

# POLIMERI

Macromolecole, alti polimeri, molecole giganti sono materiali di alto peso molecolare formate da subunità, dette *monomeri*, che si legano l'uno all'altro

# I polimeri sono dovunque

## Naturali

### ■ Organici

- Polisaccaridi
- Proteine
- Polinucleotidi
- Gomma Naturale

### ■ Inorganici

- diamante, grafite, sabbia, asbesto, agate, selci, feldspati, mica, quarzo, talco

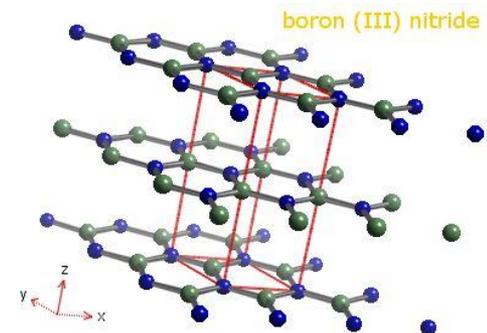
## Sintetici

### ■ Organici

- Elastomeri
- Plastiche
- Fibre

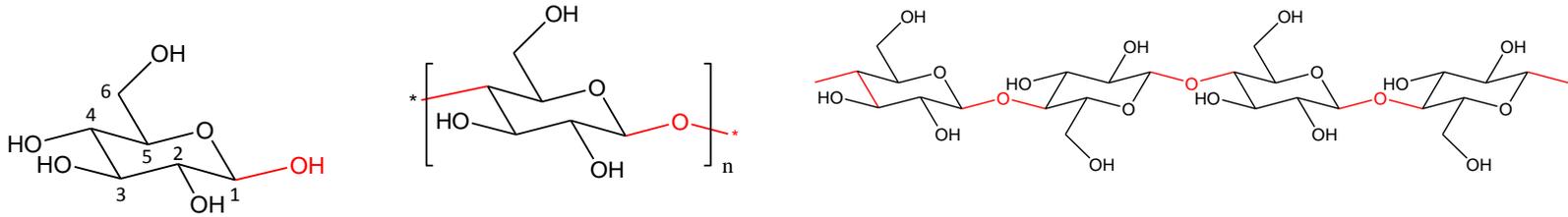
### ■ Inorganici

- Nitruro di boro (BN), calcestruzzi, molti superconduttori, vetri



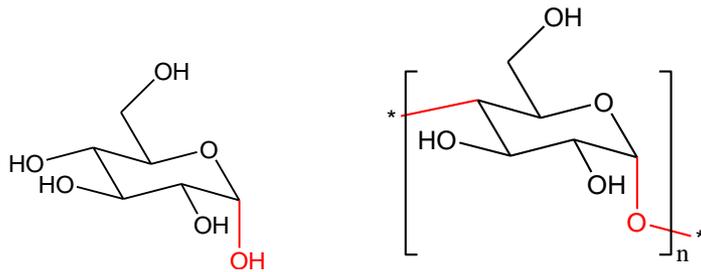
# Polisaccaridi

## Cellulosa

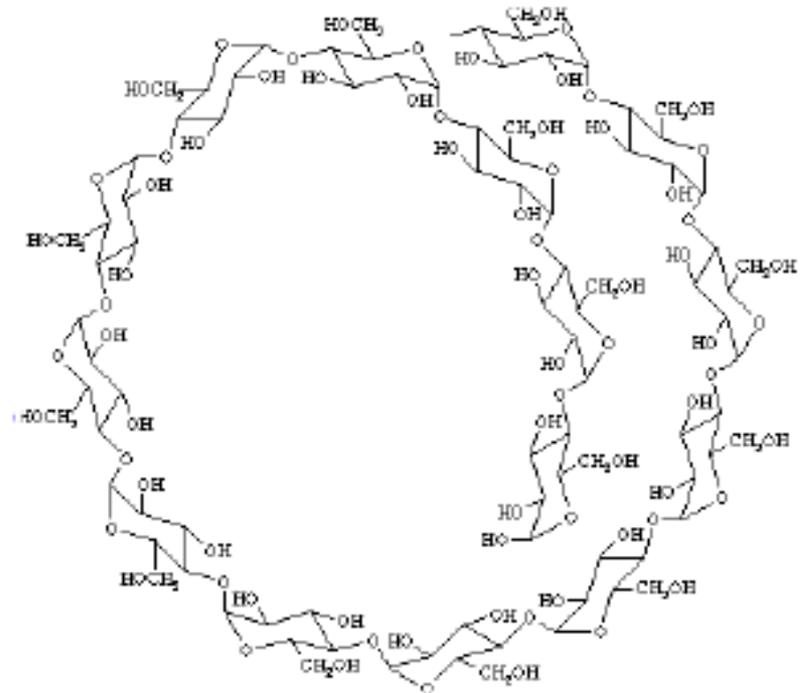


## Polimero del $\beta$ -D-glucosio

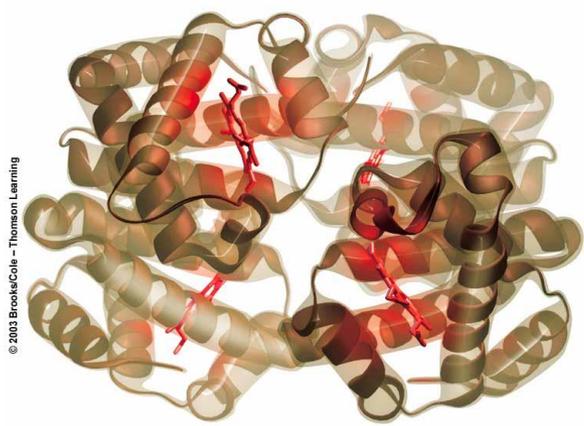
## Amido



## Polimero dell' $\alpha$ -D-glucosio

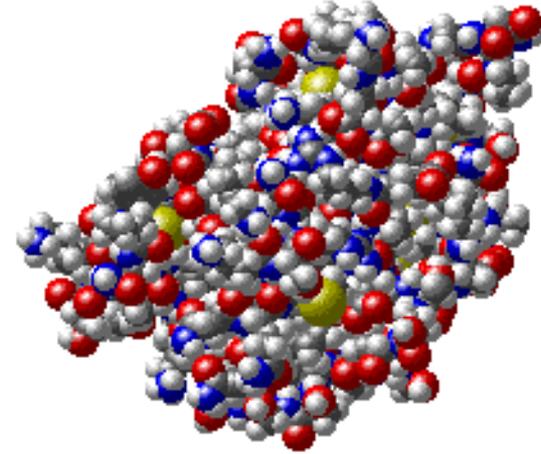


# Proteine

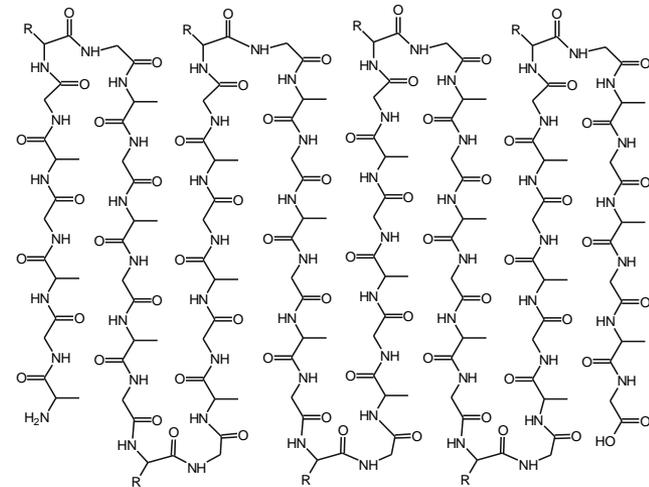


© 2013 Brooks/Cole - Thomson Learning

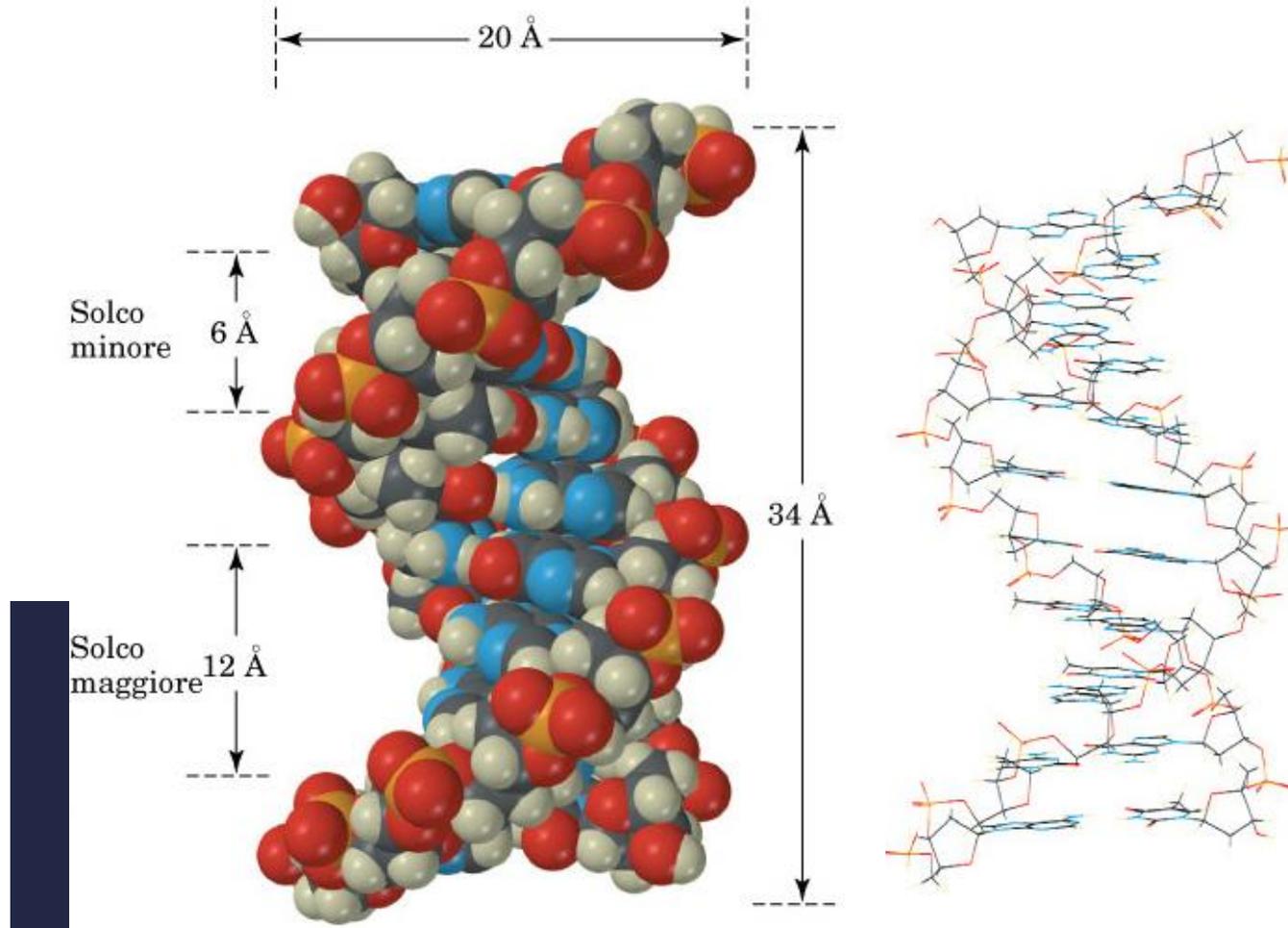
Emoglobina



Ribonucleasi A



# Polinucleotidi: DNA



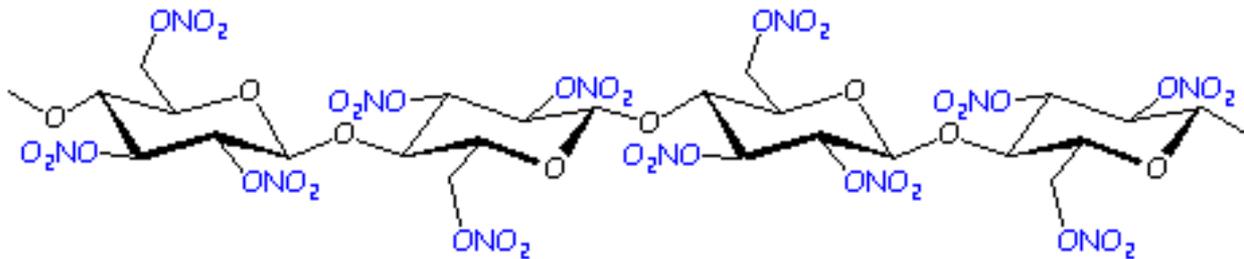


# Polimeri sintetici

Un po' di storia

# Nitrato di cellulosa

- Il primo polimero sintetico fu preparato da Christian Schönbein negli anni 1840, come modificazione della cellulosa.
  - Mescolando cotone, acido nitrico e acido solforico otteneva il nitrato di cellulosa :



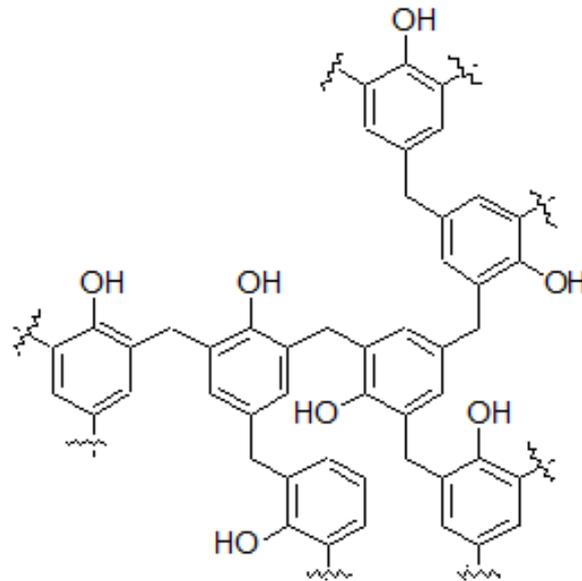
- Prime pellicole, altamente infiammabili ed esplosive.

