

Garzanti

ENCICLOPEDIA  
EUROPEA  
GARZANTI

saggio dell'opera

giori rispetto alla moneta. Il modello viene fuso in bronzo e poi riprodotto mediante il pantografo su un punzone d'acciaio in rilievo delle dimensioni richieste dalla moneta. Con il punzone si ottengono i coni e infine con la pressa monetaria, che ai primi dell'Ottocento ha sostituito il bilanciere, si battono le monete. Contemporaneamente si procede alla fabbricazione dei tondelli, ottenuti attraverso la fusione della lega metallica, la laminatura, il taglio meccanico e la pesatura, con esclusione di quelli in eccesso o in difetto, e infine la lavatura e l'imbiancatura. I tondelli così ottenuti vengono passati all'operazione della battitura.

◁ Franco Parvini Rosati

Per una trattazione più esauriente di alcuni importanti argomenti connessi con la teoria monetaria e lo studio del sistema monetario internazionale, si vedano le voci: bilancia dei pagamenti; cambio estero; finanza internazionale; interesse; mercato monetario e finanziario; portafoglio; il capitolo concernente la politica monetaria alla voce: politica economica; e il capitolo concernente l'economia monetaria alla voce: economia.

**Polimeri il premio Nobel Giulio Natta e Italo Pasquon descrivono la costruzione delle grandi molecole che in pochi decenni hanno trasformato l'ambiente e il nostro modo di vita. Walter Marconi, direttore dei laboratori di ricerca del gruppo ENI, analizza invece le caratteristiche di questa «nuova» materia.**

**polimeri**

► I prodotti polimerici sono sostanze naturali, artificiali o sintetiche, organiche o inorganiche, le cui molecole sono costituite da più unità strutturali, derivanti da un monomero (vedi oltre), tra loro unite chimicamente (in genere mediante legami covalenti); nel caso in cui la molecola polimerica contenga un numero elevato di unità strutturali (per es. maggiore di alcune decine) essa viene detta « macromolecola ».

Di gran lunga più numerosi sono i prodotti organici. I polimeri naturali si trovano sia nel regno vegetale (per es. cellulosa, amido, gomma naturale ecc.), sia in quello minerale (per es. diamante, amianto ecc.), sia in quello animale (per es. lana, seta, proteine, enzimi ecc.). I polimeri artificiali sono così denominati perché si ottengono per trasformazione di polimeri naturali (per es. acetato di cellulosa, che è preparato per acetilazione della cellulosa). I polimeri sintetici si preparano per sintesi da molecole semplici dette monomeri. Esempi importanti, sul piano industriale, di polimeri sintetici sono il polietilene, il polichloruro di vinile, il polistirene, i copolimeri stirene-butadiene, le poliammidi, il poliaccrilonitrile ecc. Questi prodotti occupano una posizione di primo piano nell'industria chimica poiché rappresentano i costituenti delle → materie plastiche, delle fibre sintetiche (→ fibre tessili), degli → elastomeri sintetici, dei fogli trasparenti, di rivestimenti protettivi organici, di membrane semipermeabili, di resine scambiatrici ecc. Di non minore importanza sono i polimeri naturali, alla base di numerosi processi biologici; basti tener presente la funzione degli enzimi e di altri biopolimeri, delle membrane cellulari, dei virus, dei batteri ecc.

In quanto segue verranno essenzialmente riportati le definizioni inerenti i prodotti polimerici, nonché i concetti e i fondamenti di base connessi ai diversi tipi di reazioni utilizzati in pratica per la preparazione dei polimeri (in particolare degli alti polimeri). Non verranno invece prese in considerazione le proprietà dei diversi tipi di polimeri e neppure i processi biologici interessati da prodotti e sostanze di tipo polimerico, per i quali si rimanda alle corrispondenti voci.

■ **Costituzione dei prodotti polimerici**  
□ **Generalità e definizioni**

La polimerizzazione di un dato monomero dà luogo a un omopolimero del monomero considerato. Durante la rea-

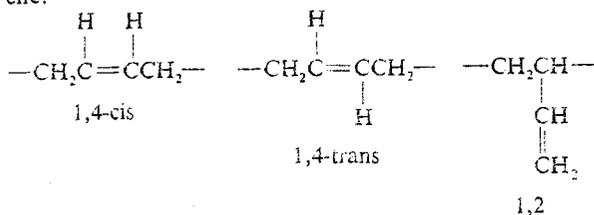
■ **Costituzione dei prodotti polimerici: Generalità e definizioni** • **Struttura molecolare** • **Peso molecolare e molteplicità conformazionale**

