

# Stato solido, liquido e plastificato degli alti polimeri lineari

Giulio Natta

*Gli alti polimeri organici a catena lineare, che costituiscono le più importanti categorie di materiali termoplastici (cloruro di polivinile e di polivinilidene, polistiroli, poliacrilati, resine viniliche in genere, siliconi, ecc.), presentano proprietà fisiche che, entro certi intervalli di temperatura, differiscono notevolmente da quelle delle sostanze a basso peso molecolare.*

*Sono in particolare le proprietà viscoelastiche, che si rivelano specialmente negli ampi intervalli di temperatura esistenti tra le temperature di congelamento (temperatura di trasformazione di secondo ordine) e le temperature di fusione, che differenziano gli alti polimeri lineari dalle altre categorie di solidi e di liquidi. I fenomeni di elasticità ritardata, e la tendenza a cristallizzare in modo reversibile (alti polimeri a catena ramificata) o irreversibile (alti polimeri a catena non ramificata) per effetto di sollecitazioni meccaniche sono delle proprietà tipiche delle macromolecole lineari.*

*Vengono rapidamente illustrate le cause strutturali che determinano le peculiari proprietà viscoelastiche degli alti polimeri e viene esaminata in particolare l'azione importantissima dei plastificanti.*

## Proprietà viscoelastiche degli alti polimeri.

Gli alti polimeri, ed in particolare gli alti polimeri a catena lineare, presentano, entro certi intervalli di temperatura, delle proprietà fisiche ben diverse da quella della massima parte delle altre sostanze solide o liquide. E sono proprio certe loro particolarissime proprietà meccaniche e termiche, quali le caratteristiche di elasticità degli elastomeri, di filabilità dei polimeri a struttura lineare, di plasticità ad alta temperatura e di apparente plasticità associata a fenomeni di elasticità ritardata a temperature più basse che hanno consentito le vaste e peculiari applicazioni pratiche di molte sostanze macromolecolari.

Nessuna sostanza a basso peso molecolare presenta infatti allungamenti elastici dell'ordine di grandezza di 700 per cento, quali certi elastomeri naturali e sintetici, nè si raffredda in modo sensibile se, cessando lo sforzo, ritorna elasticamente alla forma iniziale. Nessuna sostanza a basso peso molecolare presenta proprietà elastiche allo stato liquido come certi alti polimeri lineari ramificati. Nessuna sostanza amorfa a basso peso molecolare diventa cristallina se sottoposta ad uno stiramento meccanico, nè aumenta, per effetto di un allungamento, la sua resistenza meccanica (riferita all'unità di sezione) di alcune centinaia per cento della sua resistenza iniziale.

Negli alti polimeri inoltre, le frontiere tra lo stato solido e lo stato liquido sono talmente vaghe e la variazione di tutte le proprietà avviene in modo talmente graduale e continuo, che spesso ci si trova imbarazzati nel considerare certe materie plastiche come dei solidi o come dei liquidi ad alta viscosità o come qualcosa di meccanica-

mente diverso dagli uni o dagli altri. Mentre i vetri inorganici (che contengono anch'essi delle grosse molecole) si possono considerare come dei liquidi ad alta viscosità, non si può estendere tale affermazione agli alti polimeri lineari perchè ben diverso è il loro comportamento elastico e perchè molti alti polimeri (quali i politeni, le gomme, il nylon, certi derivati della cellulosa ecc.) risultano all'esame coi raggi x parzialmente cristallini anche molte decine di gradi al di sopra della temperatura di congelamento, ossia a temperature alle quali presentano già una elevata plasticità apparente.

Oggi con l'aumentare delle nostre conoscenze sulle proprietà degli alti polimeri, possiamo dire che un alto polimero lineare orientato (ed in particolare un alto polimero cristallizzabile) si comporta sotto certi punti di vista come se fosse solido nel senso della lunghezza delle lunghe catene e liquido in direzione normale. Ciò può renderci conto del comportamento anormale di certe sostanze ad alto peso molecolare. Ma anche gli alti polimeri amorfi (ossia non cristallizzabili) presentano per larghi intervalli di temperatura proprietà speciali, in un certo senso intermedie ma sotto certi aspetti ben diverse da quelle dei liquidi e dei solidi.

La forma delle molecole ha un effetto predominante sulle proprietà reologiche. La libera rotazione delle singole valenze carbonio-carbonio che è considerata come una delle basi della chimica organica classica, non può essere accettata, se non con certe limitazioni, nel caso della sua influenza sulle proprietà fisiche degli alti polimeri. Infatti si è potuto stabilire che l'energia potenziale per la rotazione attorno al singolo legame

C-C, assume dei massimi ogni 120°. Se si considera la probabilità per cui l'oscillazione superi i 120°, essa è piccolissima se riferita al periodo di tempo della oscillazione termica torsionale, e diventa notevole solo ad un lasso di tempo di minuti. Vi sono perciò delle barriere energetiche che limitano la facilità con cui si può passare da una ad un'altra configurazione isomera.

Mentre i doppi legami sono relativamente stabili e l'isomerizzazione della forma cis e trans può avvenire solo ad alte temperature, i legami semplici risultano relativamente flessibili anche a temperature basse. E' poi interessante notare che i legami singoli adiacenti ai doppi legami sono ancora più flessibili (1).

Per lunghe catene paraffiniche la forma lineare a zig-zag planare appare relativamente più stabile e ciò è dimostrato da certi orientamenti preferiti dalle molecole ad alto peso molecolare, anche allo stato liquido, quando particolari condizioni rendono minima l'energia potenziale di tale struttura. Questo non avviene se la molecola è libera in fase gassosa e nemmeno sciolta in un cattivo solvente; in tal caso tende a raggomitolarsi. Non avviene nemmeno a temperature alte, poichè le agitazioni termiche tendono a favorire gli equilibri tra le diverse configurazioni e predominano le probabilità statistiche sulle preferenze energetiche. Nei polimeri, così detti amorfi, che sono quelli in cui per lo più vi sono ramificazioni ed irregolarità nella forma della catena principale (poliisobutileni, polistiroli ecc.) le molecole sono in genere raggomitolate. Tendono invece alla forma lineare nei cosiddetti polimeri cristallini perchè facilmente, a temperature basse, l'associazione di tali molecole in fasci paralleli porta a configurazioni presentanti un minimo di energia potenziale.

Allo stato liquido gli alti polimeri lineari presentano, rispetto ai comuni liquidi, la caratteristica di reagire in modo ben diverso alle sollecitazioni meccaniche. Mentre ad es. nelle sostanze a basso peso molecolare è l'intera molecola che salta da una posizione in un'altra di equilibrio, negli alti polimeri invece si hanno due tipi di movimenti diversi, uno « macro-Browniano », secondo il quale è l'intera molecola che si sposta, l'altro « micro-Browniano », secondo il quale solo *segmenti* della molecola si spostano dalla loro precedente posizione di equilibrio ad un'altra, con contemporaneo cambiamento di forma della molecola. Durante una deformazione di un liquido ad alto peso molecolare, al movimento macro-Browniano corrisponde uno scorrimento viscoso, mentre al movimento micro-Browniano corrisponde una reazione elastica ritardata dovuta alla cosiddetta elasticità di configurazione.

La coesistenza di una forte elasticità ritardata e di uno scorrimento viscoso appare in modo estremamente appariscente in certi tipi di siliconi. Delle palle di tali siliconi lanciate a terra rimbalzano come di gomma, ma, posate a terra, lentamente si deformano in focacce, e per tempi

più lunghi assumono, come i normali liquidi, la forma del recipiente che le contiene.

Le speciali proprietà fisiche delle macromolecole determinano il comportamento di un polimero solido amorfo, che reagisce alle sollecitazioni meccaniche in tre modi diversi: elasticità istantanea, elasticità ritardata (detta di configurazione) e scorrimento viscoso.

Tale elasticità di configurazione, a differenza di quella istantanea, è in relazione con il tempo ed è la causa della cosiddetta *memoria elastica*. Quest'ultima si verifica quando l'elasticità di configurazione del polimero presenta diversi meccanismi con diversi tempi di ritardo. Si può mettere in evidenza tale fenomeno sottoponendo un provino a sollecitazione in senso opposto per tempi diversi.

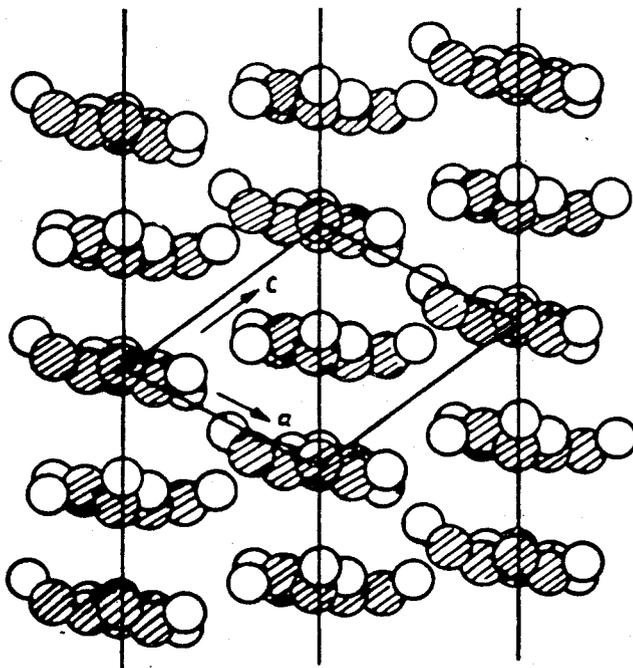
Qualora ad es. uno sforzo viene esercitato per un tempo sufficientemente lungo, tutti i diversi meccanismi di elasticità, anche i più ritardati, raggiungono lo spostamento di equilibrio e si ottiene la deformazione massima (a meno che non entri in gioco lo scorrimento viscoso). Se ora si scarica lo sforzo e si applica uno sforzo eguale e in senso opposto, ma solo per un breve tempo, si osserva una deformazione minore. Togliendo quest'ultimo sforzo si osserva un ritorno alla posizione di riposo attraverso un periodo in cui permane una deformazione in senso opposto a quella provocata dall'ultimo sforzo agente.