# Celluloide

- Come modificazione della nitrocellulosa Alexander Parkes nel 1862 creò la Parkesite.
- Nel 1865 John W. Hyatt utilizzò un polimero analogo alla Parkesite per la ricopertura delle palle da biliardo.
  - Notevole infiammabilità del prodotto, tendenza a provocare esplosioni nell'urto tra le palle durante il gioco.
- Una versione perfezionata del polimero viene commercializzata nel 1872 sotto il nome di celluloide (con aggiunta di canfora).

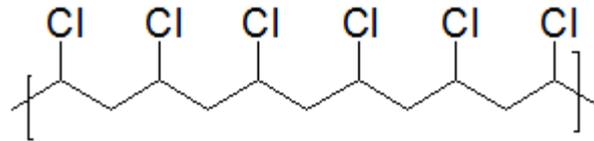
# Bakelite

- Nel 1907 Leo Baekeland creò il primo polimero completamente sintetico, la Bakelite, facendo reagire fenolo e formaldeide a t e p controllate.



# Polivinil cloruro (PVC)

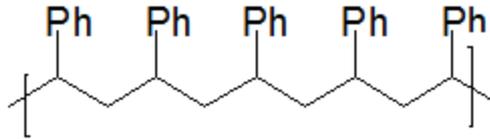
- PVC fu creato dal chimico tedesco Eugen Baumann nel 1872. Patent del 1913.



- Waldo L. Semon perfezionò poi la sintesi.

# Polistirene

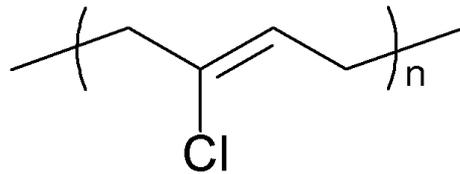
- Nel 1929, Hermann Staudinger pubblicò la polimerizzazione del polistirene.



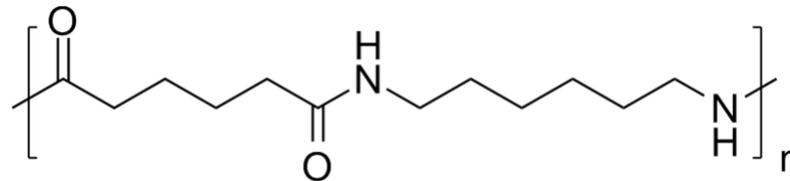
- Nel 1937 la Dow Chemical iniziò la produzione negli U.S.A.

# Neoprene e Nylon

- Negli anni '30 Wallace H. Carothers, ricercatore alla DuPont, inventò il Neoprene e il Nylon.



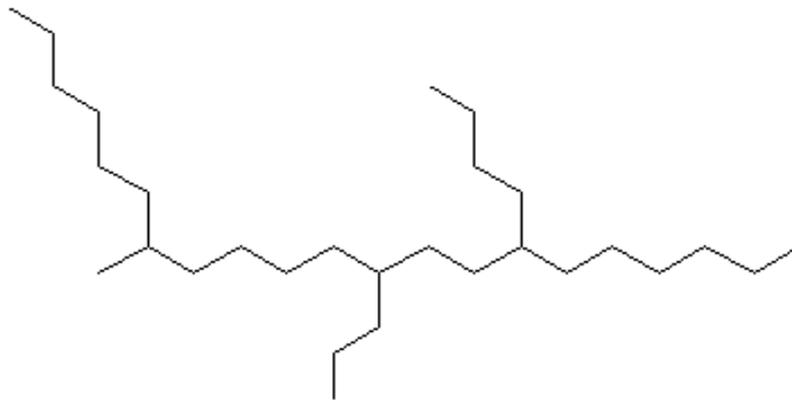
Neoprene



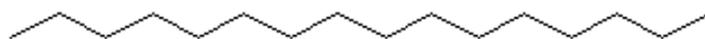
Nylon 66

# Polietilene

- 1943 Karl Ziegler perfezionò la polimerizzazione dell'etilene (1933, ICI)
  - Uso di catalizzatori ( $\text{TiCl}_4$  e  $\text{AlEt}_3$ )
- Giulio Natta continuò il lavoro di Ziegler e preparò il polipropilene nel 1957 ( $\text{TiCl}_3$  cristallino e  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ).



**Low density polyethylene  
1939**



**High density polyethylene  
Ziegler-Natta catalysts**

# Polimeri sintetici: vita quotidiana

- I polimeri sintetici trovano applicazione in quasi ogni area della vita.



poliisoprene  
polibutadiene



polivinilpirrolidone



Teflon Rivestimento  
antiadesivo di pentole



policarbonato



Policarbonato  
per CD/DVD



Marmo sintetico

# Polimeri sintetici: sport



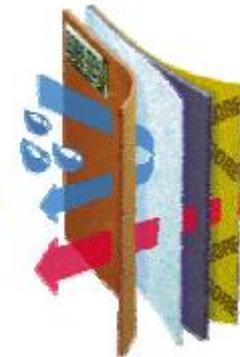
polimero SBS  
poliuretano



Surlyn, DuPont

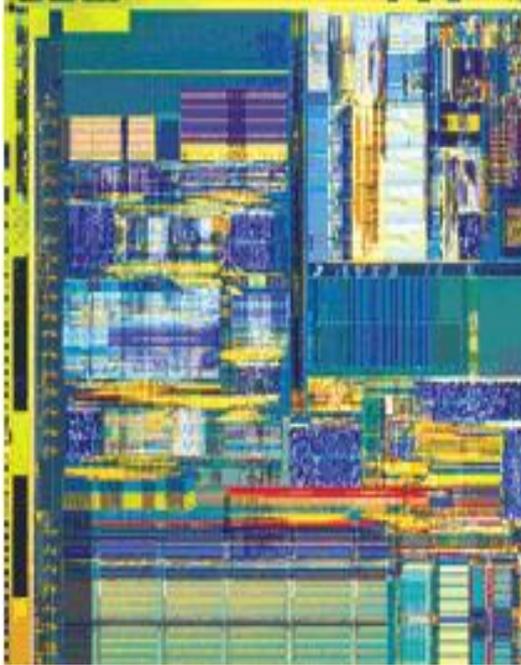


fibra di carbonio  
nylon



- Gore-tex
- Kevlar
- nylon
- poliesteri
- ...

# Polimeri sintetici: tecnologia



Polimeri speciali per elettronica



Diodo polimerico che emette luce (PLED) per display flessibili



Fibre ottiche per telecomunicazioni

# Polimeri sintetici: difesa

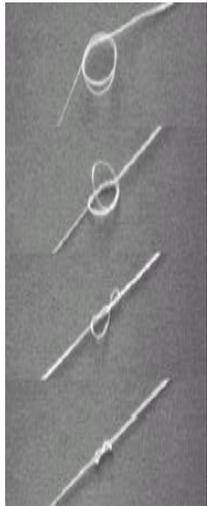


Copertura Antifouling

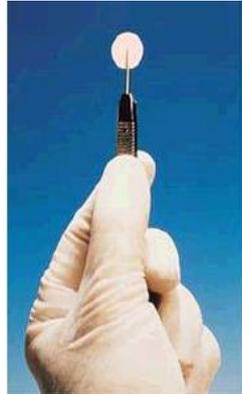


Polimero Kevlar  
(giubbotto antiproiettile)

# Polimeri sintetici: biomedica



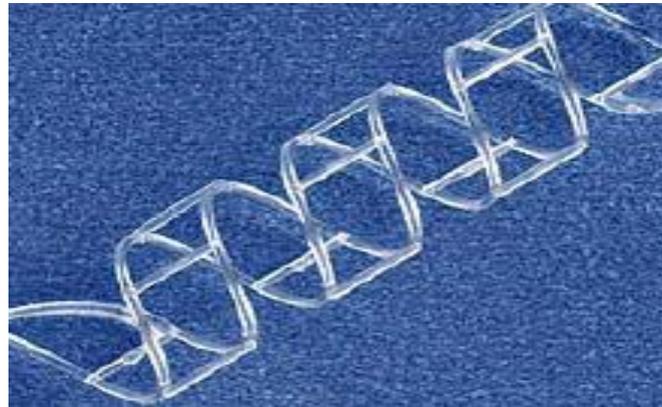
Suture  
biodegradabili



Rilascio controllato  
di farmaci

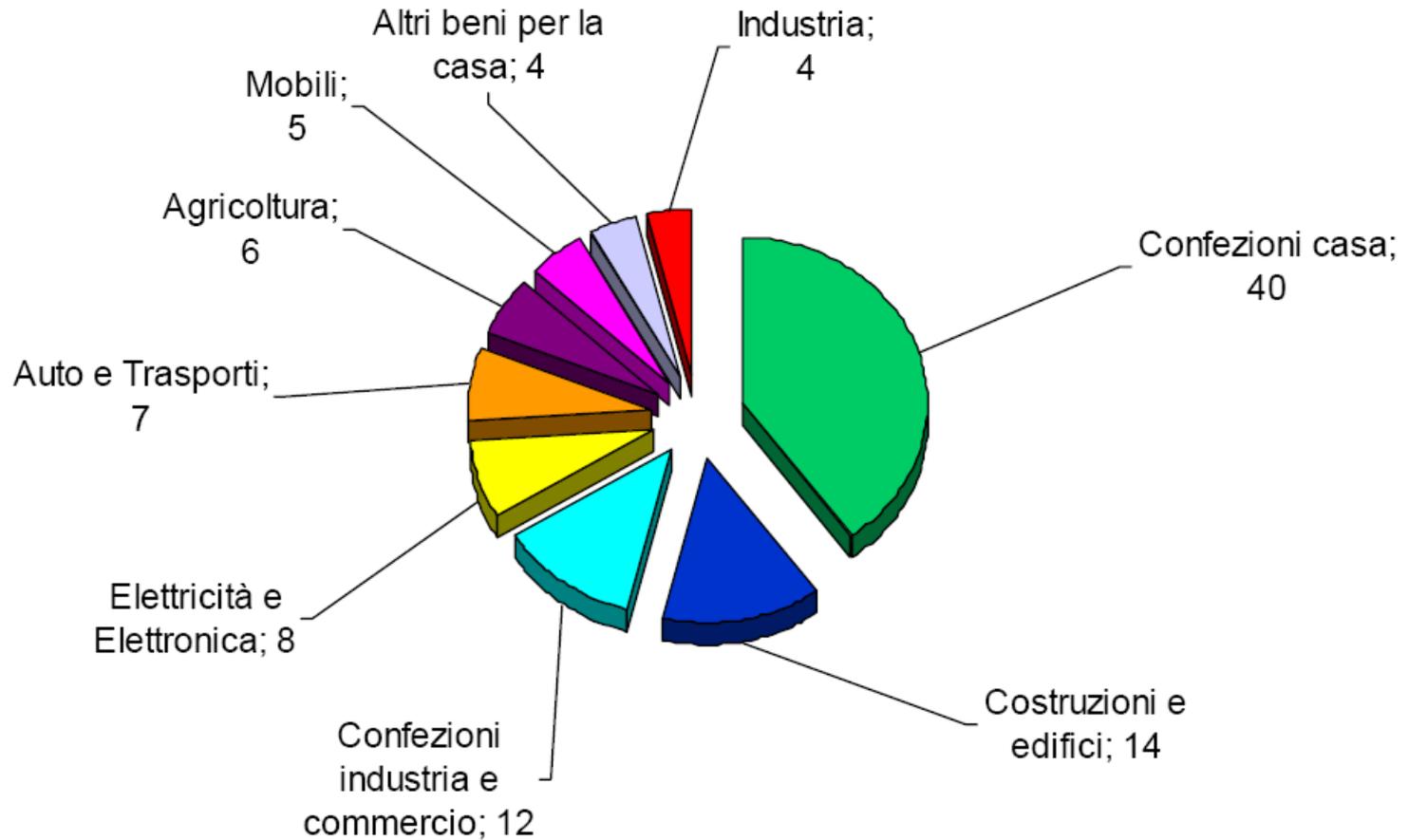


Lenti a contatto



stent biodegradabile

# Impieghi



# Nomenclatura dei polimeri

- Molti polimeri hanno un nome comune e un nome IUPAC, alcuni sono noti dai loro acronimi o dal loro nome commerciale.



# Classificazioni dei Polimeri

- in base
  - alle applicazioni
  - alla possibilità del loro riutilizzo
  - alla architettura della catena
  - alla microstruttura chimica
  - alla funzionalità chimica
  - al tipo di sintesi

# Classificazione dei Polimeri in base alle loro Applicazioni

## ELASTOMERI

(gomme sintetiche)  
Stirene-butadiene  
rubber (SBS)  
Polibutadiene  
Etilene-propilene rubber  
Nitrile rubber (NBR)  
...

## FIBRE

*Cellulosiche*  
Rayon  
Acetato  
...  
*Noncellulosiche*  
Poliesteri  
Nylon  
Olefiniche  
Acriliche  
...

