory ed altri e, allo stesso tempo, ne risulta confermato e completato nel senso che i gruppi estremi risultano ora ben definiti.

La policondensazione a stadi, studiata per prima da Carothers, fornisce inoltre la spiegazione della struttura a catena dei poliesteri e delle poliammidi. Da notare infine che l'idea di una macromolecola in cui ci sia una unità strutturale relativamente semplice che si ripete per un gran numero di volte è alla base della dizione *polimero* utilizzata per designare questo tipo di sostanze.

L'analisi delle cinetiche di polimerizzazione, condotta su basi statistiche, ha razionalizzato la grande variabilità di peso molecolare mostrando che, nel caso dei polimeri, esso non assume un valore fisso ma piuttosto si deve parlare di una *distribuzione dei pesi molecolari* caratterizzata, secondo il linguaggio statistico, da un valore medio e da una varianza, grandezze queste che, a loro volta, non sono fisse ma dipendono fortemente dalle condizioni sperimentali in cui è stata condotta la reazione di polimerizzazione.

### 1.3 Caratteristiche strutturali dei polimeri

Abbiamo già visto che la parola polimero serve a designare una macromolecola in cui una unità strutturale relativamente semplice si ripete, legandosi covalentemente con altre uguali, un gran numero di volte (da qui il nome alternativo di unità ripetitiva). L'unità ripetitiva può anche essere un singolo atomo come, ad esempio nello zolfo polimerico  $-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}-$  o  $-(\text{S})_n-$  o più complessa come nel poliacrilattame o nylon 6 che può essere schematizzata nel modo seguente  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$ . In ogni caso essa è costituita da un certo numero di atomi legati tra loro in un modo specifico. Da notare ancora che le dizioni *unità ripetitiva* (o *unità strutturale*) e *monomero* vengono spesso usate come fossero equivalenti. In realtà è bene chiarire che, mentre l'unità ripetitiva viene definita nel polimero già formato semplicemente individuando il motivo strutturale che si ripete per formare l'intera macromolecola, la definizione del monomero è legata alla chimica della

polimerizzazione (o depolimerizzazione) ed identifica la molecola a partire dalla quale si ottiene il polimero o la molecola a cui il polimero può essere degradato. Ad esempio nel polietilene  $-\text{CH}_2\text{--}_n$  l'unità strutturale è  $-\text{CH}_2-$  (ed in questo senso sarebbe più corretto il nome *polimetilene*) mentre il monomero è l'etilene ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) in quanto è da questa molecola che si ottiene il polimero.

La Tab. 1.1 (nella pagina seguente) riporta alcuni polimeri, monomeri e unità strutturali tra i più comuni assieme a qualche accenno agli usi cui il materiale polimerico viene prevalentemente adibito. Da notare che, nella definizione di polimero, il numero di unità strutturali, indicato con  $n$ , è trattato come un parametro variabile. Come vedremo questa è una delle caratteristiche tipiche dei polimeri, che li differenzia profondamente delle sostanze a basso peso molecolare. Il numero di unità strutturali contenute in una macromolecola è il *grado di polimerizzazione* (DP) ed il peso molecolare del polimero è semplicemente il prodotto di DP per il peso molecolare della unità strutturale.

Finora si è dato per scontato che una macromolecola possa essere ottenuta mediante riproduzione di una singola unità strutturale, in tal caso si parla di *omopolimero* e la polimerizzazione si intende eseguita in presenza di monomero puro.

La polimerizzazione eseguita in sistemi contenenti miscele di due o più tipi diversi di monomeri porta ai così detti *copolimeri*, ossia macromolecole in cui unità strutturali diverse si concatenano più o meno a caso. La copolimerizzazione è una delle tecniche più usate per sintetizzare materiali che assommino in sé le caratteristiche positive di due polimeri diversi, altrimenti difficilmente amalgamabili. Va aggiunto però che spesso le caratteristiche di un copolimero binario non sono affatto la media di quelle dei due omopolimeri puri poiché l'intima fusione delle unità strutturali a livello molecolare può comportare sinergie difficilmente prevedibili a priori e generatrici di proprietà del tutto nuove.