**Tabella I - Frazioni cristalline negli alti polimeri.**

	% di parte cristallina
<b>Cellulosa I (nativa)</b>	
Cotone	69 - 71
Ramie	68 - 70
Cellulosa di legno al solfito	65
Cellulosa di legno raffinata con alcali	70
Cellulosa di canna (bambù)	55
Fibra di juta greggia	47
Alfa cellulosa da juta	73
Cellulosa da batteri	40
<b>Cellulosa II (nativa)</b>	
Ramie mercerizzata	47
Cellulosa di legno mercerizzata	48
<b>Cellulosa II (rigenerata)</b>	
Viscosa	20 - 39
Fibra G (Viscosa - Du Pont)	53
Cellofane	40
Bemberg	38
Fortisan	49
<b>Gomme</b>	
Naturale non stirata (campioni freschi)	0
Stagionati 10 anni	28
"    30    "	35
Gomma crêpe max	48
Guttaperca	55 - 60
Gomma vulcanizzata non stirata	0
"    "    stirata	40
Politene a 18°	55
Politene a 115°	8 - 10
Nylon	50 - 70
Poliuretani	> 80

Tale comportamento differisce da quello che si osserva sui vetri inorganici, per i quali si hanno deformazioni elastiche istantanee e scorrimenti viscosi lenti. I comuni vetri si comportano dal lato meccanico, come solidi, rispetto ad azioni rapide, come liquidi rispetto ad azioni lente, ma per essi manca o presenta minima importanza la elasticità ritardata. In genere i fenomeni di elasticità ritardata si possono osservare in modo macroscopico su certi alti polimeri, operando a quelle temperature in cui i tempi di rilassamento assumono valori notevoli, ad es. dell'ordine di grandezza di decine di secondi o di primi. E' appunto il comportamento elastico ritardato ciò che differenzia maggiormente gli alti polimeri dalle altre sostanze liquide o solide.

Un aumento di temperatura, riducendo i tempi



di rilassamento, può in alcuni casi accelerare il ritorno del campione di alto polimero deformato nella sua precedente posizione di equilibrio. Così un campione di un alto polimero lineare, allungato a freddo sotto uno sforzo di trazione che ha agito per un lungo tempo, permane allungato se lo sforzo cessa, ma ritorna alla forma originaria se viene riscaldato. Abbiamo anche qui un esempio di ricordo elastico. Ad un osservatore che non conoscesse la storia del provino, sembrerebbe paradossale la contrazione che si verifica riscaldando il provino.

E' evidente come questi fenomeni possano presentare notevole importanza pratica ad es. nelle operazioni di iniezione di certe materie termoplastiche e come un'operazione condotta ad una temperatura bassa alla quale i tempi di rilassamento sono elevati, possa fornire prodotti non stabili come forma, a differenza di quelli ottenuti a temperatura più alta.

Vi sono poi alcuni casi in cui la reazione viscoelastica può essere accompagnata da modifica-

Fig. 1  
Schema della struttura micellare di fibre sintetiche (P = periodicità)

(Hermans = Kolloid Zeitschrift - 120, 3, 1951)

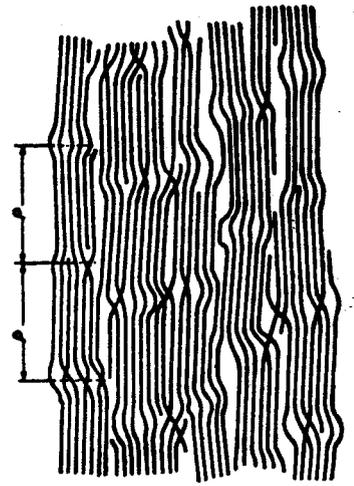


Fig. 2  
Sezione del reticolo cristallino dell'idrato di cellulosa normalmente alla direzione delle catene cellulose.

(Kast - Die Makromolekulare Chemie - 6, 114, 1951)

zioni chimiche e ciò si verifica ad es. in certe resine alchidiche (ad es. tra glicerina ed acidi bibasici) qualora sia ancora presente un catalizzatore di esterificazione.

Il comportamento viscoelastico degli alti polimeri amorfi, per lo meno nel campo dei piccoli sforzi (e delle piccole deformazioni) può essere rappresentato con dei modelli meccanici, ammettendo la sovrapposizione di tre effetti distinti, uno dovuto ad una reazione elastica istantanea, l'altro ad una reazione elastica ritardata, il terzo ad uno scorrimento viscoso.

### Alti polimeri cristallini.

Il problema si complica notevolmente quando si considerano invece i cosiddetti polimeri cristallini, per i quali si incontrano enormi difficoltà a rappresentarne il comportamento viscoelastico con un modello meccanico.

Il concetto di omogeneità che sta alla base del trattamento teorico dei polimeri amorfi non può più essere applicato ai polimeri cristallini (2). Soltanto in un caso, quello delle fibre cristalline, orientate, si è tentato di affrontare teoricamente il problema del loro comportamento viscoelastico. Le principali difficoltà sono dovute al fatto che il concetto di cristallinità negli alti polimeri

ha un significato diverso da quello comune per le sostanze che siamo abituati a considerare come cristalline (come i metalli, le sostanze inorganiche od organiche macrocristalline ecc.). Innanzitutto la cristallinità è sempre parziale negli alti polimeri. Anche nelle fibre orientate si ha soltanto una parte, dal 20 all'80% al massimo, di sostanza cristallina accompagnata da notevole quantità di sostanza amorfa; inoltre il passaggio dalle parti completamente amorfe a quelle completamente cristalline è graduale. Nel caso di polimeri molto alti una stessa molecola di polimero può far parte, con alcuni tratti della sua catena, di zone cristalline diverse e con altre parti di zone amorfe (3).

Per la cellulosa ad es. la lunghezza della macromolecola può raggiungere diverse migliaia di Å ( $10^{-8}$  cm) mentre le microfibrille cristalline hanno dimensioni corrispondenti a qualche centinaio di Å (200-500 Å) come lunghezza, qualche decina di Å come spessore.

Un'altra importante differenza tra sostanze cristalline a basso peso molecolare e quelle ad alto peso molecolare è dovuta al fatto che quelle a basso peso molecolare presentano una temperatura definita di fusione ed una definita variazione di entropia, ed inoltre, nel caso che vengano sottoposte ad elevatissime sollecitazioni meccaniche, denotano solo una piccolissima variazione della temperatura di fusione con la pressione. Per gli alti polimeri invece la fusione avviene a temperature diverse per certi cristalliti rispetto ad altri, ed inoltre l'applicazione di sollecitazioni meccaniche può innalzare anche di molte decine di gradi la temperatura di fusione e quindi variare notevolmente la entropia di fusione.

Questo comportamento non è da attribuirsi solo al fatto che gli alti polimeri non sono omogenei e sono costituiti da macromolecole di diverso peso molecolare, corrispondenti ad una distribuzione statistica attorno ad un determinato massimo di frequenza. Infatti al di sopra di un certo grado di polimerizzazione la temperatura di fusione non si eleva ulteriormente con l'aumentare della lunghezza della catena.

La causa di tale variazione della temperatura di fusione è dovuta invece al fatto che le sollecitazioni meccaniche provocano un orientamento delle molecole, che è il presupposto necessario perchè possa avvenire l'associazione di parti delle macromolecole in fasci paralleli che sono l'origine delle fibrille cristalline. La cristallizzazione che nella gomma naturale stirata avviene quasi istantaneamente richiede invece decine di anni nella gomma naturale non vulcanizzata e non sottoposta ad azioni meccaniche.

Comunque il concetto di cristallinità è sempre relativo; zone completamente cristalline e zone completamente amorfe non rappresentano che i limiti estremi di ordine e di disordine. Sussistono

in ogni campione di alto polimero cosiddetto cristallino numerosi stadi intermedi coesistenti.

Tipico di molti alti polimeri lineari (ma meno evidenti per la cellulosa naturale) è il fatto che la cristallinità è fortemente favorita dall'azione di sforzi di trazione, per quanto il comportamento dei diversi polimeri differisca notevolmente da un tipo ad un altro di alto polimero. Il comportamento del saran (polivinilidene-cloruro) differisce notevolmente da quello del nylon, del perlon e tutti questi da quello della gomma. Per il caucciù la cristallizzazione a temperatura sopra i  $-40^{\circ}$  ha luogo in brevi tempi solo per effetto dello stiramento, ed è funzione dell'entità di quest'ultimo e scompare se cessa lo sforzo; per il saran invece lo stiramento facilita la cristallizzazione e determina l'orientamento dei cristalli; ma questi permangono cessato lo sforzo.

Per la gomma la cristallizzazione favorisce gli allungamenti e siccome essa inizia solo dopo un allungamento di circa il 200%, si osserva che, dopo tale deformazione, bastano piccoli incrementi di tensione per provocare allungamenti notevoli, sino a che, raggiunta una cristallizzazione molto spinta il materiale diventa rigido ed occorrono notevoli sforzi per ottenere piccole ulteriori deformazioni.

Nella cristallizzazione del caucciù poco vulcanizzato si ha un aumento di densità da 0,93 a 0,965. Durante la cristallizzazione si ha una diminuzione di energia interna ossia si ha sviluppo di calore.