■ **Reazioni di polimerizzazione: Reazioni di policondensazione** • **Reazioni di poliaddizione a schema diramante** • **Reazioni di poliaddizione a schema lineare a stadi successivi** • **Reazioni di poliaddizione a catena, a schema lineare** • **Polimerizzazioni radicaliche** • **Polimerizzazioni di tipo cationico** • **Polimerizzazioni di tipo anionico convenzionale** • **Polimerizzazioni anioniche coordinate - Polimerizzazione stereospecifica**

■ **Caratteristiche strutturali e tecnologiche degli alti polimeri: Plastomeri cristallini** • **La valutazione dei plastomeri (Viscosità o fluidità; Ritiro del pezzo stampato; Prova di trazione; Resistenza all'urto; Durezza; Dilatazione termica; Resistenza al calore; Resistenza a bassa temperatura; Misure elettriche; Misure ottiche; Resistenza al fuoco; Environmental stress-cracking e stress-cracking; Resistenza all'invecchiamento)**

zione di polimerizzazione ciascuna molecola di monomero dà luogo a una unità che si concatena con le altre. Se la sua composizione chimica è quella del monomero di partenza essa prende il nome di **unità monomerica**; questo è per esempio il caso dei monomeri vinilici (CH<sub>2</sub>=CHX, dove X = H, residuo idrocarburico, alogeno, CN, acetile ecc.), per i quali le unità monomeriche sono anche le unità strutturali sopra citate.

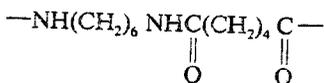
Alcuni tipi di monomeri possono dar luogo a unità monomeriche tra loro strutturalmente diverse; per esempio dal butadiene si possono ottenere tre tipi di unità monomeriche:



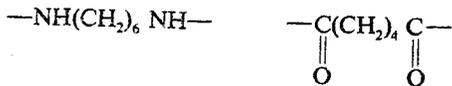
Le unità ripetentisi lungo una catena polimerica possono derivare, oltre che da un solo monomero come nei casi sopra considerati, anche dalla reazione tra due tipi di mo-

**polimeri**

nomeri. Per esempio, nel caso del nylon-66 che si ottiene da esametildiammina  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  e acido adipico  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , l'unità ripetentesi lungo la catena polimerica è



mentre le unità strutturali corrispondenti ai due monomeri sono



In questi casi le unità strutturali provengono da una reazione di condensazione tra due tipi di molecole.

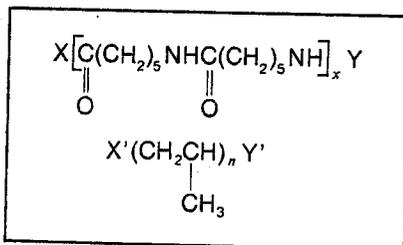
I polimeri costituiti da due o più tipi di unità strutturali e ottenuti da due o più tipi di monomeri prendono generalmente il nome di *copolimeri*. Fanno eccezione i polimeri di condensazione (si veda oltre), nei quali l'unità ripetentesi è costituita dall'unione delle due unità strutturali derivanti dai due tipi di monomeri.

Fattori particolarmente importanti nel campo dei prodotti polimerici sono i seguenti: 1) struttura molecolare (composizione chimica, isomeria e tipi di concatenamento delle unità strutturali); 2) polimolecolarità (distribuzione dei pesi molecolari); 3) macromolecolarità (gradi medi di polimerizzazione); 4) molteplicità conformazionale (diverse conformazioni che possono assumere le catene polimeriche).

**□ Struttura molecolare**

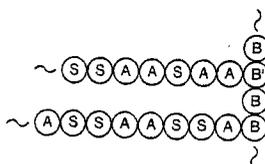
Per quanto riguarda la struttura molecolare si può anzitutto osservare che le unità strutturali, secondo la loro natura, possono essere legate tra loro in modo da dare luogo ai seguenti tipi di prodotti: polimeri (omopolimeri e copolimeri) lineari, polimeri ramificati, polimeri reticolati o tridimensionali, polimeri a stella.