La copolimerizzazione casuale (o statistica) non è l'unico modo per ottenere la commistione, a livello molecolare, di unità strutturali diverse ma vi sono tecniche di sintesi che consentono di produrre *copolimeri a blocchi* e *copolimeri innestati*. Anche la struttura macromolecolare rigorosamente a catena o *lineare*, pur essendo di gran lunga la più comune, non è l'unico modo possibile di concatenare tra loro le unità ripetitive ma vi possono essere varianti che danno origine ai *polimeri ramificati* così come possono esserci collegamenti di carattere covalente tra catene diverse a formare i *polimeri reticolati*, in particolare in alcune resine termoindurenti come la bakelite la reticolazione può essere così fitta da far cadere ogni distinzione tra catene principali e catene di collegamento. Altro esempio di polimero reticolato è la gomma vulcanizzata, in cui le macromolecole lineari di 1,4-*cis*-poliisoprene  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{--}_n$  vengono unite tra loro, in posizioni



casuali, da brevi catene costituite da atomi di zolfo. È chiaro che le diverse strutture molecolari implicano proprietà macroscopiche diverse, ad esempio la mobilità molecolare, e quindi la plasticità del materiale, si riduce drammaticamente passando dai polimeri lineari ai polimeri reticolati.

In Fig. 1.2 sono riportati esempi di omopolimeri e copolimeri di varia struttura tra i più utilizzati per le loro proprietà particolari. Nella figura i diversi monomeri vengono schematizzati semplicemente con le lettere A e B ma è chiaro che al loro posto si intendono diverse unità strutturali che possono anche avere una struttura chimica piuttosto complessa.

## 1.4 Classificazione dei polimeri

L'enorme quantità di polimeri attualmente conosciuti richiede, per essere descritta in modo non dispersivo, una qualche forma di sistematizzazione. A complicare ulteriormente le cose però c'è da tenere conto del fatto che i polimeri coprono interessi estremamente differenziati per cui

## 6 Cap. 1 – NOTIZIE GENERALI SUI SISTEMI POLIMERICI

**TABELLA 1.1** – Alcuni dei più comuni polimeri termoplastici

Monomero	Polimero	Impieghi
Etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polietilene $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ <sub>n</sub>	Oggetti sagomati, tubi, film, isolatori elettrici
Propilene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Polipropilene $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ <sub>n</sub>	Usi simili al polietilene, più leggero e rigido
Stirene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Polistirene $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ <sub>n</sub>	Imballaggi, polimerizzato con butadiene dà materiali gommosi
Cloruro di vinile $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	Polivinilcloruro $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-$ <sub>n</sub>	Tubi, impermeabili Finte pelli
Acrilonitrile $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	Poliacrilonitrile $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$ <sub>n</sub>	Fibre tessili
Metil metacrilato $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	Polimetilmetacrilato $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$ <sub>n</sub>	Fogli e lastre trasparenti, tubi
Glicole etilenoico $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Polietilentereftalato $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-$ <sub>n</sub>	Fibre tessili, film sottili, bottiglie
Acido tereftalico $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$		
Esametilendiammina $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$		
Acido sebacico $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$	Nylon 6.10 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ <sub>n</sub>	Fibre tessili, oggetti sagomati
Butadiene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polibutadiene $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ <sub>n</sub>	Da solo o in copolimeri per dare gomme
Cloroprene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$	Policloroprene $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})=\text{C}-\text{CH}_2-$ <sub>n</sub>	Gomme

TABELLA 1.1 – continua

Monomero	Polimero	Impieghi
Glicole $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$		
Diisocianato $\text{OCN}-(\text{R}_y)_y\text{NCO}$	$[\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_y-\text{NH}-\text{CO}]_n$ dove $\text{R}$ è un gruppo aromatico o alifatico	Impieghi molto diversificati
Dialchilsilandiolo $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$	Polidialchilsilossano (silicone) $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	Lubrificanti, materiali idrorepellenti, elastomeri
Triossano $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Poliossimetilene $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Pezzi meccanici
Tetrafluoroetilene $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Politetrafluoroetilene PTFE o Teflon $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-$	Materiali con alta tenacità e resistenti al calore
Acetato di vinile $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO}-\text{CH}_3$	Polivinilacetato $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}_3$	Vernici, pitture, rivestimenti
Alcol vinilico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$	Polivinilalcol $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Film impermeabili, adesivi, fibre

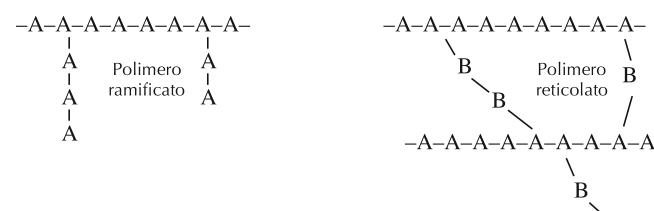
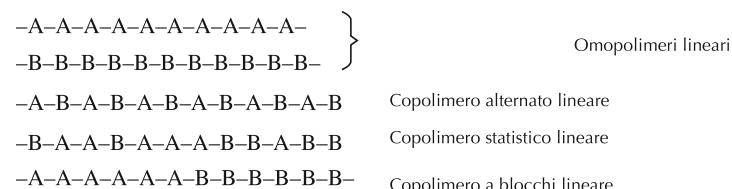
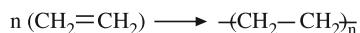