Le curve deformazione/sollecitazione assumono una tipica forma ad S. Le elevate resistenze non sono dovute soltanto al fatto che l'alto polimero è cristallizzato, ma all'orientamento dei cristal-

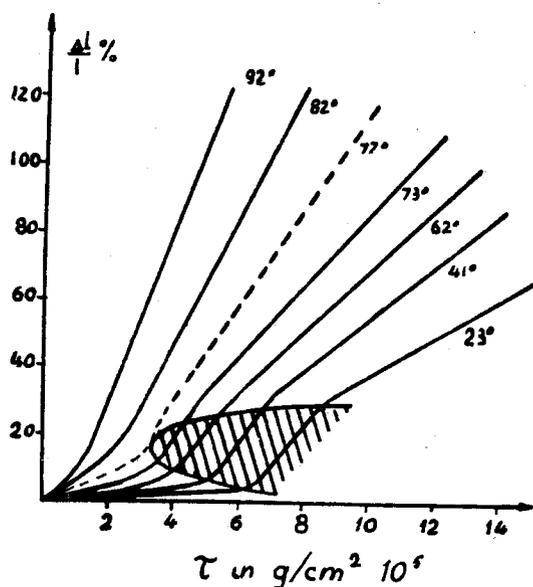


Fig. 3 - Diagramma - Allungamento - Sforzo per fibre sintetiche Pe Ce a diverse temperature - La parte tratteggiata corrisponde alla coesistenza di due fasi.

lini. Una gomma fatta cristallizzare a  $-50^{\circ}$  previa trazione presenta una resistenza multipla di quella della gomma cristallizzata senza previo allungamento.

Questo comportamento non è limitato al caucciù ma è presentato da molte fibre sintetiche. Vi sono poi dei fenomeni accessori che possono apparire paradossali. Un elastomero non vulcanizzato sottoposto a temperatura alta ad un piccolo sforzo per lungo tempo subisce uno scorrimento viscoso maggiore di quello che subisce un identico campione sottoposto ad uno sforzo maggiore per lo stesso tempo. Ciò è dovuto al fatto che solo sotto uno sforzo elevato ha luogo la cristallizzazione che impedisce lo scorrimento viscoso e conseguentemente certi alti polimeri molto tesi si deformano meno in un lungo periodo di tempo che quelli meno tesi. Le cristalliti si influenzano reciprocamente come se esistessero dei legami trasversali tra di loro e ciò è dovuto al fatto che segmenti diversi della stessa macromolecola possono far parte di cristalliti diverse. L'elastomero teso, parzialmente cristallizzato, si comporta quindi come se fosse parzialmente vulcanizzato.

Altri comportamenti interessantissimi si osservano per il Saran (cloruro di polivinilidene) che, come si è già accennato, presenta caratteristiche meccaniche ben diverse del caucciù. Il Saran se viene portato a temperatura elevata è amorfo, per raffreddamento a temperatura superiore all'ordinaria presenta una cinetica di cristallizzazione analoga al caucciù. La velocità di cristallizzazione dipende dalla temperatura.

Se si raffredda però bruscamente il Saran dopo l'estrusione, si ottiene un materiale amorfo sottoraffreddato, che cristallizza solo con estrema lentezza, molle, flessibile. Un riscaldamento, contrariamente a quanto avviene in generale per le resine termoplastiche, rende il prodotto duro e resistente. Nessun processo chimico accompagna questa trasformazione che è dovuta solo alla cristallizzazione.

La massima parte degli alti polimeri cristallini presenta analoghi comportamenti elastici nei riflessi delle lente variazioni di temperatura. Sottoponendo dei fili di cotone, di nylon, ecc. ad un carico costante (ad es.  $1/30$  del carico di rottura) per alcune ore, essi subiscono un certo allungamento (ad es. a  $90^{\circ}$  circa  $4,5\%$  per il cotone,  $1,5\%$  per il nylon).

Se poi mantenendo costante il carico si riscalda a  $150^{\circ}$  si osserva una contrazione (fenomeno analogo a quello che si verifica per il caucciù in altri intervalli di temperatura). Tale contrazione è piccola per il cotone (circa  $1\%$  del precedente allungamento) elevata per il nylon oltre il  $40\%$  sino al  $50\%$  dell'allungamento totale. Un ulteriore raffreddamento causa un allungamento sino al primitivo valore, un riscaldamento, una identica contrazione. Non si può spiegare questo comportamento se non attribuendolo all'effetto del-

la cristallizzazione che favorisce l'allungamento, mentre la fusione dei cristalli (ossia la trasformazione in sostanza amorfa) causa una contrazione per effetto della tendenza a raggomitolarsi delle molecole che cristallizzate erano diritte ed orientate nel senso dell'asse del filo. Per il nylon tale fenomeno risulta perfettamente reversibile ed i cicli di allungamento e di contrazione si ripetono esattamente prolungando il riscaldamento ed il raffreddamento in tempi di circa  $15-20^{\circ}$  per un gran numero di cicli.

Interessante è il comportamento delle fibre celulosiche per le quali la cinetica della deformazione a trazione (ad un carico ad es. di circa  $0,7$  gr. per denaro) è tale che la curva allungamento tempo assume, astruendo da un piccolo allungamento elastico istantaneo, un andamento quasi rettilineo in un diagramma semiesponenziale in cui gli allungamenti sono espressi in funzione del logaritmo del tempo e ciò per tempi che vanno dal decimo di secondo al milione di secondi (300 ore).

Pur trattandosi di materiale orientato e già in parte cristallino, anche se non teso, si ritiene che un'ulteriore piccola cristallizzazione abbia luogo col tempo che provoca un continuo ulteriore allungamento.

Questa ipotesi può apparire in contrasto con quanto ritengono altri studiosi, secondo i quali le sollecitazioni meccaniche non alterano sostanzialmente i rapporti tra parte amorfa e parte cristallina per la cellulosa, ma non lo è se si considerano solo le grandi variazioni di tali rapporti.

Nel caso particolare degli alti polimeri cellulosici il comportamento viscoelastico è estremamente complicato dal fatto che oltre all'orientamento che Kast chiama «di quantità» dovuto all'avvicinamento dell'asse dei cristalli a quello del filo, si presenta un altro orientamento (detto di qualità) dovuto alla distribuzione delle normali alle facce delle laminette cristalline rispetto all'asse delle fibre. Quest'ultimo orientamento prevale nei fogli laminati (4).

L'orientamento laminare che si presenta pure in certi fili fortemente stirati caratterizza elevata resistenza a trazione ma eccessiva fragilità. Uno scarso orientamento delle laminette a favore dell'orientamento dei bastoncini favorisce l'allungamento a rottura.

La cellulosa rappresenta però una sostanza che presenta caratteristiche speciali e che poco si presta a considerazioni di carattere generale, perchè a differenza della maggior parte degli alti polimeri termoplastici non può essere resa completamente amorfa per riscaldamento. La completa fusione avverrebbe solo a temperature troppo alte alle quali inizierebbe una decomposizione termica.

E' possibile aumentare notevolmente la parte amorfa per prolungata macinazione, ma è inte-

ressante notare che la cellulosa così macinata, che appare amorfa ai raggi X, ritorna in parte cristallina per semplice inumidimento con acqua. Durante la macinazione scompare l'orientamento ma non la periodicità delle catene glucosiche nelle singole molecole, che è la causa della tendenza alla cristallizzazione.

### Alti polimeri amorfi.

Come il concetto di « cristallinità » assume un significato particolare per gli alti polimeri così pure quello di « non cristallinità » che non deve essere considerata sempre corrispondente ad uno stato amorfo.

Come per cristallinità si intende normalmente per gli alti polimeri la cristallinità roentgenografica, così per stato amorfo si deve intendere quello amorfo roentgenograficamente. Tale stato « amorfo » non deve però essere considerato sempre equivalente ad « isotropo ». Lo stesso caucciù debolmente stirato e certi polimeri lineari non cristallizzabili, anche se fortemente stirati, risultano fortemente orientati e appaiono ad esempio fortemente birifrangenti: cionondimeno sono roentgenograficamente amorfi. Lo stato orientato non è perciò sempre associato ad uno stato cristallino. La cristallinità è rilevabile roentgenograficamente solo quando la lunga catena è costituita da una regolare successione di eguali aggruppamenti costitutivi, dimostranti una periodicità in una o più dimensioni, e quando un trattamento termico e meccanico o lo stesso modo di formazicne (struttura nativa per la cellulosa) portano all'associazione, almeno parziale, di tali lunghe catene in fasci fibrosi o lamellari. Tale associazione è legata ad un forte effetto termico quindi ad una forte variazione di entropia.

Quando le macromolecole, pur essendo lineari, non presentano una periodicità regolare, ad es. quando nella formazione di polimeri vinilici si ha una distribuzione statistica di legami testa-testa o testa-coda dei radicali monomeri, si ottiene un alto polimero lineare, orientabile per effetto di azioni meccaniche, che può diventare anisotropo, birifrangente, ma che per lo più appare roentgenograficamente amorfo.

Le variazioni di entropia nel passaggio tra lo stato amorfo e quello orientato non cristallino sono molto minori che nel passaggio tra amorfo e cristallino.

I massimi calori di fusione si osservano per tale ragione negli alti polimeri di tipo cristallino. Nel poliuretano ad es. si osserva secondo Jenckel (5) un calore di fusione di 70 cal/grammo che è eccezionale se si considera che le sostanze organiche presentano in generale calori di fusione compresi tra 10 e 40 cal. e solo pochissime le cui molecole sono associate (quali certi acidi organici e certi esteri e polialcoli) presentano calori di fusione compresi tra 40 e 60 cal/g., ma nessuna, a quanto mi risulta, arriva alle 70 cal.

La presenza di ramificazioni nella catena degli alti polimeri impedisce la cristallizzazione, anche quando vi è una periodicità regolare nella disposizione delle catene laterali.

Il poliisobutilene ad es. è più difficilmente cristallizzabile del politene.

Un nuovo metodo che consente di determinare la presenza di ramificazioni è stato trovato da noi ed è basato sulla misura di velocità di propagazione dagli ultrasuoni (6).

Le soluzioni di polimeri contenenti ramificazioni (poliisobutileni, polimetacrilato di metile, ecc.) denotano velocità di propagazione più basse di quelle teoriche, mentre le soluzioni di polimeri non ramificati (nylon) o poco ramificati (politene) presentano velocità di propagazione eguali o vicine al teorico.

### Processi di deformazione stazionaria.

Se consideriamo gli alti polimeri alla stregua di liquidi, ossia in quelle condizioni di temperatura che più si avvicinano come proprietà a quelle dei liquidi, dobbiamo esaminare in primo luogo i processi di deformazioni stazionarie.