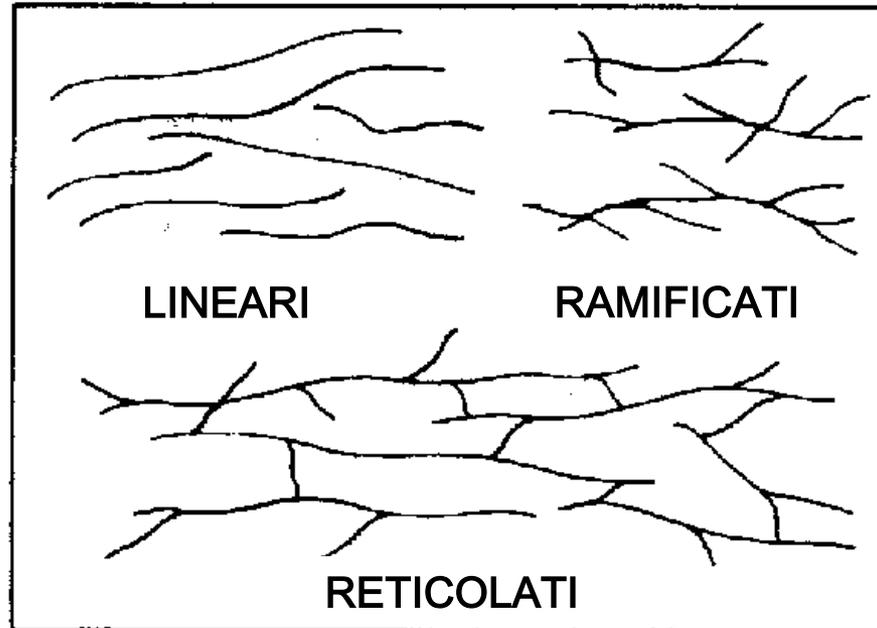
## PLASTICHE

*Polimeri Termoplastici:*  
LDPE  
PVC e copolimeri  
HDPE  
Polistirene  
Polipropilene  
...  
*Polimeri termoresistenti:*  
Resine fenoliche  
Resine ureidiche  
Poliesteri insaturi  
Epossi resine  
Resine melaminiche  
...

# Classificazione dei polimeri sulla base del loro riciclo

- **Termoplastici:** possono essere resi molli per riscaldamento e rimodellati in una nuova forma.
  - Es. PS, PE,...
- **Termoresistenti:** sono resistenti al calore e ai solventi, ma non fondono e si degradano prima del rammollimento.
  - Es. Resine fenol-formaldeide, pitture melaminiche,...

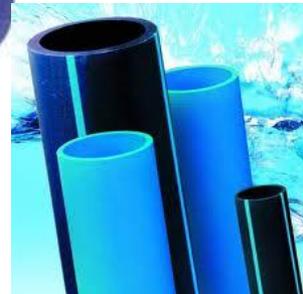
# Classificazione dei polimeri in base alla architettura della catena



L'architettura della catena ha drammatici effetti sulle proprietà fisiche quali viscosità, elasticità e stabilità alla temperatura.

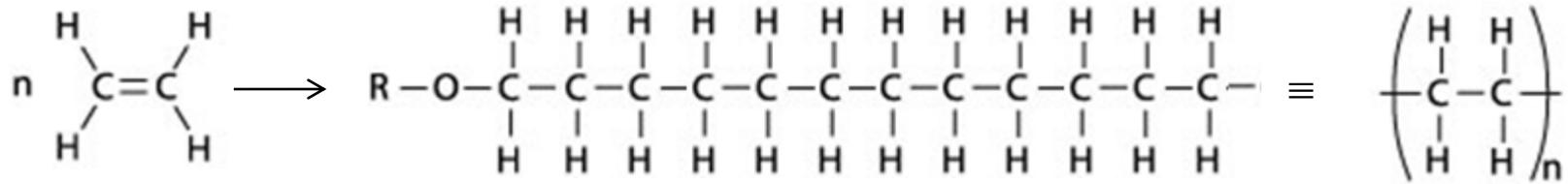
# Architettura della catena

- Un esempio dell'influenza della ramificazione è il polietilene (PE).
  - Il polietilene ad alta densità (HDPE) ha una bassa ramificazione, è duro
  - Il polietilene a bassa densità (LDPE) ha molte ramificazioni corte e lunghe, è flessibile



# Classificazione dei Polimeri in base alla microstruttura chimica

- Omopolimeri: derivati da un singolo monomero.



- Copolimeri: derivati da due o più monomeri

- Catena:

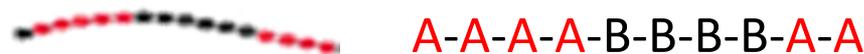
- alternata



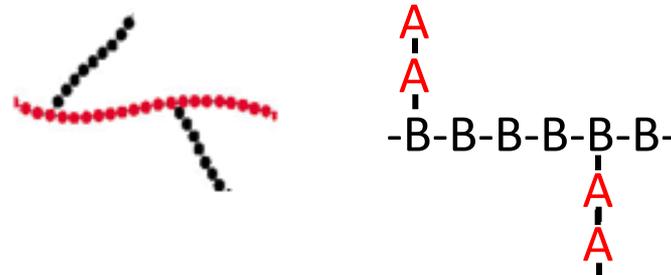
- statistico lineare



- a blocchi

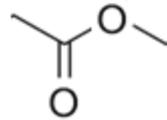


- ad innesto

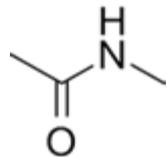


# Classificazione dei Polimeri in base alla Funzionalità Chimica

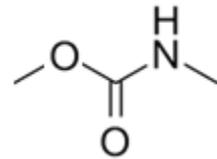
- Poliesteri



- Poliammidi



- Uretani o Carbammati



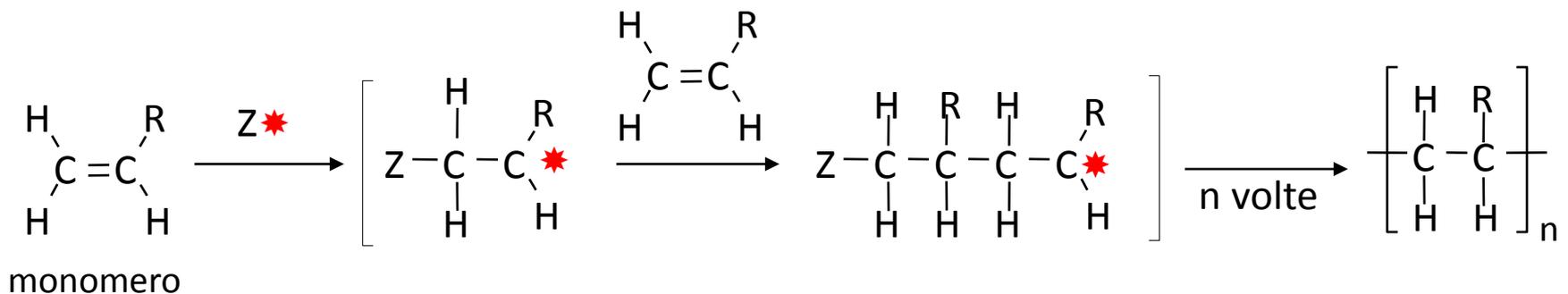
# Classificazione dei Polimeri

## Tipo di polimerizzazione

- **Polimeri di addizione:** nella catena ci sono solo atomi di carbonio.
  - la reazione di polimerizzazione è a catena e non si formano sottoprodotti
- **Polimeri di condensazione:** nella catena ci sono anche atomi diversi dal carbonio. Nelle poliammidi è azoto, nei poliesteri è ossigeno.
  - Vi sono sottoprodotti di eliminazione come acqua

# Sintesi dei Polimeri di Addizione (crescita della catena)

- Tutti i monomeri sono olefine. I prodotti sono termoplastiche.
  - La reazione di polimerizzazione (esotermica) è una reazione di addizione che inizia con la creazione sul monomero di un sito reattivo (\*). Esso reagisce prontamente proseguendo la catena.



\*: specie iniziatore

\* può essere un radicale, un catione, un anione

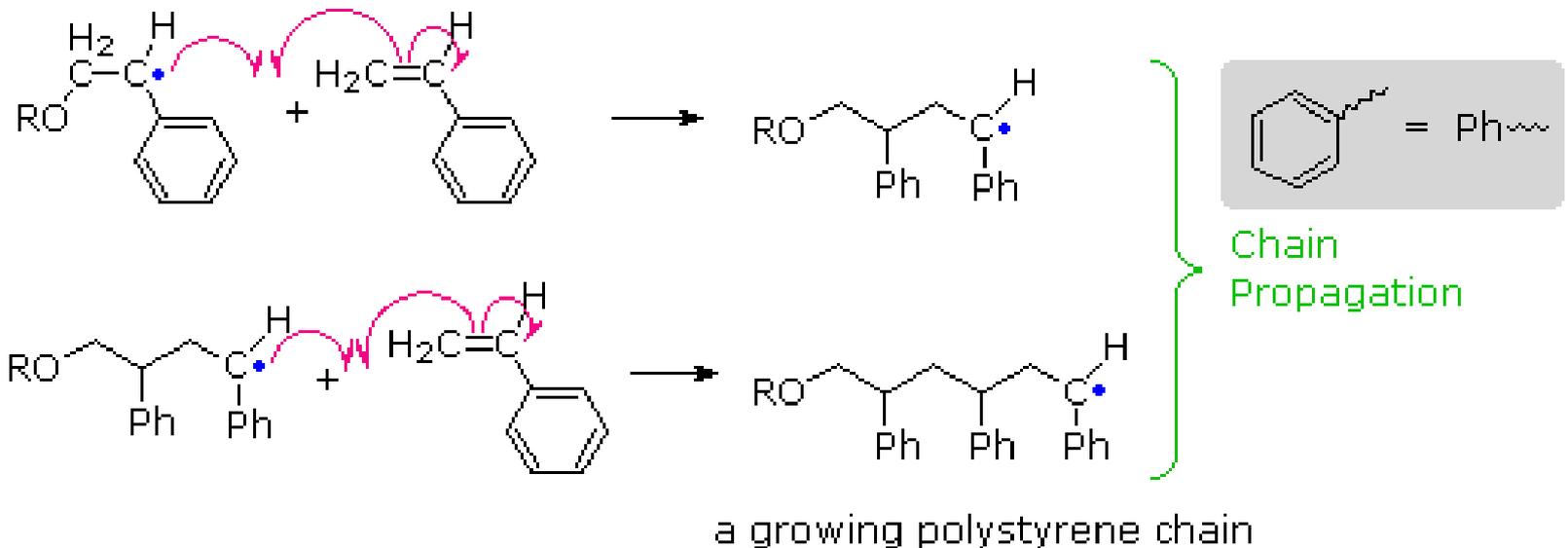
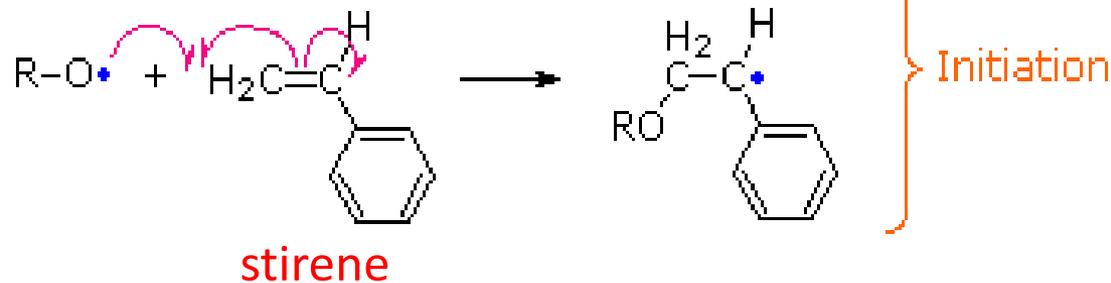
# Tipi di Polimerizzazione per Addizione

- Dipendono dalla natura dell'iniziatore:
  1. **Radicalica:** L'iniziatore è un radicale, e il sito di propagazione (★) è un carbonio *radicalico*.
  2. **Cationica:** L'iniziatore è un acido e il sito di propagazione (★) è un *carbocatione*.
  3. **Anionica:** L'iniziatore è un nucleofilo e il sito di propagazione (★) è un *carbanione*.

# 1. Polimerizzazione radicalica

- È la più importante e versatile: es. polistirene

Iniziatore radicalico

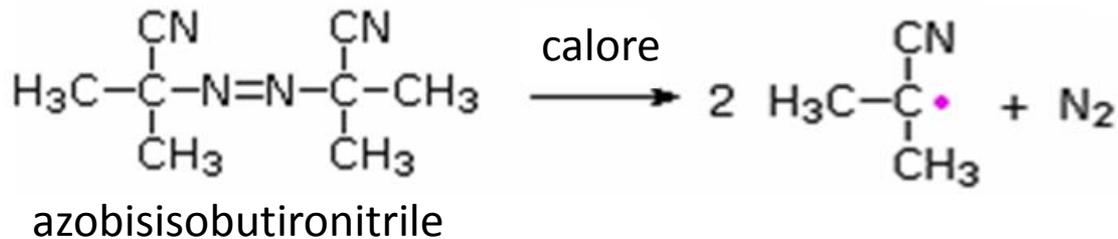
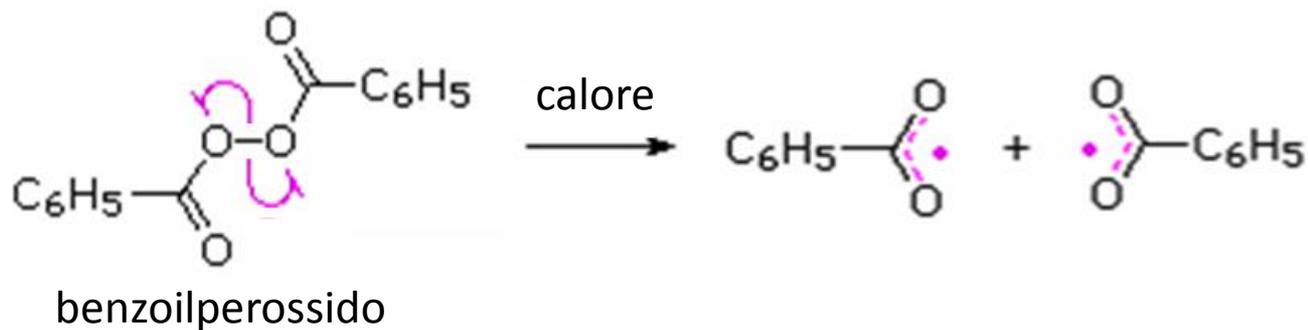
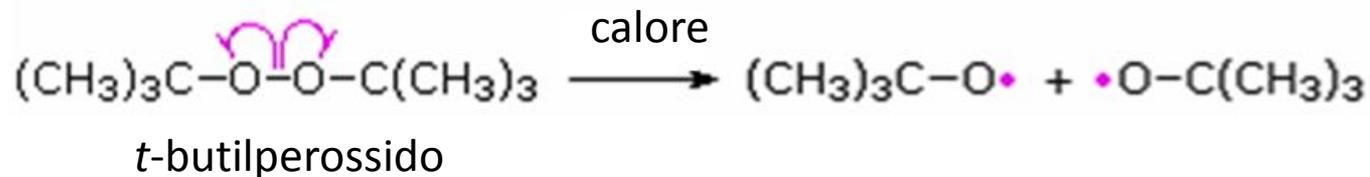


# 1. Polimerizzazione radicalica

- È una reazione di addizione radicalica.
- La formazione della catena è molto veloce. In pochi secondi migliaia di monomeri si legano insieme.
- Si ottengono polimeri ad alto PM: PE, PS, PVC.
- Modulando le condizioni, le caratteristiche dei polimeri possono essere diverse:
  - LDPE, HDPE, LLDPE.