*Esempi di omopolimeri lineari: nylon-6 e polipropilene isotattico (X, X', Y e Y' sono gruppi terminali).*



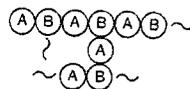
I copolimeri lineari, per esempio quelli che sono costituiti da unità strutturali (A e B), possono essere statistici (cioè  $\sim \text{ABBAABBAB} \sim$ ), a blocchi oppure a segmenti (cioè  $\sim \text{AAABBBBBAAAABBBB} \sim$ ) e alternanti (cioè  $\sim \text{ABABABAB} \sim$ ). I copolimeri del primo tipo sono quelli che fino a oggi hanno trovato maggiori applicazioni industriali, soprattutto per la preparazione di fibre (per es. taluni copolimeri dell'acrilonitrile), di gomme sintetiche (per es. i copolimeri butadiene-stirene e i copolimeri etilene-propilene) e di materie plastiche (per es. i copolimeri stirene-acrilonitrile, i copolimeri cloruro di vinile-acetato di vinile ecc.).

I polimeri ramificati sono generalmente copolimeri, per esempio le resine ABS (tipo B) ottenute per copolimerizzazione a innesto di stirene e acrilonitrile su polibutadiene preformato. In questo caso la struttura del polimero può essere così schematizzata:



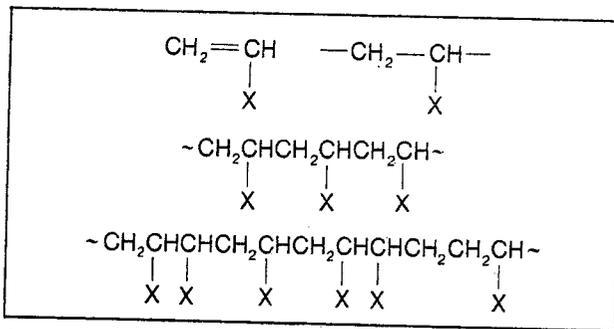
ove B, B' rappresentano una generica unità monomerica derivante dal butadiene; A e S rappresentano unità monomeriche derivanti rispettivamente dall'acrilonitrile e dallo stirene.

I polimeri reticolati o tridimensionali sono generalmente ottenuti per reticolazione di polimeri (omopolimeri e copolimeri) lineari, o mediante reazioni di policondensazione (si veda oltre) tra monomeri polifunzionali. Per esempio gli elastomeri (sintetici e naturali) sono prodotti reticolati ottenuti mediante vulcanizzazione (in molti casi con zolfo) di catene polimeriche di tipo lineare. Polimeri tridimensionali di interesse industriale ottenuti mediante policondensazione sono per esempio le resine fenoliche (preparate da fenolo e formaldeide), le resine melamminiche (preparate da melammina e formaldeide) ecc. La struttura di questi polimeri, per esempio nel caso delle resine melamminiche, può essere così schematizzata



ove A e B sono le unità strutturali derivanti rispettivamente dalla formaldeide e dalla melammina.

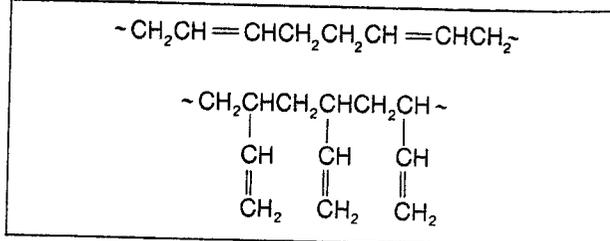
Gli omopolimeri ottenibili da un dato monomero possono essere interessati da fenomeni di  $\rightarrow$  isomeria di posizione, di isomeria di struttura e di isomeria sterica. Tali fenomeni rivestono notevole importanza, anche perché differenziano tra loro, generalmente in modo rilevante, per quanto riguarda le proprietà fisiche, meccaniche ecc., polimeri aventi la stessa composizione chimica.



*Isomeria di posizione nei polimeri di monomeri vinilici: concatenamento testa-coda e concatenamento testa-testa e coda-coda. In alto il monomero e l'unità strutturale.*

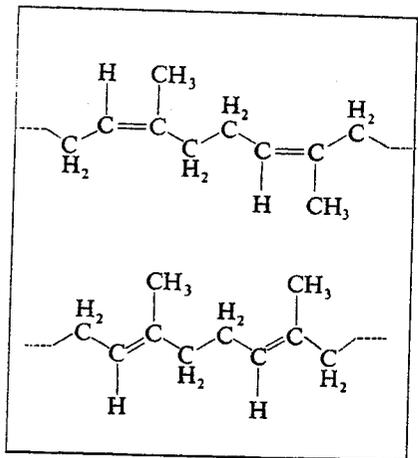
Fenomeni di *isomeria di posizione* si riscontrano per esempio nei polimeri lineari di monomeri vinilici nei quali le unità strutturali possono essere tutte concatenate testa-coda oppure anche testa-testa e coda-coda. Fenomeni di *isomeria di struttura* si riscontrano per esempio nei polimeri del butadiene, che può polimerizzare con concatenamento 1,4, dando luogo a una catena a struttura polienica, oppure con concatenamento 1,2, dando luogo a una catena a struttura polivinilica, oppure ancora con concatenamento misto 1,2 e 1,4.