Mentre le sostanze a basso peso molecolare si comportano a basse velocità di scorrimento come liquidi newtoniani, per i quali tale velocità è proporzionale allo sforzo tangenziale ed all'inverso della viscosità, gli alti polimeri si comportano invece in modo molto diverso dai liquidi newtoniani. Per essi si può parlare tutt'al più di una viscosità apparente (che non è una costante fisica della sostanza) ma che varia in modo continuo, pur mantenendo costante la temperatura, a seconda del valore dello sforzo tangenziale. E' da tener bene presente che stiamo ora considerando soltanto i processi stazionari ossia le velocità a sforzo costante dopo trascorso un periodo iniziale di avviamento.

Se si esprime la velocità di scorrimento in funzione dello sforzo tangenziale, mentre per i liquidi newtoniani si ha una funzione lineare con un coefficiente angolare eguale alla fluidità ossia all'inverso della viscosità e quindi risulta  $v = K\tau$ , per gli alti polimeri si ha una funzione  $v = K\tau^n$  dove  $n$  è diverso da 1 (7).

Esprimendo  $v$  e  $\tau$  in un diagramma doppiamente logaritmico, si ha una retta con coefficiente angolare  $n$ , e con un'ordinata all'origine (per uno sforzo unitario) eguale a  $K$ . Pur essendo  $n$  privo di dimensioni,  $n$  appare essere una costante caratteristica per ogni materiale.

Naturalmente  $n$  varia con la temperatura e la sua funzione  $n = f(1/\tau)$  mostra un massimo che corrisponde alla temperatura di transizione. Il valore di tale massimo come pure l'intervallo in cui  $n > 1$  sono pure caratteristici per ogni sostanza.

Gli alti polimeri si comportano quindi in modo diverso non solo dei liquidi newtoniani, ma an-

che dei cosiddetti *corpi di Bingham*, i quali si deformano in modo elastico sino ad un certo valore della sollecitazione, e per i quali lo scorrimento viscoso comincia solo (e con  $n = 1$ ) quando la sollecitazione supera un valore determinato. Come hanno messo recentemente in evidenza Sheele e Timm (7) particolare interesse dal punto di vista pratico presenta l'integrale  $W = \int_0^v \tau dv$ ,

che può essere definita come un'energia assorbita nella deformazione plastica riferita all'unità di superficie e di tempo.

Il valore effettivo di  $W$  dipende dal limite superiore di integrazione, riferendosi ad es. a  $v = 1$  si ha un valore comparabile di  $W$ , che viene chiamato capacità specifica di assorbire lavoro nella deformazione plastica.

Interessante è la variazione di  $W$  con la temperatura. L'energia di attivazione  $Q_w$  di essa, esprimendo  $W = Ae^{\frac{Q_w}{RT}}$  dipende dal grado di polimerizzazione ed è una funzione lineare decrescente del logaritmo della viscosità. Tale energia di attivazione è tanto minore quanto minori sono le forze coesive intermolecolari. E' minima per il poliisobutilene e diminuisce coll'aumentare del grado di polimerizzazione, per lo meno entro il campo dei pesi molecolari non troppo alti, nel quale si verificano fenomeni di flusso stazionario.

I polimeri che presentano gruppi polari associabili, oppure che sono impediti nel loro movimento da rigidi gruppi laterali ad es. il polistirolo, presentano elevata energia di attivazione della capacità di assorbire lavoro nella deformazione.

I plastificanti diminuiscono la capacità di assorbire lavoro nella deformazione, ma in generale non l'energia di attivazione di essa, come è stato dimostrato per l'acetato di polivinile plastificato con esteri ftalici. Per il polistirolo si ha invece un aumento di tale energia di attivazione sino ad una certa concentrazione critica, alla quale si può ammettere che le macromolecole raggiungono la loro piena mobilità.

Il comportamento particolare degli alti polimeri nello scorrimento viscoso è però limitato ad un più o meno grande intervallo di temperatura, al di sopra della temperatura di transizione. Per temperature molto alte, come pure per temperature molto basse, l'esponente  $n$  si avvicina ad 1, quindi si avvicina al comportamento di liquidi newtoniani.

I processi di deformazione nel campo dello scorrimento non newtoniano sono parzialmente reversibili (a differenza dello scorrimento newtoniano) e legati all'esistenza di una distribuzione dei diversi tempi di rilassamento dovuti alla complessità dei meccanismi coesivi. E' questa la ragione per cui ad alta temperatura, dove i tempi di rilassamento diventano piccolissimi, ritorna il

comportamento newtoniano. Anche per sforzi estremamente piccoli, pei quali le velocità di scorrimento sono talmente piccole che si può raggiungere l'equilibrio strutturale, si può ancora avere il flusso newtoniano.

### Temperatura di congelamento o di trasformazione di seconda specie.

Le proprietà peculiari viscoelastiche degli alti polimeri, alle quali abbiamo accennato, si modificano bruscamente ad una temperatura che è caratteristica per ogni tipo di alto polimero. In un intervallo assai ristretto di temperatura (per lo più entro una diecina di gradi) si ha infatti un cambiamento notevolissimo delle proprietà meccaniche e termiche. A seconda delle proprietà considerate queste brusche variazioni di proprietà possono avvenire a temperature leggermente diverse che però differiscono solo di pochi gradi.

Basandosi su misure di calore specifico e di coefficiente di dilatazione si osserva una brusca variazione di essi ad una temperatura che nella letteratura tedesca è chiamata *Erfriertemperatur* (temperatura di congelamento) che è bene distinta e molto al di sotto della temperatura di fusione (*Schmelztemperatur*). Nella letteratura inglese essa viene chiamata temperatura di trasformazione.

Per il politene ad es. la temperatura di fusione è sopra  $100^\circ$  quella di congelamento di  $-68^\circ$ .

La variazione di entropia  $\Delta S$  connessa col processo di fusione varia se si raffredda al di sotto della temperatura di fusione a causa della differenza di calore specifico fra fase solida e liquida, ma resta praticamente costante al di sotto della temperatura di congelamento per un ulteriore raffreddamento. Ciò significa che il calore specifico del solido cristallino e del vetro al di sotto di quest'ultima temperatura sono eguali.

Una sostanza difficilmente cristallizzabile raffreddata al di sotto della temperatura di fusione si comporta come un vetro (liquido sottoraffreddato) ossia come un liquido molto viscoso, ma esso, ulteriormente raffreddato oltre alla temperatura di congelamento, perde le sue proprietà di liquido ed assume un calore specifico identico o quasi a quello del solido cristallino.

A tale temperatura si osserva anche una variazione brusca dei coefficienti di dilatazione. Per certi altri polimeri organici non cristallizzabili, quale lo stirolo, la curva del coefficiente di dilatazione allo stato vetroso (sopra la temperatura di congelamento) non si interseca con la curva corrispondente allo stato solido estrapolata sino alla temperatura di congelamento ma si raccorda in un intervallo di temperatura. Ciò è dovuto al fatto che entro tale intervallo le variazioni di volume sono lente ed il coefficiente di dilatazione assume valori diversi a seconda del tempo in cui ha luogo il raffreddamento. A causa della ele-

vata viscosità le molecole dell'alto polimero impiegano un lungo tempo a trovare la loro posizione di equilibrio e perciò la contrazione è lenta. Nella letteratura inglese tale temperatura viene definita di trasformazione di second'ordine, analogamente a quanto avviene per l'elio liquido, per il quale nella trasformazione a tale temperatura, che è vicina allo zero assoluto, non si ha variazione di volume ma solo una brusca variazione del calore specifico e del coefficiente di dilatazione. In base a considerazioni termodinamiche molti studiosi non sono d'accordo nel considerare come trasformazione di second'ordine ciò che avviene negli alti polimeri alla temperatura di congelamento (8).

A tale temperatura si ha anche una brusca variazione di viscosità e si può perciò considerare come temperatura di congelamento quella alla quale la viscosità assume un valore dell'ordine di grandezza di  $10^{13}$  e secondo altri autori il valore di  $10^{11}$  (ad es. per il polistirolo). Ha però poca importanza pratica considerare il valore di  $10^{11}$  o di  $10^{13}$  perchè la viscosità in prossimità della temperatura di congelamento aumenta di 10 volte per una variazione di 2-3°.

Le perdite dielettriche assumono i valori massimi a temperature leggermente al di sopra della temperatura di congelamento alle quali le deformazioni elastiche risultano molto frenate. Anche le perdite meccaniche che possono essere facilmente misurate in base alla reazione elastica ad oscillazioni torsionali (9) assumono valori massimi in prossimità della temperatura di congelamento.

Anche la resistenza elettrica per i vetri inorganici e per certi tipi di polivinilcloruro varia bruscamente alla temperatura di congelamento e ciò è in relazione con la variazione di viscosità. Certamente le proprietà che più tangibilmente si modificano vicino alla temperatura di congelamento sono quelle meccaniche e difatti si osserva un aumento notevole del modulo elastico ed un brusco abbassamento della resilienza. La temperatura di congelamento coincide od è molto vicina alla temperatura di infragilimento (Brittle point) alla quale il materiale facilmente si frantuma sotto un urto meccanico.

Le sopraccennate variazioni brusche di proprietà fisiche si verificano a temperature non sempre identiche ma per lo più a temperature crescenti per le diverse proprietà considerate secondo il seguente ordine (10):

Calore specifico  
coefficiente di dilatazione  
resistenza elettrica  
perdite meccaniche  
temperatura di infragilimento  
perdite dielettriche

La temperatura di congelamento assume un'importanza notevole per gli alti polimeri ed in

molti casi (gomma ed altri elastomeri, cloruro di polivinile plastificato ecc.) rappresenta il limite minimo di temperatura alla quale cessano le principali applicazioni di tali prodotti.

### Plastificanti.

Al particolare comportamento fisico degli alti polimeri lineari puri, corrisponde un comportamento pure particolarissimo per quanto riguarda le loro miscele con sostanze a basso peso molecolare. L'elevata viscosità delle soluzioni diluite, i fenomeni di gelificazione e di rigonfiamento, i fenomeni di plastificazione sono caratteristici degli alti polimeri.