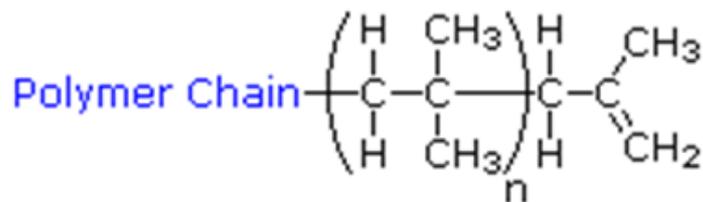
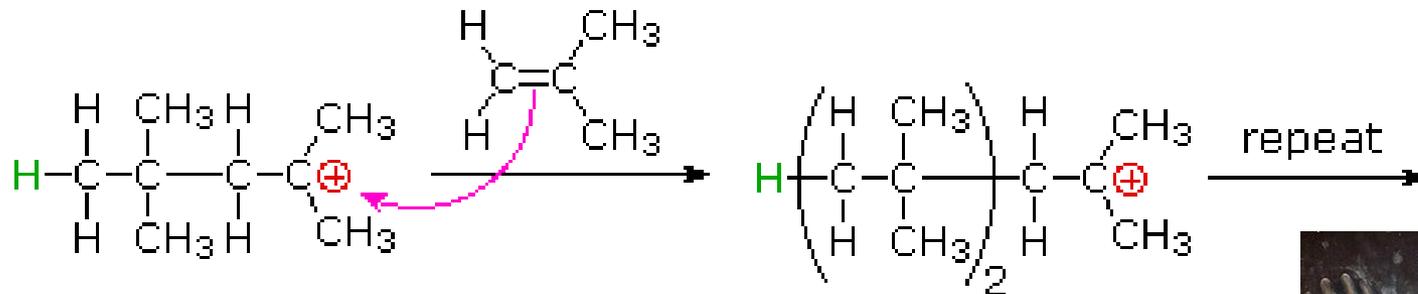
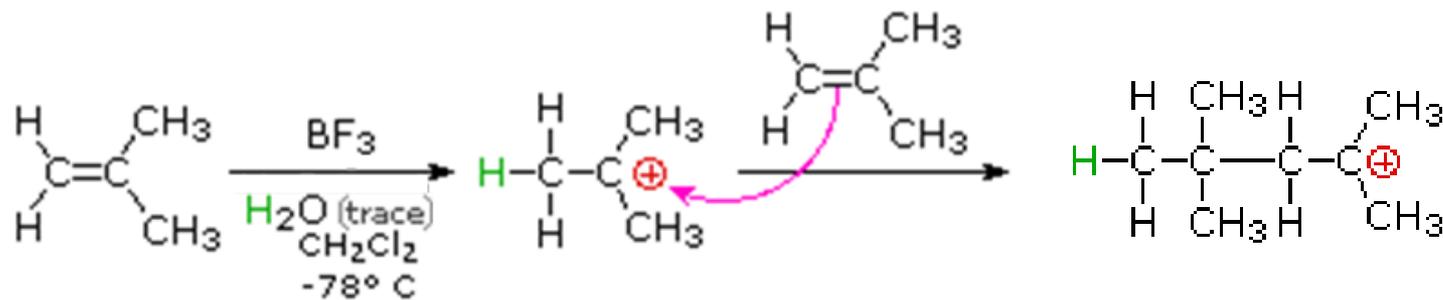


# Alcuni iniziatori radicalici



## 2. Polimerizzazione Cationica

- Polimerizzazione dell'isobutilene (isobutene, 2-metilpropene) catalizzata da un acido di Lewis.



Polyisobutylene  
(Butyl Rubber)

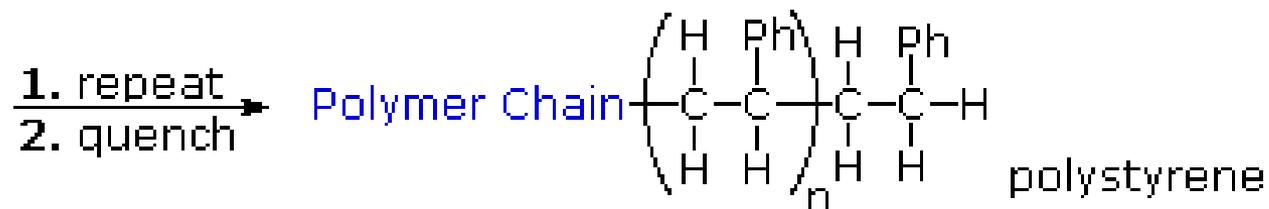
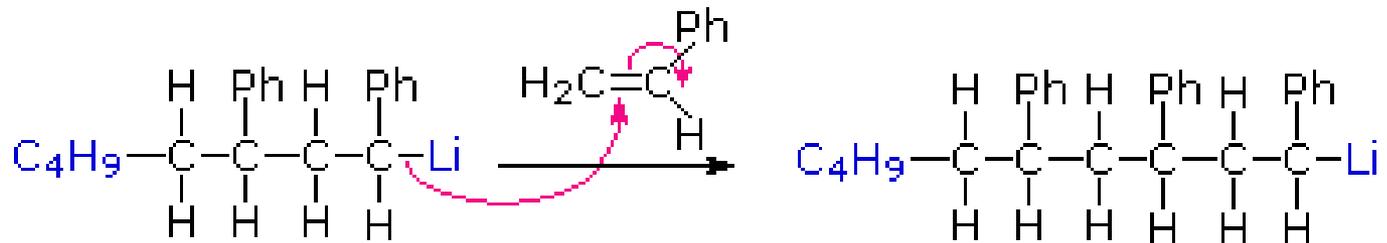
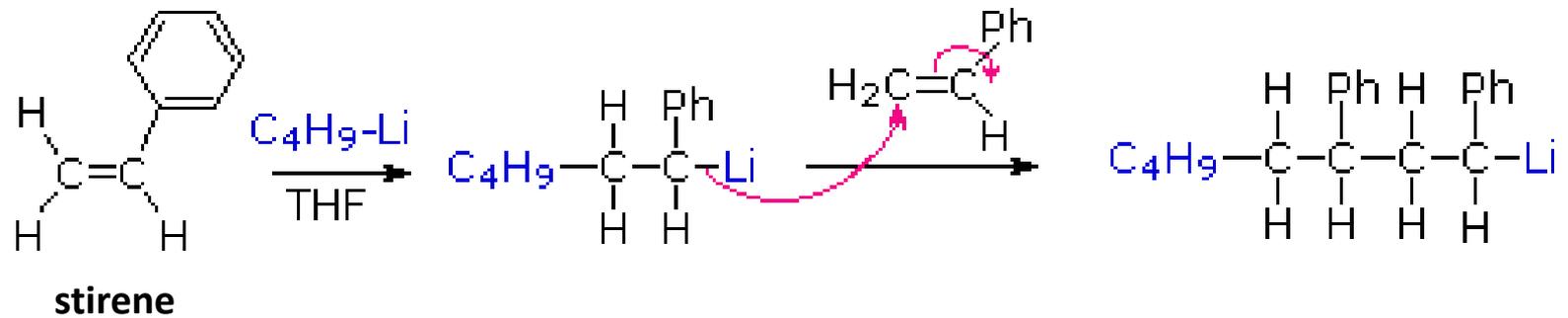


# 3. Polimerizzazione Anionica

- Polimerizzazione catalizzata da una base.
- Funzionano bene solo con monomeri che possiedono sostituenti in grado di stabilizzare l'anione (fenile, ciano, carbonile) che si forma.
- I polimeri risultanti sono largamente isotattici e altamente cristallini.

# 3. Polimerizzazione Anionica

- Polimerizzazione dello stirene con n-butillitio (0.001 eq): es. polistirene



# Alcuni Polimeri di Addizione

Nome(i)	Formula	Monomero	Proprietà	Usi
Polietilene low density (LDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	etilene $CH_2=CH_2$	solido soffice, ceroso	pellicola per cibi, borse di plastica
Polietilene high density (HDPE)	$-(CH_2-CH_2)_n-$	etilene $CH_2=CH_2$	solido rigido, traslucido	isolante elettrico, bottiglie, giocattoli
Polipropilene (PP) diversi gradi	$-[CH_2-CH(CH_3)]_n-$	propilene $CH_2=CHCH_3$	<u>atattico</u> : solido soffice, elastico <u>isotattico</u> : solido duro, forte	simile a LDPE tappeti, imbottiture
Poli(vinil cloruro) (PVC)	$-(CH_2-CHCl)_n-$	vinil cloruro $CH_2=CHCl$	solido rigido, forte	tubi, pavimenti
Poli(vinilidene cloruro) (Saran A)	$-(CH_2-CCl_2)_n-$	vinilidene cloruro $CH_2=CCl_2$	solido denso, alto fondente	copri sedili, films
Polistirene (PS)	$-[CH_2-CH(C_6H_5)]_n-$	stirene $CH_2=CHC_6H_5$	solido duro, rigido, solubile in solventi organici	giocattoli, cabinets imballaggi (schiuma)
Poliacrilonitrile (PAN, Orlon, Acrilan)	$-(CH_2-CHCN)_n-$	acrilonitrile $CH_2=CHCN$	solido alto fondente solubile in solventi organici	tappeti, coperte abbigliamento
Politetrafluoroetilene (PTFE, Teflon)	$-(CF_2-CF_2)_n-$	tetrafluoroetilene $CF_2=CF_2$	solido liscio, resistente	superfici non-stick isolamento elettrico
Poli(metil metacrilato) (PMMA, Lucite, Plexiglas)	$-[CH_2-C(CH_3)CO_2CH_3]_n-$	metil metacrilato $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$	solido duro e trasparente	Fanali automobili, cartelli indicatori, lucernari
Poli(vinil acetato) (PVAc)	$-(CH_2-CHOCOCH_3)_n-$	vinil acetato $CH_2=CHOCOCH_3$	solido tenero, attaccaticcio	pitture a lattice, adesivi
cis-Poliisoprene gomma naturale	$-[CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2]_n-$	isoprene $CH_2=CH-C(CH_3)=CH_2$	solido tenero, attaccaticcio	per usi pratici richiede la vulcanizzazione
Policloroprene (cis + trans) (Neoprene)	$-[CH_2-CH=CCl-CH_2]_n-$	cloroprene $CH_2=CH-CCl=CH_2$	solido duro, gommoso	gomma sintetica resistente agli oli

## Alcuni Copolimeri di Addizione

Monomero A	Monomero B	Copolimero	Usi
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$ vinil cloruro	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ 1,1-dicloroetano	Saran	films & fibre
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ stirene	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiene	SBR stirene-butadiene rubber	pneumatici
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$ acrilonitrile	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiene	Nitrile Rubber	adesivi manicotti
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ isobutene	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ butadiene	Butyl Rubber	tubi interni
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}(\text{CF}_3)$ esafluoropropene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHF}$ vinil fluoruro	Viton	manicotti



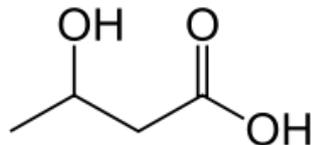
- Un terpolimero di acrilonitrile, butadiene e stirene è chiamato **ABS rubber** ed è usato per contenitori ad alto impatto, condotte e manicotti.

# Polimeri di Condensazione

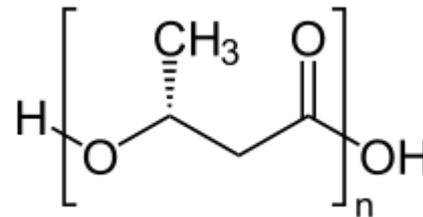
- Un gran numero di importanti polimeri si formano per accrescimento di una catena a stadi, attraverso una convenzionale reazione chimica che coinvolge gruppi funzionali.
- Queste polimerizzazioni avvengono spesso con perdita di acqua e i due componenti si alternano nella catena polimerica.

# Polimeri di Condensazione

- Esempi di polimeri di condensazione naturali sono la cellulosa, le catene polipeptidiche delle proteine e l'acido poli( $\beta$ -idrossibutirrico), un poliesteri sintetizzato in grande quantità da certi batteri nei terreni e nelle acque e utilizzato dai microrganismi come fonte di energia di riserva da metabolizzare.