*Isomeria di struttura nei polimeri del butadiene: struttura polienica dovuta a concatenamento 1,4 e struttura polivinilica a concatenamento 1,2.*



Un primo tipo di *isomeria sterica* è quello *cis-trans* (detto da taluni isomeria geometrica) che si riscontra nei polimeri 1,4 delle diolefine coniugate: per esempio la gomma naturale è il polimero 1,4-*cis* dell'isoprene mentre la gutta-perca è il polimero 1,4-*trans* dell'isoprene. Un altro caso importante di isomeria sterica è quello riscontrabile per esempio nei polimeri vinilici, dovuto alla presenza di un atomo di carbonio terziario nelle unità strutturali. Supposto di stendere su un piano la catena principale di un polimero vinilico (con concatenamento testa-coda) e tenendo presente la configurazione tetraedrica degli atomi di carbonio, si nota che i gruppi laterali possono trovarsi

sterica  
nei  
ell'isoprene:  
naturale  
guttaperca



quindi che il polibutadiene 1,4-cis è cis-tattico, mentre il polibutadiene 1,4-trans è trans-tattico. Tra i polimeri naturali relativamente semplici che presentano fenomeni di isomeria sterica si possono ricordare, oltre alla gomma naturale e alla guttaperca, la cellulosa e l'amido, che presentano anche fenomeni di isomeria ottica. Gli esempi sopra riportati di polimeri tattici sono tra i più semplici che si conoscano, mentre esempi di polimeri tattici molto più complessi si trovano frequentemente nel mondo biologico.

□ Peso molecolare e molteplicità conformazionale

Le molecole di un dato polimero formatesi in un dato processo non avranno in generale tutte la stessa lunghezza, e ciascun polimero globale sarà interessato da un fenomeno di dispersione del valore dei pesi molecolari delle molecole che lo costituiscono. I polimeri sintetici sono generalmente polidispersi per quanto riguarda la distribuzione dei pesi molecolari. A causa dei fenomeni di dispersione dei valori dei pesi molecolari delle catene polimeriche che costituiscono i polimeri, il peso molecolare di un dato polimero dovrà quindi essere caratterizzato con opportuni valori medi. A tale scopo si utilizzano: il peso molecolare medio numerale ( $\bar{M}_n$ ), il peso molecolare medio ponderale ( $\bar{M}_w$ ), il peso molecolare medio centrifugale ( $\bar{M}_z$ ), il peso molecolare medio viscosimetrico ( $\bar{M}_v$ ). Grandezze equivalenti alle precedenti sono i corrispondenti gradi di polimerizzazione medi ( $\bar{x}_n, \bar{x}_w, \bar{x}_z$  e  $\bar{x}_v$ ), legati ai pesi molecolari medi dalla relazione  $\bar{M} = M_0 \bar{x}$ , dove  $M_0$  è il peso molecolare dell'unità strutturale. Le grandezze sopra riportate sono così definite:

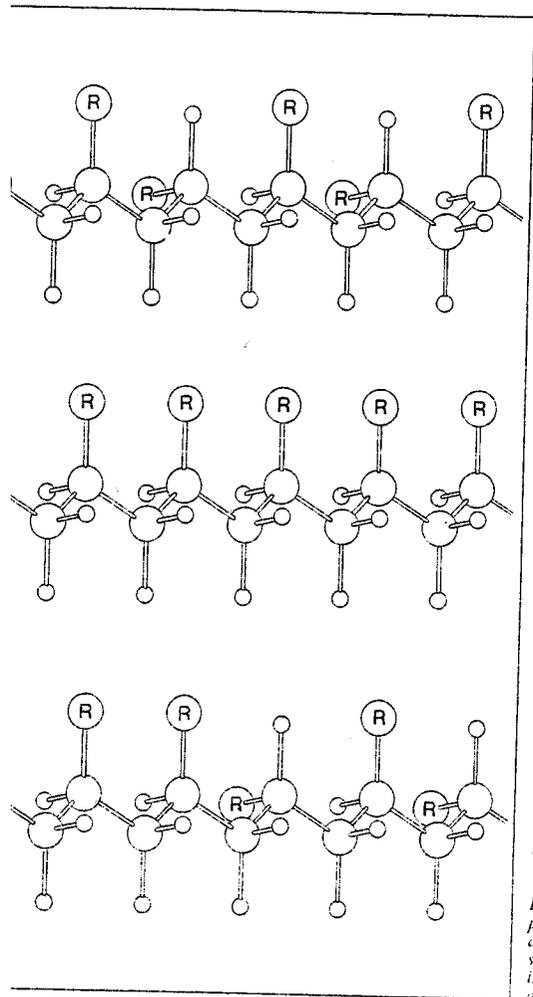
$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x / \sum N_x = \sum \beta_x M_x$$