In questa breve relazione mancherebbe il tempo per esaminare le proprietà delle soluzioni diluite. Mi limiterò ad alcuni accenni sul fenomeno della plastificazione e sul comportamento viscoelastico dei materiali plastificanti, che presentano un'importanza basilare per le applicazioni pratiche di certi materiali plastici. Le interazioni tra le molecole di plastificati e quelle dell'alto polimero sono della stessa natura di quelle che si osservano tra le molecole delle sostanze a basso peso molecolare, ma gli effetti provocati dalla presenza di lunghe catene sono caratteristici. I fenomeni di associazione e di orientamento reciproco che si osservano tra parti di molecole a natura polare, in particolare le associazioni dovute ai legami idrogeno, sono ben note per le sostanze a basso peso molecolare, determinano le solubilità reciproche, influiscono sulla tensione di vapore e su molte altre proprietà delle miscele.

Negli alti polimeri che contengono dei dipoli localizzati, ossia dei punti che sono capaci di esercitare delle energiche forze intermolecolari, questi ultimi hanno tendenza a raggrupparsi tra di loro e se il raggruppamento avviene tra dipoli della stessa molecola quest'ultima tende a raggomitolarsi assumendo forma sferica e se avviene tra i dipoli di macromolecole diverse si ha un irrigidimento del materiale analogo a quello provocato da ponti trasversali. Si ha allora una specie di vulcanizzazione dovuta ai ponti formati dall'associazione dei dipoli, che è però termolabile, perchè un aumento di temperatura ne causa la dissociazione. Il materiale perciò perde la sua plasticità e la sua elasticità a meno di non operare a temperature alle quali le agitazioni termiche superano le barriere energetiche insite nell'associazione dei dipoli.

Aggiungendo un plastificante, sostanza essa pure polare, i dipoli del plastificante si associano a quelli delle macromolecole formando dei legami che sostituiscono almeno parzialmente quelli tra i dipoli delle macromolecole. Poichè i plastificanti posseggono normalmente una parte delle molecole di natura non polare, ed in generale delle catene alifatiche o ariliche che presentano tra di loro una scarsa coesione molecolare, ogni ma-

cromolecola risulta fasciata da un involucro esterno costituito da parti meno facilmente associate. Nella seguente tabella sono indicati i valori, espressi in calorie, delle coesioni tra diversi gruppi (11).

Tabella II - Azione reciproca tra i gruppi.

	Coesione molecolare
(-CH <sub>2</sub> -), (-CH <sub>2</sub> -) polietilene	1000
(-CH <sub>2</sub> -), (-CH <sub>2</sub> ) pollisobutilene	1200
(-CH <sub>2</sub> -), (-CH = CH-) polibutadiene	1100
(-CH <sub>3</sub> -), (-CH = CCH <sub>3</sub> -) gomma	1300
(-CH <sub>2</sub> -), (-CHCl-) cloruro di polivinile	2600
(CH <sub>2</sub> -), (-COOCH <sub>3</sub> -) polivinilacetato	3200
(-OOC CH <sub>3</sub> ), (-O-) acetato di cellulosa	4800
(-OH), (-O-) cellulosa	6200
(-CHCl-), (-COOR) cloruro di vinile-plastificanti	4000

Ad esempio nel cloruro di polivinile la forza coesiva tra (CH<sub>2</sub>) di una catena ed il gruppo (CHCl) di un'altra è di 2600 calorie, mentre la forza coesiva tra il gruppo (CHCl) ed un gruppo (COOR) è di circa 4000 calorie. E' facile comprendere come il gruppo polare del plastificante si leghi al gruppo (CHCl) delle macromolecole cloroviniliche dissociando il più debole legame tra questo ed il gruppo metilenico, formando un complesso polimero-plastificante che si comporta dal punto di vista delle proprietà viscoelastiche come un nuovo composto. Le macromolecole plastificate risultano allontanate ed avvolte da un guscio esterno costituito dalle parti della molecola del plastificante contenenti radicali di idrocarburo. Il polimero si comporta come una nuova specie macromolecolare in cui i gruppi laterali inattivi sostituiscono i primitivi gruppi polari. La minore forza coesiva tra i segmenti alifatici tra di loro rispetto a quella tra gruppi aromatici è la causa del diverso comportamento dei plastificanti aventi lunghi radicali alifatici (ftalato di ottile, sebacato di ottile, ecc.) rispetto a quelli aventi natura aromatica (fosfato di cresile, dibenzilftalato ecc.).

I migliori plastificanti presentano più di un gruppo polare (almeno due) nella loro molecola e poichè uno di essi si può associare ad un gruppo polare di una molecola di alto polimero, e l'altro ad un'altra molecola, si ha formazione di ponti trasversali tra le diverse macromolecole che, per lo meno al di sotto di una certa temperatura, impediscono gli scorrimenti viscosi. Il plastificante ha quindi un effetto di permettere uno scorrimento elastico delle molecole ma anche quello di impedire uno scorrimento plastico ed agisce perciò come un vulcanizzante termolabile. Il cloruro di polivinile plastificato appare amorfo ai raggi X, ma diventa parzialmente cristallino se viene teso (12).

Vi è tutta una variazione graduale di proprietà,

a seconda della natura del plastificante, che si rileva particolarmente nello studio delle proprietà viscoelastiche. Ad es. gli idrocarburi alchilarilici hanno una certa azione plastificante sul polistirolo, ma siccome le forze coesive tra macromolecole e alchilbenzolo sono molto piccole l'energia di attivazione della viscosità e la resistenza interna ritardante i cambiamenti di configurazione sono più piccole per il materiale plastificato che per quello non plastificato e quest'ultimo ha maggiore tendenza allo scorrimento viscoso. La durata della vita media del complesso polimero-plastificante è breve rispetto alle scale dei tempi sperimentali e la distribuzione relativa plastificante e macromolecola avviene a caso. Si tratta in questi casi di cattivi plastificanti per lo meno rispetto ai comuni impieghi dei plastificanti.

Nel caso invece di forti associazioni polari tra macromolecole e plastificanti (come tra fosfato di cresile e cloruro di polivinile) i legami sono più stabili, e quando il plastificante possiede più gruppi polari e quindi può formare dei legami trasversali, si genera una specie di struttura gelificata. Poichè la vita media dei singoli aggregati è notevole, il plastificante plastifica la reazione elastica di configurazione e non lo scorrimento viscoso.

Un cattivo plastificante (quale ad es. un alchilbenzolo per il polistirolo) plastifica invece entrambi i processi, sia la elasticità di configurazione, sia lo scorrimento viscoso.

Nello studio viscoelastico dei materiali plastificati e soprattutto nel confronto dei diversi plastificanti è necessario estendere le prove meccaniche a temperature ed a concentrazioni diverse, ma soprattutto confrontare tempi sperimentali sufficientemente lunghi.

Da certi punti di vista l'effetto del plastificante può essere paragonabile a quello di un aumento di temperatura, ossia il plastificante sposta verso le basse temperature certe proprietà dell'alto polimero, ad es. la temperatura di infragilimento (Brittle point) e le temperature alle quali si osservano determinate rigidità o determinate proprietà elastiche.

Un buon plastificante trasforma il cloruro di polivinile da un materiale duro con un modulo di circa 10<sup>8</sup> in un materiale elastico con un modulo di 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup>. Lo stesso risultato è ottenuto con concentrazioni tanto minori di plastificante quanto più alta è la temperatura. Il calore di attivazione dell'elasticità di configurazione è abbassato gradualmente da 75 Kcal per il polimetilmetracrilato non plastificato al di sotto di 50 Kcal per lo stesso fortemente plastificato. Ciò corrisponde ad un appiattimento della curva elastica in funzione della temperatura (13).

Una enorme differenza presentano i diversi plastificanti per quanto riguarda la flessibilità a bas-

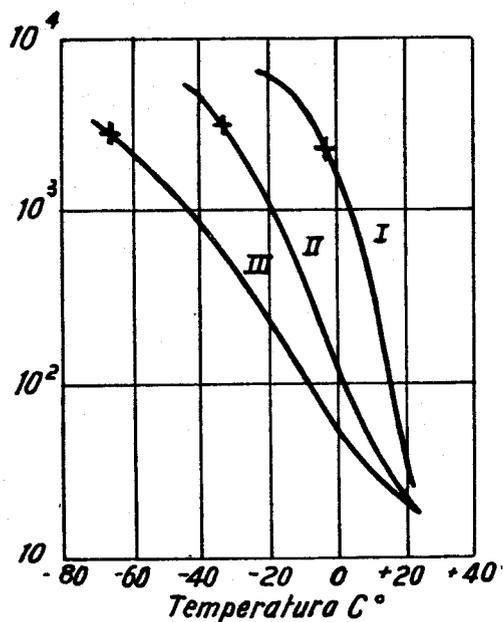


Fig. 4 - Rigidità "a 5 secondi", di vinilite plastificata con 35%

- I - Tricresilfosfato
- II - Diottilftalato
- III - Triottilfosfato
- + Rigidità alla temperatura di infrangimento.

per il materiale plastificato che per quello non plastificato. Ad es. la curva del cloruro di vinile non plastificato quasi si sovrappone a quello del prodotto plastificato con il 30% di ftalato di ottilite se si sposta la scala delle temperature di 60-70°. La curva dell'allungamento per uno sforzo costante in funzione della temperatura ha un aspetto analogo per il fosfato di cresile a quello dello ftalato di ottilite, soltanto la curva è più ripida perchè col tricresilfosfato si osserva un maggiore calore di attivazione.

Un'altra differenza risulta dall'esame delle deformazioni in funzione del tempo. Il triottilfosfato si comporta sotto certi punti di vista come lo ftalato di cresile e fornisce curve ancora meno inclinate. Il tricresilfosfato si deforma di più del triottilfosfato per azione di sforzi molto prolungati, mentre l'ottilfosfato si allunga di più per sforzi di breve durata ed è più flessibile. L'uno fornisce una rapida risposta elastica, l'altro una risposta elastica lenta.