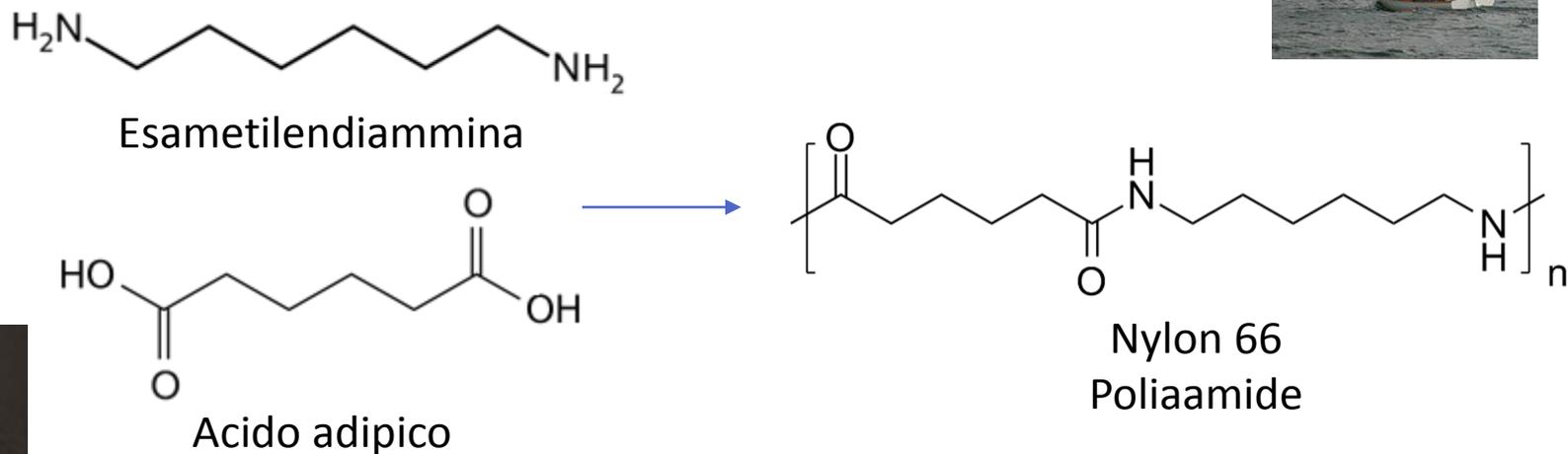
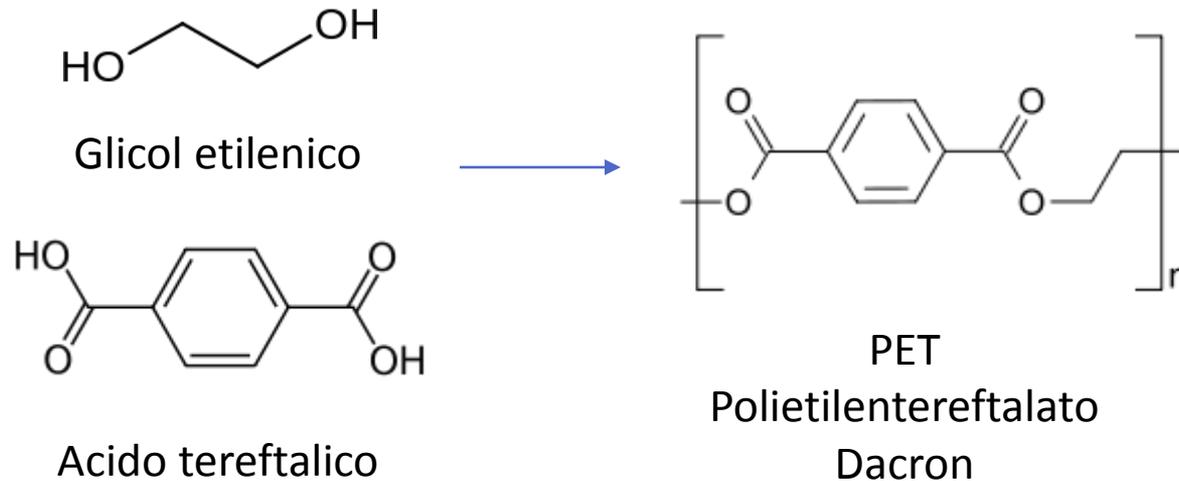


acido  
 $\beta$ -idrossibutirrico

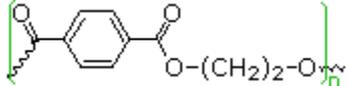
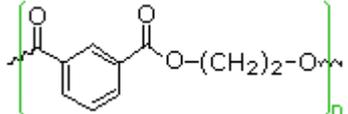
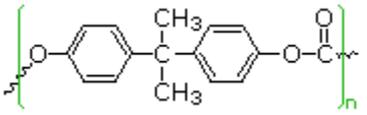
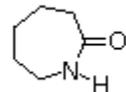
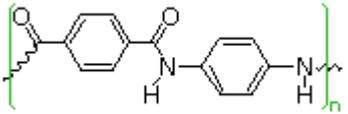
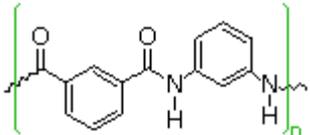
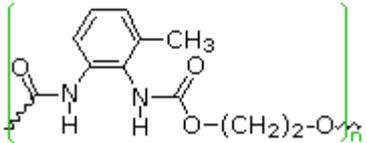
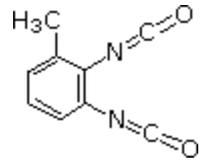


acido  
poli( $\beta$ -idrossibutirrico)  
PHB

# Alcuni polimeri ottenuti per policondensazione



## ALCUNI POLIMERI DI CONDENSAZIONE

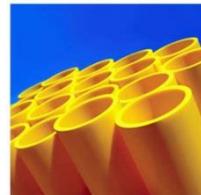
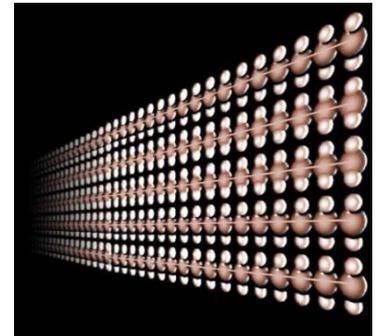
Formula	Tipo	Componenti
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\sim$	poliestere	HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H, acido adipico HO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH, glicol etilenico
	poliestere Dacron Mylar	para HO <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H, acido tereftalico HO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH, glicol etilenico
	poliestere	meta HO <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H, acido isoftalico HO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH, glicol etilenico
	policarbonato Lexan	(HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Bisphenol A) X <sub>2</sub> C=O (X = OCH <sub>3</sub> or Cl)
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_n\sim$	poliamide Nylon 66	HO <sub>2</sub> C-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H, acido adipico H <sub>2</sub> N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NH <sub>2</sub> , esametilendiammina
$\sim[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}]_n\sim$	poliamide Nylon 6 Perlon	caprolattame 
	poliamide Kevlar	para HO <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H, acido tereftalico para H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> , p-fenilendiammina
	poliamide Nomex	meta HO <sub>2</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> H, acido isoftalico meta H <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> , m-fenilendiammina
	poliuretano Spandex	 HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH

# **Le principali plastiche commerciali**

# Polietilene

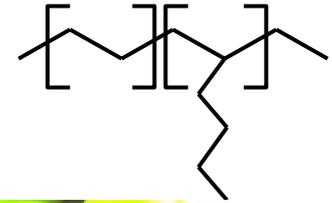


- PE: Produzione annuale 80 milioni di ton
- UHMWPE – Ultra high molecular weight PE
  - Uso: parti per auto, giunti artificiali, scudi protettivi, protesi per anche e ginocchia.
- HDPE – High density PE
  - Uso: in prodotti per packaging, tubi per l'acqua, isolanti di cavi, giocattoli.
- MDPE – Medium density PE
  - Uso: tubature del gas, film per pacchi, borse della spesa, tappi a vite.

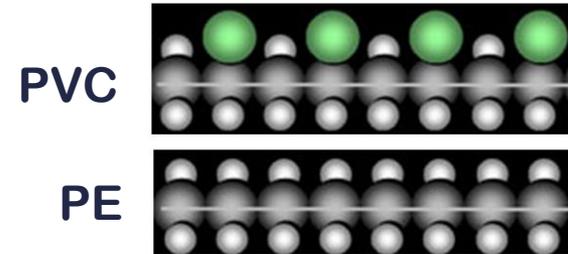
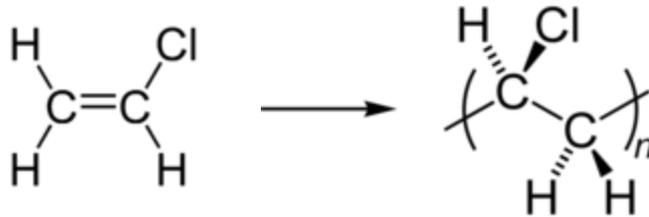


# Polietilene

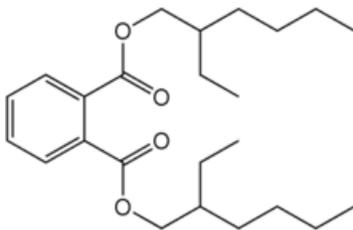
- LLDPE – Linear low density PE (2009-17 mld €)
  - Uso: È più resistente di LDPE, flessibile e trasparente, è usato nel packaging, per borse e fogli, ricopertura di fili elettrici, giocattoli, coperchi, contenitori e tubi.
- LDPE – Low density PE (15.9 mld €)
  - È usato per contenitori rigidi, borse, film
- VLDPE – Very low density PE
  - Uso: tubi flessibili, sacchetti per freezer, film estensibile.



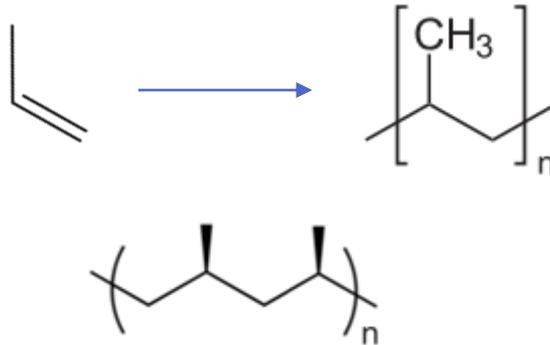
# Polivinil Cloruro (PVC)



- Usi: È resistente biologicamente e chimicamente per cui è usato per tubature, mobilio, giocattoli grandi, porte e finestre, isolante per cavi, dischi vinilici, tegole. Con plastificanti (ftalati) è flessibile: simil-pelle, scarpe, borse, stickers di ogni tipo.



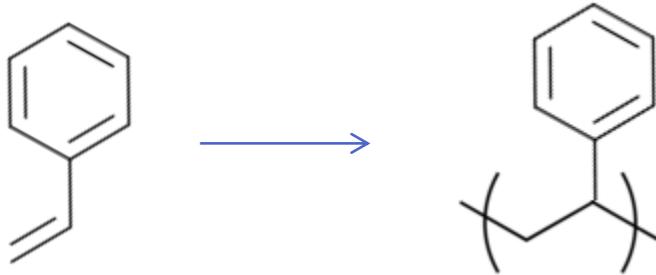
# Polipropilene (PP)



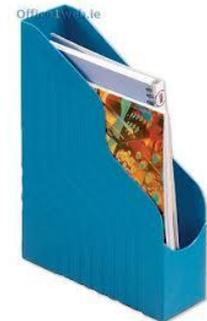
- Usi: tubature per acqua, anche calda, oggetti di uso medico (può essere scaldato in autoclave), corde, isolante per cavi elettrici, tessuti non tessuti (filtri e materiali sanitari), abiti .



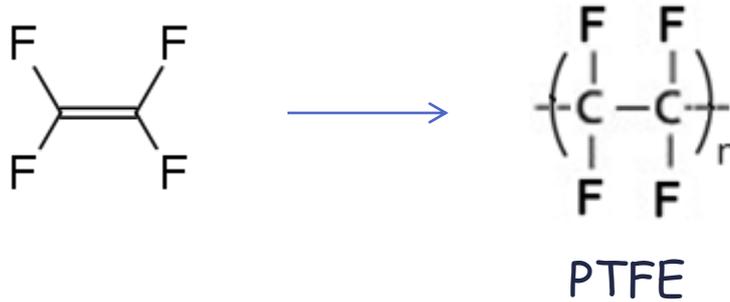
# Polistirene (PS)



- Polimero amorfo trasparente e rigido. Usato per imballaggio, contenitori.
  - Uso: oggetti da lab (dischi di Petri, test tubes), nel packaging come polistirene espanso (EPS)
  - Copolimerizzato con polibutadiene dà high-impact PS (HIPS), copolimerizzato con acrilonitrile e polibutadiene dà ABS, usato in elettronica.



# Teflon, Politetrafluoroetilene

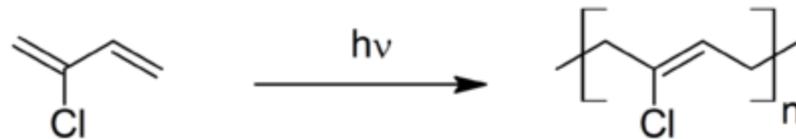


- Resistente alla corrosione (anche a HF) è usato in lab per contenitori, magnetini, nastro per sigillare, ricoperture di tetti (Millennium Dome, Londra), pentole, filtri d'aria.
- Gore-Tex è un materiale che incorpora PTFE.



# Neoprene

- Omopolimero di addizione radicalica di cloroprene (o 2-clorobutadiene) è la prima gomma sintetica:

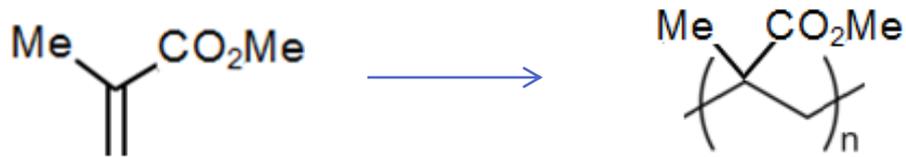


- Usi: Tute per subacquei, maschere, per la protezione, manicotti, pompa della benzina.



# Polimetil metacrilato (PMMA)

- PMMA chiamato vetro sintetico o Perspex, Plexiglas, è un polimero acrilico (polimerizzazione anionica).