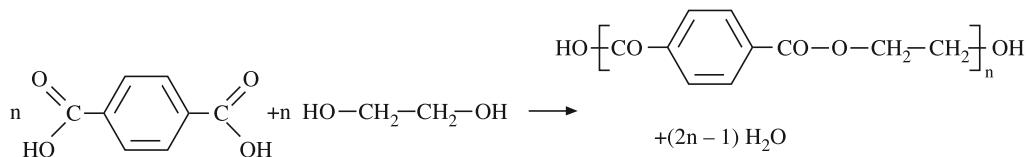
FIGURA 1.2 – Esempi schematici di vari omopolimeri e copolimeri.

## 8 Cap. 1 – NOTIZIE GENERALI SUI SISTEMI POLIMERICI

si va dai chimici, interessati principalmente alla sintesi ed alle proprietà chimiche, ai tecnologi della lavorazione, interessati alle caratteristiche di processabilità, ai fruitori dei materiali, interessati alle caratteristiche meccaniche, di durata, di impermeabilità ecc... È chiaro che, in questa situazione, non ci può essere un unico criterio di classificazione. Per quanto riguarda la sintesi, ad esempio, si usa distinguere i polimeri di *addizione* da quelli di *condensazione*. La distinzione può sembrare formale in quanto i primi sono quei polimeri in cui l'unità strutturale (o un suo multiplo) coincide con il monomero di partenza ed il peso molecolare del polimero è semplicemente la somma dei pesi molecolari dei monomeri presenti in catena, mentre i secondi sono quelli in cui l'unità strutturale ha qualche atomo in meno rispetto al monomero o ai monomeri di partenza in quanto la concatenazione dei monomeri di partenza è una reazione chimica che porta, come inevitabile sottoprodotto, alla formazione di una molecola piccola che viene poi eliminata. In realtà la differenza tra i due metodi di sintesi è molto rilevante e *policondensazione* e *poliaddizione* costituiscono due capitoli ben distinti nella chimica di sintesi dei polimeri. Quale esempio di poliaddizione possiamo prendere la sintesi del polietilene, in cui si vede l'apertura di un doppio legame.



Quale esempio di policondensazione possiamo prendere la sintesi del polietilentereftalato (PET), che è il più comune poliestere, in cui si vede la reazione tra un gruppo carbossilico ed un gruppo alcolico (la reazione qui riportata è più che altro di valore didattico, in realtà la sintesi del polimero parte dal dimetil estere dell'acido tereftalico, vedi nel capitolo secondo la sintesi reale del polimero):



Ulteriori suddivisioni vengono poi adottate in base alle specifiche procedure seguite nella sintesi, ad esempio le poliaddizioni possono essere condotte in massa, in soluzione, in emulsione ecc... ma di questo ci occuperemo più avanti. Per quanto riguarda la classificazione dei polimeri in base alla lavorabilità incontriamo la netta distinzione tra *polimeri termoplastici* e *polimeri termoindurenti*. I primi rispondono ad un aumento di temperatura con una diminuzione di viscosità e quindi con una accresciuta facilità di fluire per riempire lo stampo che impedisce la forma, mentre una diminuzione di temperatura "congela" la situazione molecolare ed il materiale mantiene la sua forma indefinitamente. Da notare anche che, entro certi limiti, il ciclo riscaldamento-flusso-raffreddamento può essere ripetuto più volte in quanto la transizione tra lo stato plastico e quello rigido (vetroso) è di carattere fisico e non chimico e quindi reversibile. I polimeri termoindurenti, più spesso indicati come resine termoindurenti, hanno un comportamento diverso, ossia il riscaldamento produce un indurimento del materiale in quanto l'energia termica favorisce la formazione di legami covalenti tra catena e catena dando origine a polimeri reticolati. La reticolazione blocca irreversibilmente la mobilità molecolare e quindi questi materiali, una volta sagomati, non sono più suscettibili di modifiche e diventano praticamente insensibili alle variazioni termiche tranne che per le vibrazioni atomiche locali.

Una classificazione dei polimeri in base alle caratteristiche dei materiali cui danno origine vede la distinzione schematica tra gomme, materie plastiche e fibre. Le gomme sono caratterizzate da piccoli moduli elastici e grandi deformazioni anche sotto l'azione di modeste sollecitazioni. Mostrano resistenze tensili nel campo di 3-30 Mpa e deformazioni a rottura comprese tra 300% e 1000%. Da sottolineare che la caratteristica fondamentale delle gomme è la sostanziale





# Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici

Accedi ai **contenuti digitali** > **Espandi** le tue risorse > con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere ai **contenuti digitali**.  
L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.