Ma anche per tali deformazioni elastiche ritardate il ritorno elastico avviene completamente, e richiede un tempo identico a quello che era stato richiesto per l'allungamento. Per una vinilite plastificata con 35% tricresilfosfato di fronte ad allungamenti elastici istantanei dell'ordine

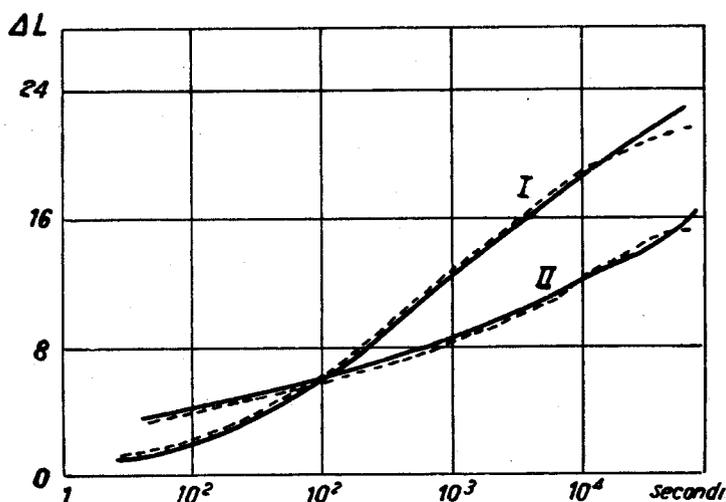


Fig. 5

- Curve della deformazione ———
- e del ritorno elastico - - - - -
- per vinilite plastificata a 20° con
- I 35% Tricresilfosfato
- II 35% Triottilfosfato

sa temperatura. Da questo punto di vista i plastificanti di natura aromatica sono molto peggiori di quelli di natura alifatica. Le curve di rigidità in funzione della temperatura sono molto ripide per il fosfato di cresile, per lo ftalato di benzile, meno per lo ftalato di ottilite, ancora meno per il fosfato di ottilite (14).

Tutti questi plastificanti usati ad es. in proporzioni del 35% in peso forniscono eguali caratteristiche di rigidità a 25° (85-105 Kg/cm<sup>2</sup>), ma la temperatura di infrangimento con una rigidità dell'ordine di grandezza di 100 volte superiore, si ha per il fosfato di cresile a 0°, per il diottilftalato a -30°, per il triottilfosfato a -60°.

E' interessante osservare come la curva rigidità-temperatura mantiene un andamento analogo sia

di grandezza del 2%, si hanno allungamenti elastici ritardati dell'ordine di grandezza del 20-25% per tempi di 10<sup>5</sup> secondi. Il ricupero elastico avviene in modo praticamente completo con deformazioni permanenti minori dell'1%. Le curve della fig. 5 si riferiscono al ritorno elastico dopo la prima deformazione ed alla deformazione dopo il primo ritorno elastico (15).

Malgrado la notevole importanza pratica dell'impiego dei plastificanti, ed il grande numero di prove di carattere tecnico che sono state effettuate sul loro impiego, non sono ancora state trovate delle leggi di carattere generale che consentono di prevedere quantitativamente i diversi effetti provocati dall'aggiunta di plastificanti, sulla sola base delle proprietà fisiche e chimiche di quest'ultimi.

I diversi tentativi di esprimere le proprietà dei prodotti plastificati in funzione di alcune proprietà fisiche caratteristiche delle macromolecole e del plastificante (come ad es. della temperatura di congelamento, delle viscosità, dei pesi molecolari, dei momenti dipolari ecc.) hanno portato a delle relazioni che valgono talvolta per un determinato alto polimero e per una determinata categoria di plastificanti, ma non valgono più se si cambia il tipo di alto polimero o la natura dei plastificanti.

Vediamo perciò nella letteratura recente delle affermazioni talvolta contraddittorie.

E' ammesso in generale che tanto più bassa è la temperatura di congelamento del plastificante e tanto maggiori sono la sua azione plastificante e l'abbassamento della temperatura di solidificazione nel prodotto plastificato. Ciò non si verifica in tutti i casi. Molti plastificanti sono solidi: ad esempio la canfora e la ftalide sono dei plastificanti della nitrocellulosa sebbene fondano rispettivamente a 176° e a 73°. Il trifenilfosfato che fonde a +50° è un discreto plastificante per il cloruro di polivinile e aggiunto in proporzioni di 1:2 ne abbassa la temperatura di infragilimento al di sotto di 0°. E' indubbiamente un plastificante peggiore dell'etilestilftalato e dell'etilestilsebacato che fondono entrambi a -55°. Fra questi due ultimi il secondo è molto più efficace a bassa temperatura, pur fondendo alla stessa temperatura.

Vediamo affermato che per eguali concentrazioni di plastificante, espressi non in molecole ma in gruppi fondamentali, la temperatura di congelamento viene molto abbassata quando le forze associative tra plastificante e macromolecole sono deboli, e poco abbassate quando sono forti. Questa regola non è valida se non per serie di plastificanti aventi gli stessi tipi di funzioni organiche. Per il cloruro di polivinile i migliori plastificanti, che pertanto abbassano notevolmente la temperatura di congelamento, sono sostanze che contengono solo una parte della molecola che si può dire indifferente rispetto alle forze associative con un'altra parte polare che si associa fortemente alla macromolecola e le proprietà plastificanti migliorano sostituendo ad un gruppo carbossilico eterificato un gruppo amidico che presenta maggiori forze associative. Vediamo ad es. affermato che la temperatura di congelamento si abbassa in funzione lineare della concentrazione del plastificante, e ciò si verifica infatti per i polimetacrilati di metile, ma per il polistirolo invece tale temperatura si abbassa fortemente solo per piccole concentrazioni del plastificante e con una relazione che è funzione della radice quadrata della concentrazione. Certi plastificanti sono efficaci entro stretti, altri entro larghi intervalli di temperatura.

Il fenomeno della plastificazione è estremamente

complicato e non può essere studiato prendendo in considerazione soltanto alcune proprietà fisiche (temperatura di solidificazione, temperatura di infragilimento, viscosità, ecc.).

Un buon plastificante per quanto riguarda le applicazioni pratiche non deve soltanto abbassare la temperatura di solidificazione e di infragilimento, ma impiegato in quantità corrispondenti al 30-40% in peso deve abbassare di poco la resistenza del materiale, aumentarne l'elasticità (in particolare l'elasticità ritardata), deve presentare una scarsa tendenza al trasudamento, una scarsa tendenza a venire estratto da altri solventi (acqua, olii, vernici) una scarsa volatilità, perchè con un prodotto volatile, la cui concentrazione varia col tempo, le caratteristiche meccaniche del prodotto plastificato (in particolare la fragilità) variano pure col tempo. Inoltre deve essere incolore, inodore, non tossico. Spesso si richiede che il prodotto plastificato presenti delle caratteristiche, ed in particolare quelle plastoelastiche, poco variabili con la temperatura, e perciò molti plastificanti, che sono ottimi a temperatura ambiente, devono in pratica venire scartati, perchè non lo sono a bassa temperatura.

Certi plastificanti, quali l'etilbenzolo per il polistirolo, lo ftalato di metile e di butile per la vipla, sarebbero ottimi per quanto riguarda l'abbassamento della temperatura di congelamento, ma sono inapplicabili praticamente perchè difettano completamente degli altri requisiti dei plastificanti.

Il cloruro di polivinile, che per il suo basso costo è una delle materie plastiche più largamente usate, è pure quella per cui il problema dei plastificanti è maggiormente sentito.

I primi plastificanti usati, lo ftalato di butile ed il fosfato di cresile, presentano entrambi inconvenienti notevoli, il primo per la eccessiva volatilità, il secondo perchè la sua azione plastificante cessa a temperature basse (la temperatura di infragilimento è di +18° per la vinilite plastificata con il 25% di tricresilfosfato, -5° con il 40%). La volatilità diminuisce con l'aumentare del peso molecolare ed a parità di peso molecolare con la presenza di gruppi aromatici (acidi o alcoli aromatici) questi ultimi però elevano la temperatura di infragilimento. Ad es. lo ftalato di otile che ha un peso molecolare di 390 è meno volatile del succinato di isodecile che ha un peso molecolare maggiore (398), ma non contiene gruppi aromatici. In compenso il succinato di isodecile impartisce ai prodotti plastificati migliori caratteristiche a bassa temperatura.

La vinilite plastificata con 35% di plastificante presenta i seguenti punti di infragilimento (Brittle Point), con tricresilfosfato -1°, diottilftalato -34°, triottilfosfato -63°.

E' evidente l'effetto dei gruppi aromatici sull'innalzamento leu punto di infragilimento.

Con l'aumentare inoltre del numero di atomi del-

Allungamento  
alla rottura

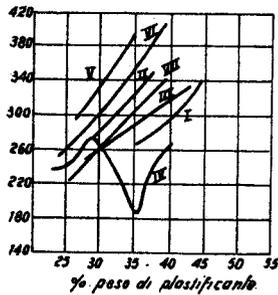
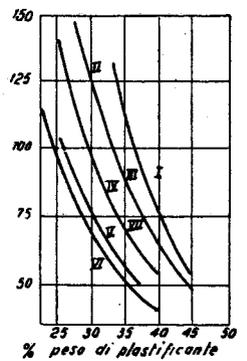


Fig. 6

- I Tricresilfosfato
- II Diottilftalato
- III Dicaprilftalato
- IV Diottilsebacato
- V Amidi di acidi alifatici
- VI Dibutilsebacato
- VII Dibenzilsebacato

% Modulo  
Kg/cm<sup>2</sup>



le catene paraffiniche, riferiti al numero di gruppi polari, diminuisce la pendenza della curva rigidità-temperatura, il che significa che l'azione plastificante si mantiene elevata anche a temperature basse. Un'eccessiva lunghezza della catena paraffinica causa però una tendenza al trasudamento.

Quest'ultima viene diminuita, a parità di atomi di carbonio, se le catene paraffiniche sono ramificate, quasi come se i gruppi ramificati si comportassero stericamente come dei rampini che impedissero lo scorrimento delle molecole del plastificante. In fig. 6 sono indicati i moduli elastici e l'allungamento a rottura di un cloruro di polivinile plastificato con diversi plastificanti (16).