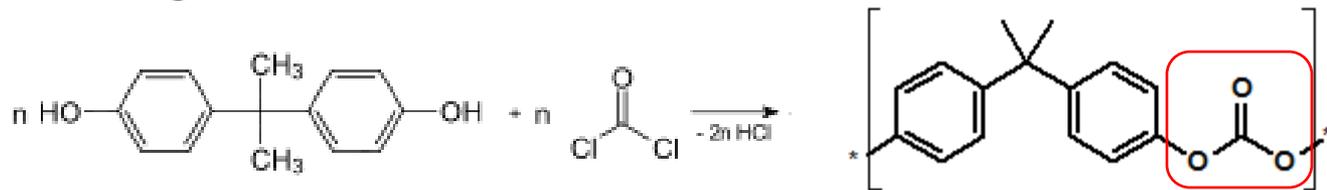
Metil metacrilato

- Usi: Parabrezza, coperture di plastica, lenti a contatto dure e molli.



# Policarbonati

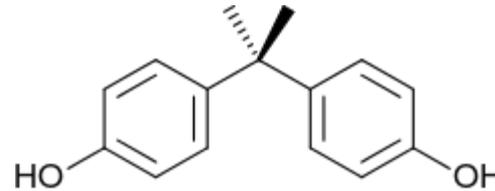
- Il principale policarbonato è prodotto da bisfenolo A e fosgene.



- Usi: ha caratteristiche simili al PMMA, ma è più forte, più resistente alle t, ma più caro.
  - applicazioni elettroniche e come isolante elettrico perché ha proprietà di ritardante di fiamma
  - industria delle costruzioni per pareti antiacustiche e per vetri corazzati.

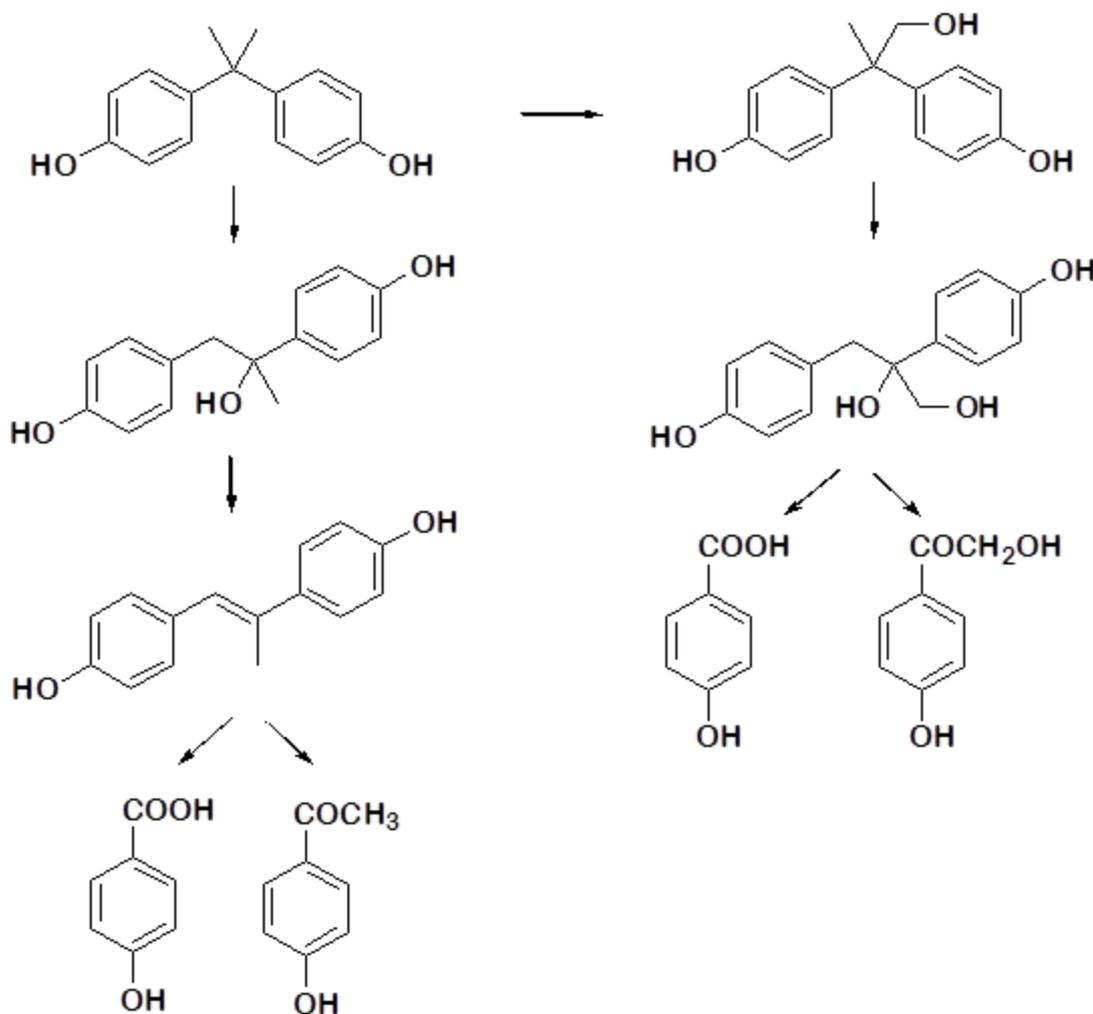


# Bisfenolo A (BPA)



- Bassa tensione di vapore, moderata solubilità in acqua, bassa volatilità.
  - Usato nella preparazione di policarbonati e resine epossidiche (95% BPA)
  - Usato come additivo (5% BPA) in una varietà di altri prodotti.
  - Produzione USA 2007  $5.3 \times 10^6$  tonn.
- È un disgregatore endocrino ma è assorbito rapidamente, detossificato e eliminato.

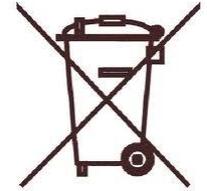
# Degradazione fotochimica del Bisfenolo A



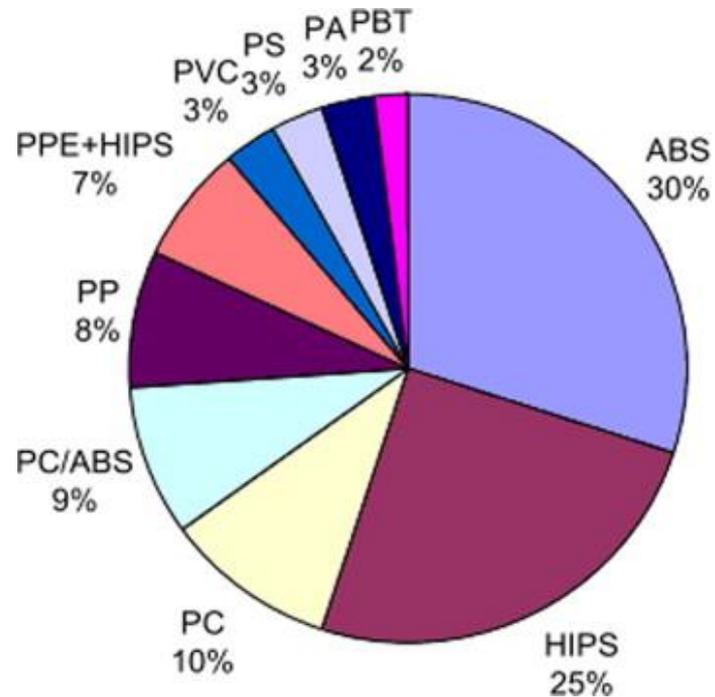
La reazione inizia con la generazione di un radicale sul metile che riarrangia o viene idrossilato

# Plastiche WEEE

Waste electrical and electronic equipment  
Direttiva EU



The WEEE Symbol



Waste electrical and electronic equipment: ABS, acrylonitrile-butadiene-styrene; HIPS, high impact polystyrene; PA, polyamide; PBT, poly(butylene terephthalate); PC, polycarbonates

# Fibre

# Fibre

## ■ Naturali:

- seta (proteine)
- lana (proteine)
- cotone (cellulosa)

## ■ Sintetiche:

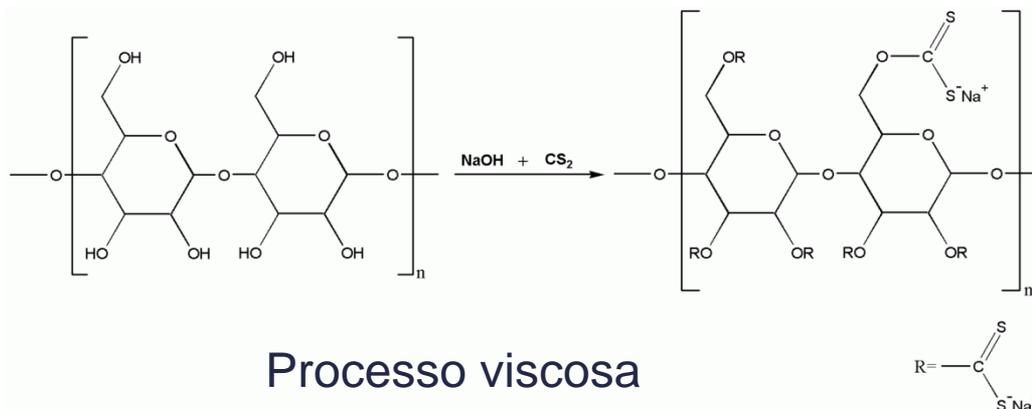
- Cellulosiche: derivate dalla cellulosa per trattamenti della polpa del legno
  - Rayon
  - Acetato di cellulosa
- Non cellulosiche
  - Poliesteri
  - Nylon
  - Olefiniche
  - Acriliche

# Fibre Naturali

- Seta: Una proteina formata da 60% glicina, 20% alanina, 20% serina, prodotta dai bachi come liquido viscoso.
- Lana: Complessa struttura di natura proteica.
- Cotone: Materiale microfibrroso composto da cellulosa (95%) con pori e canali.

# Fibre cellulosiche

- Polpa di legno e avanzi di cotone, che sono costituiti da cellulosa, vengono lavorati per dare rayon e cellulosa acetato.
  - Rayon è cellulosa solubilizzata che viene filata per dare una fibra pulita e resistente.
  - Cellulosa acetato è un derivato acetilato del rayon
  - (abbigliamento e filtri di sigarette)



# Fibre sintetiche

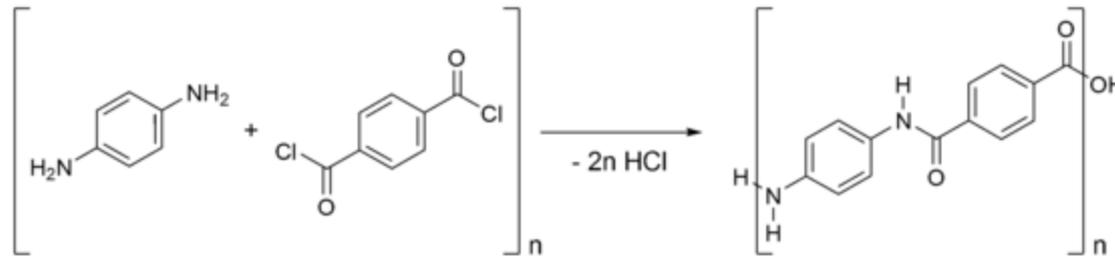
- I polimeri che formano fibre devono essere in grado di formare forti associazioni tra le catene e impaccamento stretto quando orientate.
  - Poliesteri: PET
  - Poliammidi alifatiche: Nylon
  - Poliammidi aromatiche
  - Fibre acriliche
  - Poliolefine

# Poliammidi: Arammidi

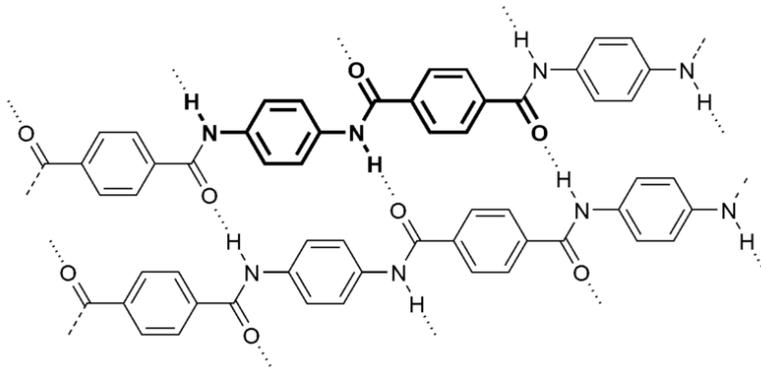
- Le poliammidi con un elevato contenuto in aromatici si dicono *arammidi*.
  - Sono resistenti all'abrasione, tenaci.
  - Molto usate per tappeti e abbigliamento, per speciali applicazioni come cordami per pneumatici, materiali compositi avanzati come materiali resistenti alla fiamma, materiali di protezione, filtri per aria calda, oggetti per sport e altro.

# Arammidi

- Il Kevlar non fonde ma si decompone a 400°C. È più resistente dell'acciaio, anche se è 5 volte più leggero.

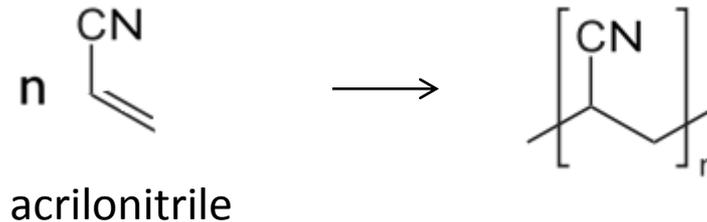


1,4-fenilendiammina +  
cloruro di tereftaloile



# Acrilici

- Fibre basate sul poli(acrilonitrile) (PAN).
  - I prodotti hanno caratteristiche simili alla lana.
  - La polarità del gruppo nitrile ( $-C\equiv N$ ) genera forti legami intermolecolari, specialmente quando la fibra viene tirata



- Le fibre PAN sono i precursori chimici delle fibre di carbonio di alta qualità (per carbonizzazione).