In parole povere l'azione plastificante può essere così spiegata: il plastificante sostituisce alle associazioni polari tra le molecole di polimeri, che sono la causa dell'alta temperatura di solidificazione, delle nuove associazioni tra i dipoli delle molecole del plastificante e quella dell'alto poli-

mero. Se consideriamo queste associazioni alla stregua di composti chimici, avremo delle nuove macromolecole fasciate esternamente dalle catene paraffiniche del plastificante. Le forze di coesione delle molecole paraffiniche tra di loro sono piuttosto basse e d'altra parte le macromolecole paraffiniche presentano basse temperature di congelamento (17).

Il cloruro di polivinile plastificato con un ottimo plastificante assume una temperatura di infragilimento eguale a quella di un alto polimero paraffinico (18).

Lo stesso effetto di abbassamento della temperatura di infragilimento si verifica nel caso in cui una catena paraffinica sia chimicamente legata alla macromolecola di un polimero polare, ed in tale caso è il radicale paraffinico che agisce da plastificante. Ad es. esterificando con alcool eptilico l'acido poliacrilico si osserva un analogo abbassamento della temperatura di infragilimento:

acido poliacrilico . . . . . + 80-95°  
poliacrilato di eptile . . . . . — 60°

Se si passa però dall'estere eptilico a quello decilico la temperatura di infragilimento aumenta. Un analogo abbassamento del Brittle Point si osserva confrontando il metacrilato di metile (+72°) con il metacrilato di butile (+17°) nel quale a causa però della minor lunghezza della catena paraffinica l'abbassamento è minore.

Ricerche sugli alti polimeri in base alla dispersione elettrica od alla temperatura di congelamento (Erfriertemperatur) dimostrano che ai fenomeni elastici non partecipano le molecole degli alti polimeri nel loro complesso, ma segmenti di molecole la cui lunghezza varia da polimero a polimero. Così nel caso dei polistiroli tali segmenti sono molto lunghi (sino a 300-400 unità di monomero) mentre per certi altri polimeri sono piuttosto corti, anche se il peso molecolare è elevatissimo.

La presenza di ponti laterali agisce sulla dispersione elettrica o meccanica soltanto quando essi vengono a ridurre la lunghezza dei segmenti liberi. Per il polistirolo, i cui segmenti elastici sono molto lunghi, per ridurne la lunghezza basta copolimerizzarlo con solo 4,0% di divinilbenzolo.

Tabella III - Temperatura di congelamento. Polimeri ad alto peso molecolare.

	Temperatura congelamento (° di trasformazione di 2 <sup>a</sup> specie)
Polietilene	- 68°
Caucciù	-(65° ÷ 72°)
Polibutadiene	- 68°
Poliisobutilene	- 65°
Guttaperca	- 53°
Policloroprene	-(50° ÷ 70°)
Cloruro polivinilidene	- 18°
Poliuretano (da butandiolo ed esandiisocianato)	- 20°
Polivinilisobutilere	- 10°
Polivinilmetilere	0°
Polivinilacetato	24° ÷ 30°
Polivinilcloroacetato	28° ÷ 30°
Polivinilcloruro	70° ÷ 77°
Polinitrile acrilico	85°
Polivinilalcol	85°
Polimetacrilato di metile	72° ÷ 85°
Acido poliacrilico	80° ÷ 95°
Polivinilcarbazolo	84°
Polistirolo	83° ÷ 105°
Polidivinilbenzolo	106°

Per i polimeri ad alta temperatura di congelamento i pesi molecolari critici, come lunghezza dei segmenti, sono molto alti.

Con l'aumentare del peso molecolare aumenta anche la temperatura corrispondente al massimo della dispersione elettrica, ossia quella in cui i fenomeni di elasticità ritardata sono più notevoli. Ma questo aumento cessa a un peso molecolare critico. Per il polivinilacetato, 20.000 è il peso molecolare critico per il polimero puro. L'aggiunta però di plastificante abbassa la temperatura di massima dispersione, soprattutto per i polimeri a peso molecolare più alto.

Ad esempio, per un peso molecolare di 11.000 occorre il 30% di plastificante, per un peso di 6.000 il 20%, per uno di 3.000 il 10% per avere un massimo di dispersione elettrica con frequenze  $2.10^6$  Herz alla stessa temperatura di  $60^\circ$ . Con il 40% di plastificante si ha circa la stessa temperatura di dispersione per pesi molecolari compresi tra 10.000 e 150.000.

Un polimero non plastificato a peso molecolare 3.000 denota la stessa temperatura di dispersione elettrica di un polimero a peso molecolare di 7.500 con il 20% di plastificante e di 11.000 con il 40% di plastificante (19).

Sebbene il problema dei plastificanti sia molto complesso ed il loro comportamento non possa essere definito soltanto con un esame del modulo elastico e della temperatura di infragilimento, cionondimeno l'insieme delle nostre conoscenze in questo campo ci può già permettere di orientarci nella produzione di nuovi plastificanti, di prevederne le proprietà con una certa approssimazione. Due anni fa un mio amico americano mi diceva che i plastificanti seguono la moda, come i cappelli delle signore. Ciò non è del tutto esatto, o

per lo meno oggi. Negli anni scorsi erano comparsi, quasi ogni anno, nuovi plastificanti che presentavano ciascuno particolari pregi. Oggi si può ritenere che i diversi ftalati di ottile rappresentano i prodotti che hanno più pregi e meno difetti, pur non essendo ancora perfetti su tutti i punti di vista. Nella tab. 5 sono confrontate le proprietà di ftalati di alcoli ottilici di diversa provenienza (20).

Gli ftalati di ottile potranno essere in parte soppiantati soltanto se si potranno trovare alcoli meno costosi degli ottilici, e diacidi alifatici meno costosi dello ftalico. Già si può prevedere che certi esteri di diacidi alifatici bassi con certi alcoli a 8-12 atomi di carbonio possono rappresentare degli ottimi plastificanti. Nostre ricerche in

**Tabella V - Confronto tra gli ftalati di diversi alcoli ottilici nella plastificazione del cloruro di polivinile**  
50 p. plastificante: 100 p. geon 101 (+3 p. biacca +1,5 p. acido stearico)

	Di n. ottil-ftalato	Dietilesi-ftalato	Ftalati di alcoli C 8 d'ossosintesi	
			I	II
Resistenza alla trazione Kg./m <sup>2</sup>	172	186	190	181
Modulo a 100%	105	115	132	124
Modulo a 200%	148	158	184	173
Allungamento alla rottura	260	230	240	240
Rigidità a -15°	1630	3470	4300	3920
Rapporto tra la rigidità a -15° ed a +23°	12,2	26,2	30,5	34,5
Temperatura di infragilimento	-40	-28,9°	-28°	-28,9°
Dopo condizionamento 180 ore a 121°				
Resistenza alla trazione Kg/cm <sup>2</sup>	206	332	252	251
Allungamento alla rottura	170	40	70	60

**Tabella IV - Caratteristiche del cloruro di polivinile plastificato.**

(viscosità specifica del polimero 0,55 in soluzione al 0,4% in cicloesano a 25°)

Plastificante	P M	Temperatura ebollizione	Temp. fusione	Volatilità % plastific. persa in 24 h a 105° da un campione di mm. 25x75 x7 mm spess. con velocità di aria di 1 m/1"	Efficienza parti di resina per 1 di plastificante per ottenere un modulo di 125 Kg./cm <sup>2</sup> a 25°	Flessibilità temperatura alla quale il modulo raggiunge 9500 Kg/cm <sup>2</sup> per un rapp. plastificante: resina = 1:2	Estraibilità % di plastificante estratto dopo 24 h a 25° in acqua da un campione di 7 mm di spessore	Migrabilità su lacche e vernici
Dibutilftalato	278	339° (760 mm)	-35°	36,0	2,44	-12°	0,45	media
Din. ottilftalato	390	390° (760 mm)	—	1,9	2,04	-29°	0,02	bassa
Dietilesi-ftalato	390	386° (760 mm) 235° (4 mm)	-55°	4,1	2,00	-23°	0,02	bassa
Dilauri-ftalato	502	—	—	2,5	1,33	-33°	0,34	—
Dicicloesilftalato	330	220° (4 mm)	+50°	4,6	1,14	+7°	0,04	bassa
Butilftalilbutilglicolato	336	219° (5 mm)	—	10,1	2,20	-12°	0,09	media
Dibutilsebacato	314	344° (760 mm)	-8°	36,4	2,70	-34°	0,33	altissima
Dietilesilsebacato	426	248° (4 mm)	-55°	1,0	1,85	57°	0,00	bassa
Dibenzilsebacato	382	265° (4 mm)	+28°	9,9	2,40	-13	0,04	alta
Trifenilfosfato	326	220° (5 mm)	+50°	5,8	1,92	-2°	0,19	altissima
Tricresilfosfato	368	250° (4 mm)	-40°	1,5	1,75	+1°	0,04	altissima
Trietilesilfosfato	434	220° (5 mm)	—	5,1	1,78	-58	0,02	altissima

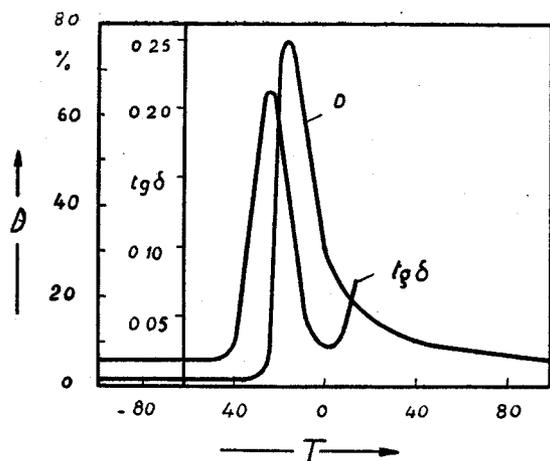


Fig. 7 - Angolo di perdita elettrica e dispersione meccanica per la perbuna in funzione della temperatura.

Müller - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift - 120, 119, 1951)

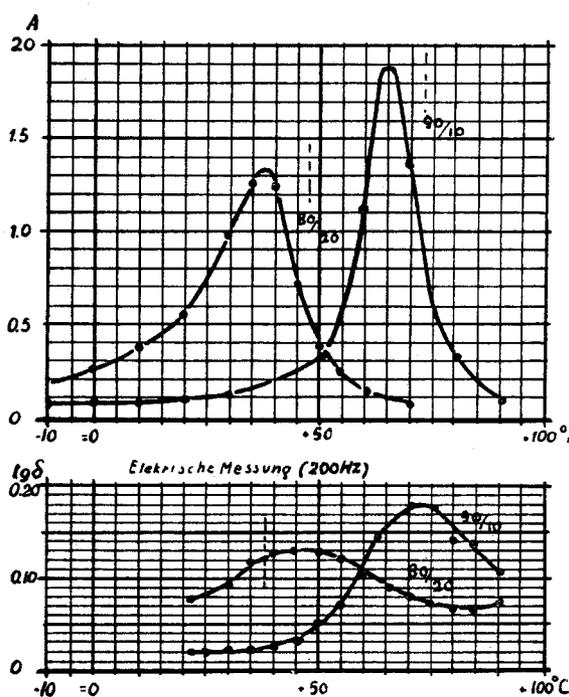


Fig. 8 - Confronto tra i dati di dispersione meccanica ed elettrica per miscele 80/20 e 90/10 di cloruro di polivinile e plastificante palatinolo A H.

(Müller - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift - 120, 119, 1951)

corso lo hanno già in parte confermato, dimostrando che diesteri alifatici a 24 o più atomi di carbonio (ossia un numero di atomi di carbonio non minore dello ftalato di ottile) presentano migliori caratteristiche a freddo dello ftalato di ottile. Nuovi processi di sintesi con l'impiego di ossido di carbonio ci lasciano intravedere la possibilità di produrre, oltre agli alcoli, anche acidi bibasici alifatici (21), certamente meno costosi dell'acido sebacico, che è attualmente usato negli U. S. A.

L'anidride ftalica, se si risolve il problema della scarsità di naftalina con l'impiego dell'ortoxilolo come materia prima, resterà sempre una delle materie prime più economiche per la produzione

di diesteri, ma la sua natura aromatica la rende meno adatta dei diacidi alifatici a produrre plastificanti che impartiscono buone proprietà elastiche a bassa temperatura.

L'impiego di plastificanti contenenti più di due funzioni carbossiliche esterificate non sembra presenti vantaggi, al di fuori della bassa volatilità. Assai economica può apparire la esterificazione di acidi monobasici a lunga catena con glicoli, ma i prodotti ottenuti hanno una certa tendenza al trasudamento. Così pure tendono a trasudare gli esteri di poliglicoli.

Più interessante è la produzione di composti lineari aventi altre funzioni polari, ad es. tioteri, nitrili, amidi.

Il miglior plastificante prodotto in Germania era il Plastomoll TAH che è un estere ditiobutirrico dell'etilesanolo.

In America certi polimeri del nitrile acrilico sono considerati i plastificanti meno volatili per il cloruro di vinile con il quale sono perfettamente compatibili, ma vengono per lo più usati in miscela con altri plastificanti. I plastificanti americani Plasticizer 35 e 36 sono costituiti da amidi di acidi grassi a lunga catena e presentano moduli più bassi, ma maggiore allungamento alla rottura, e più bassa temperatura di infragilimento dello ftalato di ottile. Saranno certamente i fattori economici, ossia i prezzi di costo, quelli che determineranno la possibilità di diffusione dei nuovi plastificanti.

Il nostro Paese, che sta ora affrontando su larga scala il problema di nuove ed importanti produzioni di cloruro di polivinile, si sta pure attrezzando per la produzione dei migliori plastificanti, senza i quali sarebbe impossibile trovare uno sbocco alle notevoli produzioni che sono previste per le resine viniliche.

Il campo dei plastificanti è in continua evoluzione e non è limitato al campo delle resine cloroviniliche. Il politene, il polistirolo, i polimetacrilati, l'acetato di cellulosa, il butirrale, certi elastomeri sintetici polari, sono suscettibili di ampliare no-

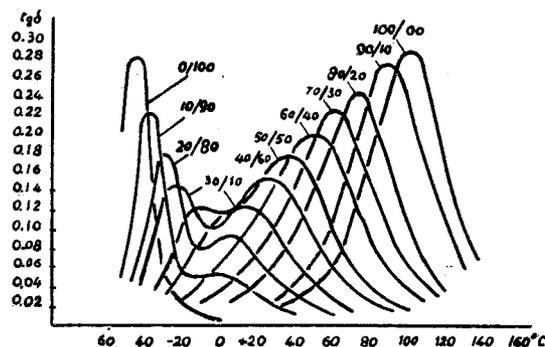


Fig. 9 - Curva dell'angolo di perdita in funzione della temperatura per polivinilacetato (P M 11.000) plastificato con benzoato di butile.

(Wärstlin - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift - 120, 84, 1951)

tevolmente i loro campi di applicazione se convenientemente plastificati ed ogni tipo di polimero ha i suoi plastificanti preferiti. I plastificanti ci consentono infatti di allargare o di spostare in zone di più basse temperature, quel campo in cui gli alti polimeri posseggono proprietà intermedie tra i solidi ed i liquidi e nel quale assumono notevole importanza i fenomeni di elasticità ritardata. Per l'acetato di cellulosa una specie di plastificazione può essere ottenuta sostituendo al radicale

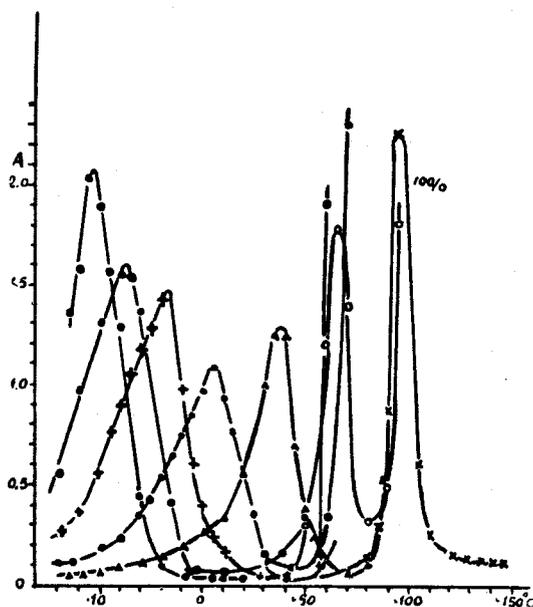


Fig. 10 - Dispersione meccanica del cloruro di polivinile plastificato con diversi rapporti polimero-plastificante in funzione della temperatura.

(Müller - Kolloid Zeitschrift - 120, 119, 1951)

acetico quello di acidi a più lunga catena, come per il polimetacrilato di metile lo si ottiene sostituendo al radicale metilico quello di un alcole a 6-7 atomi di carbonio, per il Nylon usando diacidi o diammine ramificate.

Questo sistema di plastificazione, basato sull'introduzione di nuove ramificazioni alifatiche e sull'allungamento di quelle esistenti tende a trasformare un polimero cristallino in un elastomero e può permettere una graduale e stabile modificazione delle proprietà viscoelastiche, evitando la aggiunta di sostanze estranee a basso peso molecolare.

Ritengo che questo sistema di modificazione graduale delle proprietà degli alti polimeri possa portare a sviluppi interessantissimi e non del tutto prevedibili, e possa consentire ai chimici di ottenere nuove materie plastiche e di estendere l'impiego di tipi già noti a dei nuovi campi di applicazione.

Laboratorio prove sulle materie plastiche presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

#### Bibliografia:

- 1) H. MARK - High Polymers, II - Interscience, New York 1940.
- 2) T. ALFREY - High Polymers VI - Interscience, New York 1948.
- 3) P. H. HERMANS - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift, 120, 3, (1951).  
P. H. HERMANS - Die Makromolekulare Chemie 6, 25, (1951).  
A. FREY-WISSLING - Die Makromolekulare Chemie 6, 7, (1951).
- 4) W. KAST - Die Makromolekulare Chemie - 6, 114, (1951).
- 5) E. JENCKEL - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift 120, 22, (1951).
- 6) G. NATTA e M. BACCAREDDA - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift 120, 190, (1951).
- 7) W. SCHEELE e T. TIMM - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift 120, 103, (1951).
- 8) E. JENCKEL - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift 120, 160, (1951).
- 9) F. HORST MULLER - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift 120, 119, (1951).
- 10) E. JENCKEL - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift - loc. cit.
- 11) H. MARK - Ind. Eng. Chem. 34, 1343, (1942).
- 12) T. ALFREY, N. WIEDERHORN, R. STEIN e A. TOBOLSKY - Ind. Eng. Chem. 41, 701, (1949).
- 13) A. P. ALEKSANDROV e IU. S. LAZURKIN - Acta Physicochim. U.R.S.S. 12, 647 (1940).
- 14) R. F. CLASH e R. M. BERG - Modern Plastics 21, 119 (1944).
- 15) W. AIKEN, T. ALFREY, A. JANSSEN e H. MARK - Effects of Plasticizers on the viscoelastic properties of vinyl resins - Rheology Society, Fall Meeting, New York (1945).
- 16) D. K. RIDER, J. K. SUMNER e R. J. MYERS - Ind. Eng. Chem. 41, 709, (1949).
- 17) E. JENCKEL - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift - loc. cit.
- 18) R. R. LAWRENCE e E. B. MC INTYRE - Ind. Eng. Chem. 41, 689 (1949).
- 19) F. WÜRSTLIN - Sonderausgabe der Kolloid Zeitschrift, 120, 84 (1951).
- 20) W. J. SPARKS e D. W. YOUNG - Ind. Eng. Chem. 41, 665 (1949).
- 21) G. NATTA e P. PINO - Chimica e Industria, 31, 245 (1949).