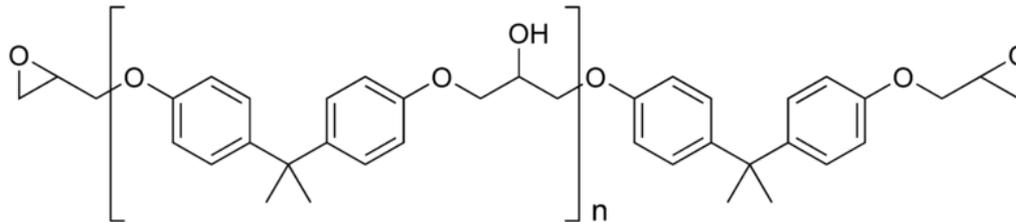
# Poliiolefine

- Poli(propilene) isotattico può essere tirato per dare una fibra a buon mercato di buona tenacia e, quando stabilizzato, resistenza alle condizioni climatiche.
  - Usato per cordami, reti da pesca, tappeti per interni ed esterni.
  - Poco usato nell'abbigliamento perché poco bagnabile.

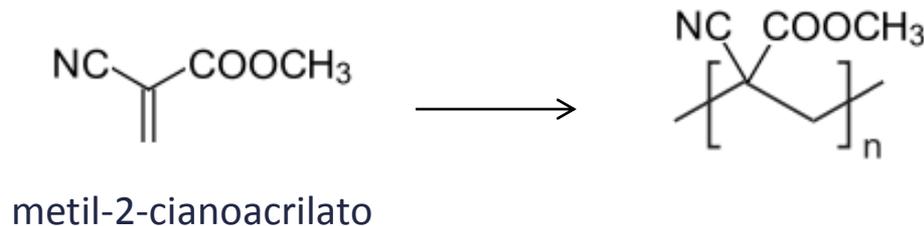
# Adesivi

# Adesivi Reattivi

- La maggior parte degli adesivi strutturali (alta forza) sono applicati come monomeri o oligomeri e polimerizzati *in situ*.
  - Resine epossidiche (vetro resina):

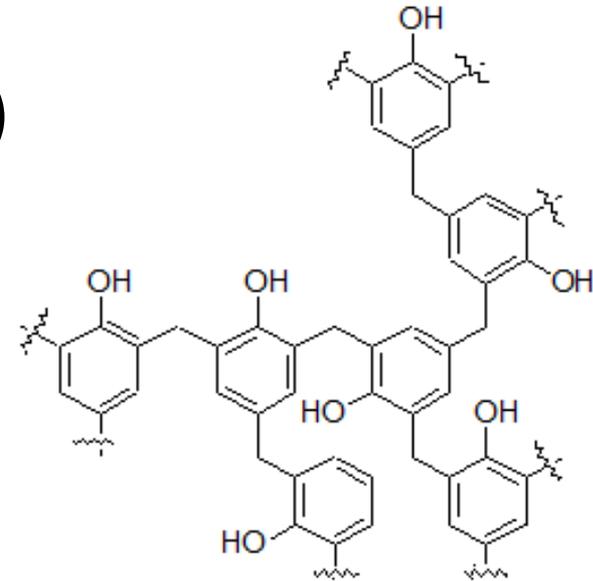


- Cianoacrilati (superattacco):

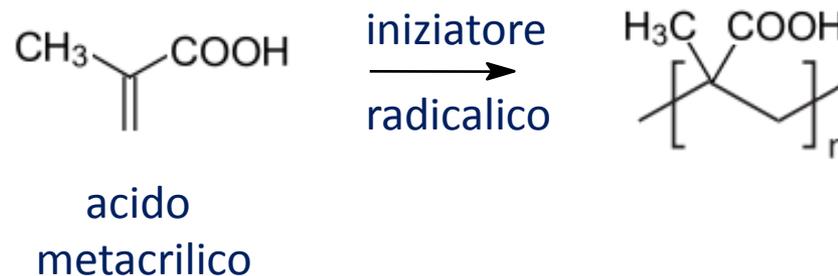


# Adesivi Reattivi

- Resine fenol-formaldeide (PF)



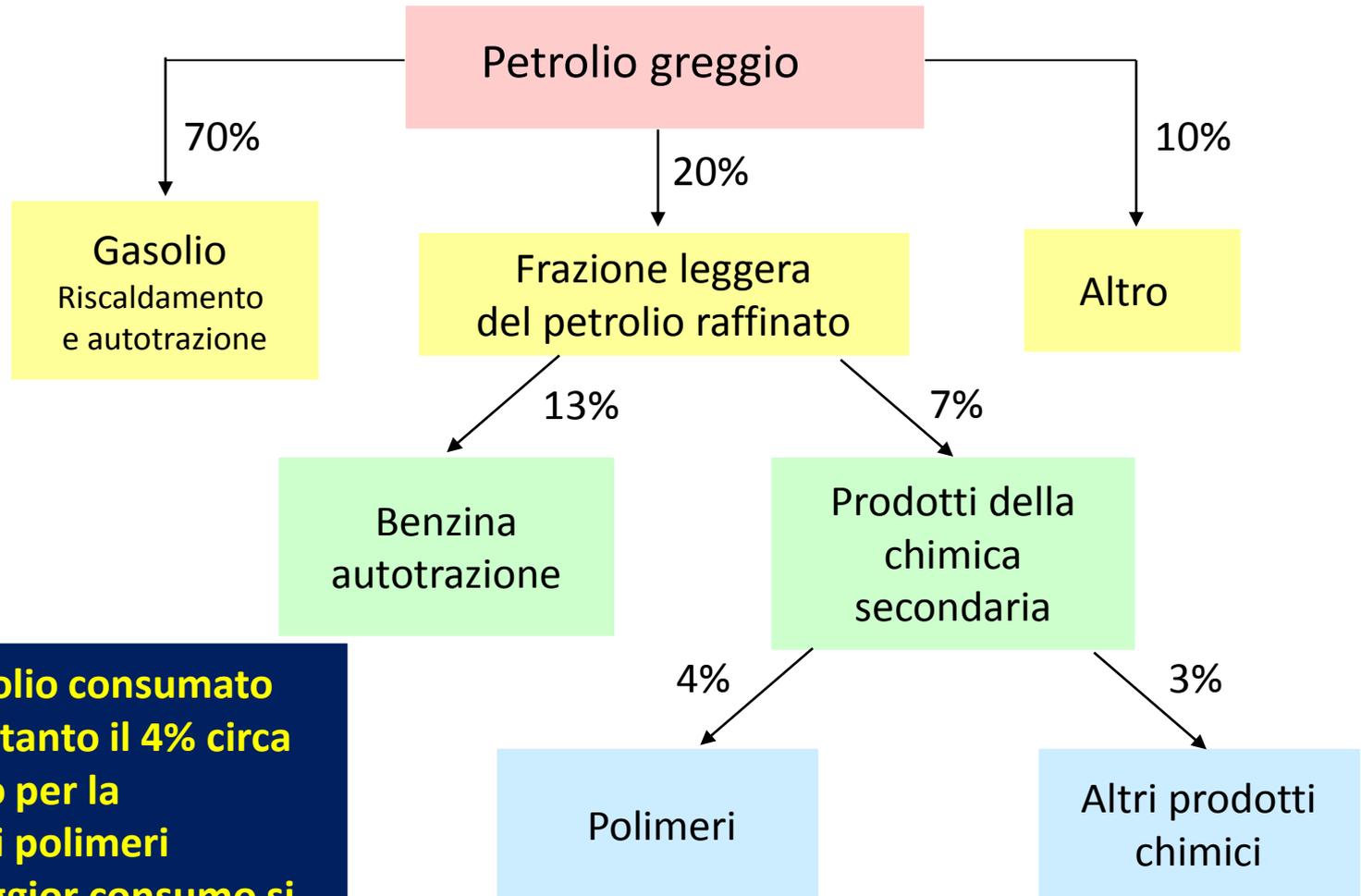
- Adesivi acrilici:



# Vernici e Pitture

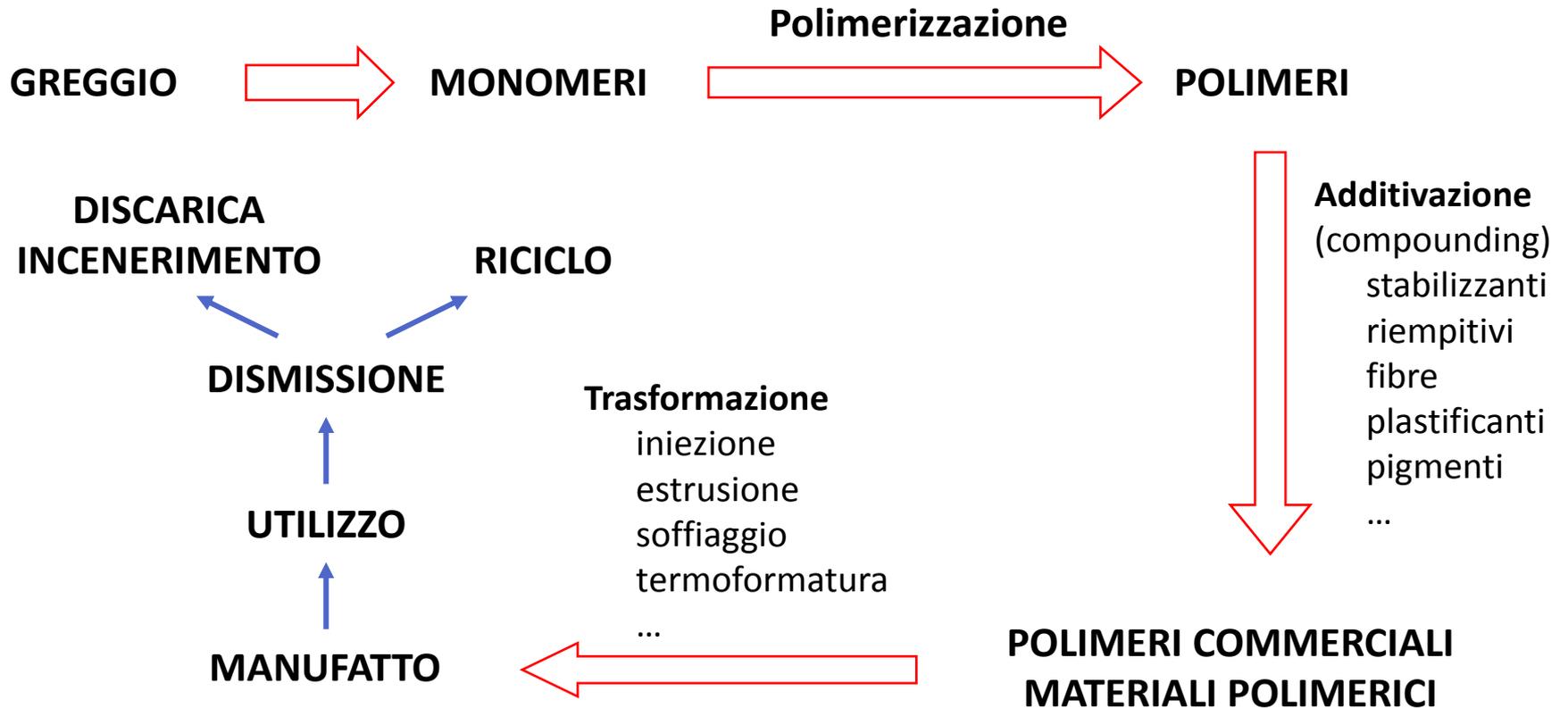
- Le vernici sono composte da un legante, da un solvente e da un plastificante
  - Base polimerica: resine alchidiche (poliesteri), acriliche, epossidiche, poliuretatiche, poliesterree, etc.
- Le pitture per la casa sono emulsioni di solito formate da resine poli(vinil acetato-co-etil acrilato) o poli(acrilato-co-acido acrilico)
  - il pigmento è disperso nella fase acquosa con surfattanti e addensanti solubili in acqua e plastificanti per far coalescere le particelle.

# Come si producono i polimeri?



**Di tutto il petrolio consumato nel mondo, soltanto il 4% circa viene utilizzato per la produzione dei polimeri sintetici. Il maggior consumo si ha nel settore dei trasporti e del riscaldamento (83%).**

# Ciclo di vita di un materiale polimerico



# Additivi

# Additivi

- Sono materiali aggiunti alle plastiche per migliorarne le qualità e la degradazione.
  - Plastificanti
  - Antiossidanti
  - Agenti antistatici
  - Ritardanti di fiamma
  - Agenti schiumogeni

# Agenti antistatici comuni

**Table I: Antistats and typical addition levels**

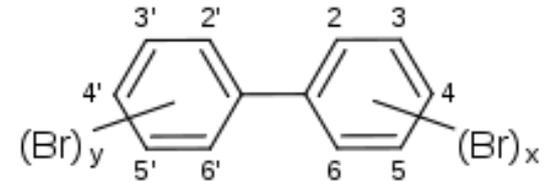
Polymer	Commonly used antistats	Typical addition levels, %
Polyethylene (HDPE, LDPE, LLDPE)	Ethoxylated alkylamines,	0.1-0.3
	ethoxylated lauramide,	0.1-0.5
	glycerol monostearate	1.0-2.0
Polypropylene	Ethoxylated alkylamines,	0.1-0.3
	ethoxylated lauramide,	0.4-0.8
	glycerol monostearate	1.0-2.0
Rigid PVC	Alkyl quaternary ammonium chlorides,	1.0-2.0
	Sodium alkyl sulfonates	1.0-1.5
Plasticized PVC	Sodium alkyl sulfonates,	0.5-1.5
	Glycerol monostearate	0.5-2.0
PET	Sodium alkyl sulfonates	1.0-2.0
Polycarbonate	Sodium alkyl sulfonates	2.5-3.5
Styrenics (ABS, PS, HIPS)	Ethoxylated alkylamines,	1.0-4.0
	Sodium alkyl sulfonates	1.5-2.5

# Ritardanti di fiamma

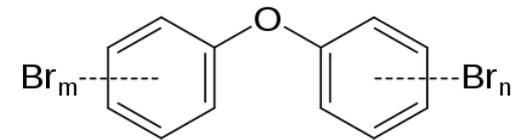
- 1.5 milioni ton annui, ca.1.9 miliardi di Euro
- Il loro scopo è di aumentare la temperatura di accensione delle plastiche e di rallentare l'incendio. Funzionano in vari modi:
  - formano una barriera tra il polimero non bruciato e la fiamma (sistemi basati su P)
  - sistemi basati su alogeni impediscono l'incendio producendo gas alogeni che catturano i radicali e riducono la presenza di ossigeno (Ritardanti di fiamma bromurati, BFR)
  - sistemi idrati (allumina triidrato,  $Mg(OH)_2$ ), arrestano l'incendio sviluppando acqua.

# Ritardanti di Fiamma Bromurati (BFR)

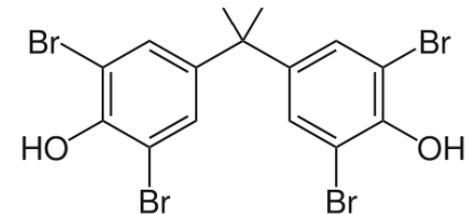
- Bifenili polibromurati (additivi)  
(Polybrominated biphenyl) (PBB)



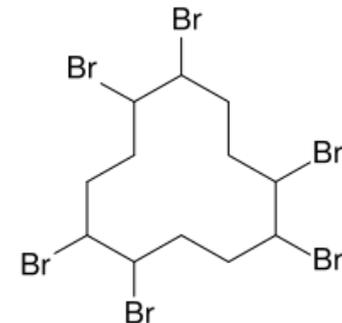
- Difenil eteri polibromurati (additivi)  
(Polybrominated diphenyl ether) (PBDE):  
ABS, PP, HIPS



- Tetrabromobisfenolo A (reattivo)  
(Tetrabromobisphenol A) (TBBPA): ABS e  
PS



- Esabromociclododecani (16 possibili)  
Hexabromocyclododecane (HBCD o  
HBCDD)



# Problemi per la Salute

- Alcuni composti bromurati hanno proprietà simili ai composti organocloro come DDT o PCB
  - I PBB e i PBDE hanno vita lunga, si accumulano nei grassi dei tessuti animali. Possono danneggiare il sistema endocrino (Endocrine Disruptors).
  - TBBPA compete con l'ormone naturale tirosina.
- Le parti esterne di plastica rilasciano nel tempo il BFR.
- I BFR vengono emessi alle normali temperature di funzionamento dei computers, 30 – 40 °C, o di altre apparecchiature elettroniche.

# Agenti schiumogeni

- Gli schiumogeni provocano la formazione di vacuoli perché rilasciano gas.
- Prima del bando nel 1987 erano usati CFC, HCFC.
- Oggi si usano
  - Idrocarburi: pentano, isopentano, ciclopentano, CO<sub>2</sub> liquida.
  - Isocianati e acqua (per PU, poliuretani), composti azo-, idrazine e altri materiali azotati, sodio bicarbonato.

# Lubrificanti

- I lubrificanti sono usati per facilitare la fabbricazione dei polimeri e anche il loro uso.
- Si classificano in due tipologie:
  - lubrificanti interni servono a ridurre la viscosità del polimero e quindi abbassano l'energia richiesta per lavorarlo. Sono complessi metallici (Al, Ba, Mg, etc.) di acidi come l'acido stearico, benzoico etc. .
  - lubrificanti esterni servono a ridurre la frizione con le macchine. Ad esempio cere polietileniche, paraffina, glicerina, etc.

# Compositi polimerici

- Composito è un materiale formato per aggiunta di fibre forti, rigide, allineate o a pezzi, in una matrice polimerica.
- Ne risulta un materiale molto resistente.
  - Lana di vetro , fibra di carbonio, Kevlar 49

# Degradazione di un polimero

- La degradazione di un polimero è il cambiamento delle sue proprietà (forza tensile, colore, forma, peso molecolare) sotto l'influenza di uno o più fattori ambientali.
- La facilità di degradazione di un polimero dipende dalla sua struttura.

# Caratteristiche ambientali

- I polimeri bruciano ad alta  $t$  rilasciando molto fumo, talvolta gas tossici e un residuo carbonioso solido.
  - Perspex depolimerizza in metil metacrilato
  - PS depolimerizza e ridà stirene
  - PVC elimina HCl
  - PE e PP depolimerizzano e eliminano

# Biodegradazione

- I polimeri sono resistenti alla biodegradazione.
  - Quelli più biodegradabili sono quelli che contengono gruppi funzionali idrolizzabili (esteri, ammidi, carbammati).
    - Es. acido poli(glicolico), poli(caprolattone)
  - Quelli meno degradabili sono quelli che contengono anelli aromatici.
  - Le ramificazioni inibiscono la biodegradazione.

# Additivi di biodegradabilità

- Molte plastiche usate per applicazioni comuni sono ora prodotte per degradarsi in un tempo relativamente breve.
  - Modi di degradazione includono la disintegrazione in frammenti a basso PM.
  - I modi principali di degradazione sono termici, fotoossidativi, idrolitici, biologici.
  - Molti additivi lavorano promuovendo la formazione di radicali liberi che vengono poi ossidati e servono come nutrienti per microorganismi.

# Additivi della biodegradazione

- Additivi basati sull'amido di mais sono relativamente poco costosi e promuovono l'attacco microbico in compostaggio (in suolo umido)
  - Carichi da 6 a 15% aumentano la biodegradazione superficiale delle plastiche e lo sfaldamento della massa.
  - Carichi di circa 50% provocano biodegradazione della massa ma incidono negativamente sulle proprietà fisiche.

# Fotodegradazione

- Il polimero deve possedere un cromoforo capace di assorbire la radiazione solare (290 – 320 nm è quella utile per la degradazione).
  - I poliesteri alifatici non si degradano, quelli aromatici sì.
  - PE, PP, PVC, PS si degradano molto lentamente (anni)
  - La presenza di ramificazioni favorisce la fotodegradazione.

# Additivi fotodegradabili

- La normale fotodegradazione delle plastiche può essere accelerata aggiungendo polimero di vinil chetone e alcuni sali come Fe o Ca stearato, che agiscono anche come lubrificanti.
- Altri additivi lavorano combinando stabilizzatori e acceleranti per controllare il momento dell'inizio della degradazione
  - Il tempo può essere controllato tra 2 settimane a 12 mesi

# Nuovi polimeri

# Antiincrostanti

- Gli antiincrostanti complessano i cationi presenti nell'acqua prevenendo la formazione dei sali insolubili (sali inorganici:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ).
- Prevengono la formazione di incrostazioni o provocano la loro deposizione in modo che possono essere rimossi dai fluidi stessi.

# Poliacrilato

- Il poliacrilato (PAC) è uno dei più comuni di questi inibitori. Esso è un polianione.

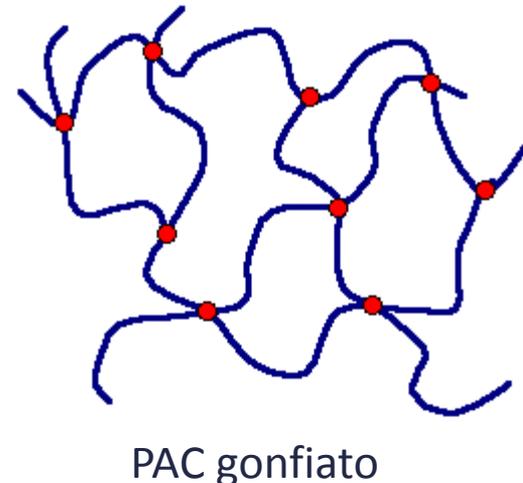


- PAC è non tossico ma non è biodegradabile. Si scioglie in acqua formando soluzioni dense. Si precipita come un fango che viene poi disperso nelle discariche



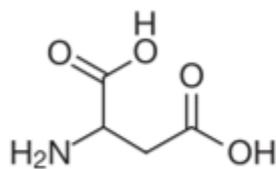
# PAC Crosslinked

- Il PAC può essere reticolato usando un monomero vinilico funzionalizzato.
- Una forma reticolata dell'acido poliacrilico salificato viene usata come materiale super-assorbente nei pannolini e altri prodotti igienici.
- In acqua si gonfia assorbendo acqua ma non si scioglie.

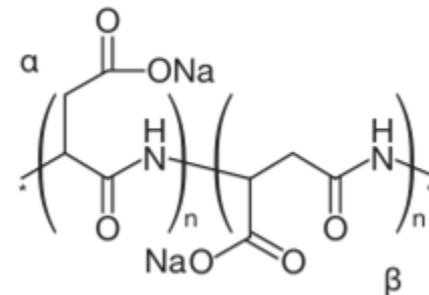
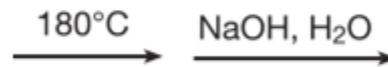


# Poliaspartato Termico TPA

- Il Poliaspartato è un biopolimero sintetizzato dall'acido L-aspartico dalla Donlar Corporation.
- Avendo gruppi carbossilato in catena ha proprietà simili ai poliacrilati.
- Il Poliaspartato è biodegradabile.



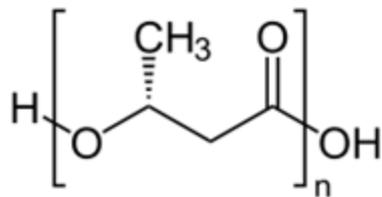
acido L-aspartico



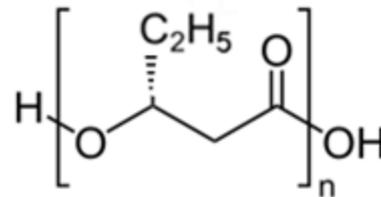
poliaspartato

# Poliidrossialcanoati (PHA)

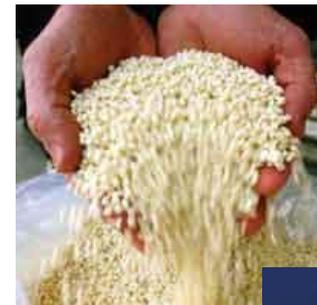
- I poliidrossialcanoati sono i primi poliesteri biodegradabili utilizzati come plastiche.
- Sono sintetizzati da batteri che producono il polimero nelle cellule durante la crescita.
- I principali membri della famiglia dei PHA sono i PHB, poliidrossibutirrati e i PHV, poliidrossivalerati.



PHB

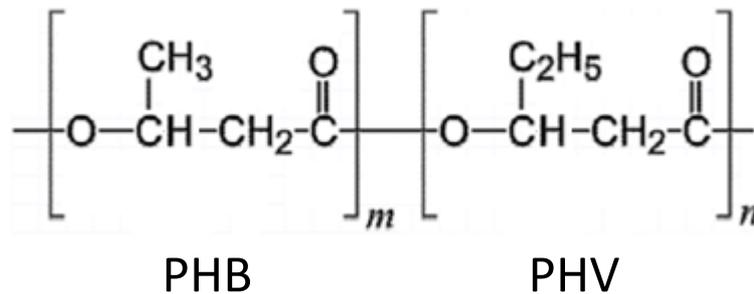


PHV



# Copolimero PHB-PHV

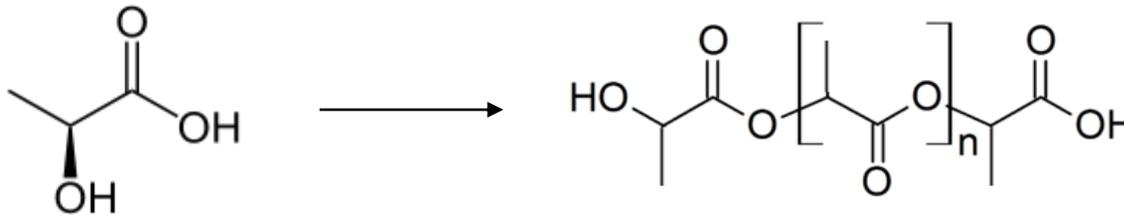
- Il più comune PHA commerciale è il PHB/PHV un copolimero di poli(idrossibutirrato) e poli(idrossivalerato).



- I PHA sono biodegradabili via compostaggio

# PLA

- L'acido polilattico (PLA) è un poliestere lineare alifatico derivato da acido lattico, prodotto per fermentazione dell'amido di mais.
- PLA è completamente degradabile in compostaggio a t di 60°C o più.



Applicazioni  
mediche



Fibre



Imballaggi

# Proprietà e applicazioni del PLA

- Trasparente
- Rigido ma flessibile
- Resistente a cibi grassi e prodotti caseari
- Barriera per profumi e aromi
- Buona sigillatura a caldo
- Facilmente imprimibile
- Resistente
- Si fanno prodotti termoformati per bicchieri, scatole, etc.
- Sostituisce il PS e PET in alcune applicazioni.



# Altri polimeri biodegradabili

- Policaprolattone (PCL) è un poliesteri sintetico alifatico ottenuto per apertura e polimerizzazione del caprolattone.
  - Adatto per oggetti per uso alimentare, come riempitivo e per borse di plastica
- Polibutilene succinato (PBS) è un poliesteri di sintesi biodegradabile con proprietà simili al PET.
  - È usato come pellicola per l'agricoltura, per l'imballaggio, per borse.



# Altri polimeri biodegradabili

- Copoliesteri alifatici-aromatici (AAC) combinano le proprietà biodegradabili dei poliesteri alifatici con la forza e le proprietà dei poliesteri aromatici.
- Es: Polibutilene succinato tereftalato ottenuto da una reazione di policondensazione tra il butandiolo, l'acido succinico e l'acido tereftalico.
  - I film prodotti sono trasparenti, flessibili, promettenti per avvolgere frutta e verdura.
- Sono compostabili.

# Bioplastica



Problema: alto costo!

BIOPOL: 6-7 \$/ lb - PVC: 60 Cent/lb



# Bioplastica