$$\bar{M}_w = \sum W_x M_x / \sum W_x = \sum w_x M_x = \sum N_x M_x^2 / \sum N_x M_x$$

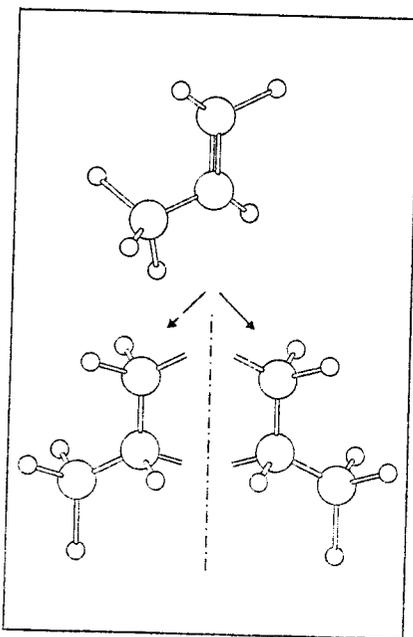
$$\bar{M}_z = \sum W_x M_x^2 / \sum W_x M_x = \sum N_x M_x^3 / \sum N_x M_x^2$$

ove  $N_x$  è il numero di molecole di grado  $x$ ;  $M_x$  è il peso molecolare delle molecole di grado  $x$ ;  $\beta_x = N_x / \sum N_x$  è la

Isomeria sterica nel polilene.



Isomeria sterica nei polimeri vinilici: dall'alto: polimero sindiotattico, polimero isotattico e polimero atattico.



polimero risulta otticamente attivo. Per i polimeri ordinati (o stereoregolari), sintetizzati a volta dalla scuola di G. Natta mediante pronomerizzazione stereospecifica, è stata proposta da Natta una appropriata nomenclatura. Per il propilene si preparano il polipropilene isotattico e il polipropilene sindiotattico. Le catene polimeriche del polipropilene isotattico, cristallino, hanno conformazione elicoidale. I termini basati sull'isomeria sterica, inclusa la *cis-trans*, sono stati denominati *tassie*. Si dirà

polimero risulta otticamente attivo. Per i polimeri ordinati (o stereoregolari), sintetizzati a volta dalla scuola di G. Natta mediante pronomerizzazione stereospecifica, è stata proposta da Natta una appropriata nomenclatura. Per il propilene si preparano il polipropilene isotattico e il polipropilene sindiotattico. Le catene polimeriche del polipropilene isotattico, cristallino, hanno conformazione elicoidale. I termini basati sull'isomeria sterica, inclusa la *cis-trans*, sono stati denominati *tassie*. Si dirà

frazione molare di molecole di grado  $x$ ;  $W_x$  è il peso dell'insieme di molecole di grado  $x$ ;  $w_x = W_x / \sum W_x$  è la frazione di peso dell'insieme di molecole di grado  $x$ . Tutte queste diverse medie si possono determinare per via sperimentale. Molto utili dal punto di vista pratico, per la loro rapidità di esecuzione, sono i metodi basati su misure viscosimetriche; si tratta di metodi fondati sulla constatazione (basata soprattutto sui lavori di H. Staudinger) che è possibile definire e valutare, per un dato polimero, un peso molecolare medio particolare (viscosimetrico), nota la viscosità in-

trinseca del polimero, questa grandezza essendo così definita:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [(\eta_{\text{soluz.}} - \eta_{\text{solv.}}) / \eta_{\text{solv.}}] / C$$

ove:  $[\eta]$  = viscosità intrinseca (generalmente espressa in  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ );  $\eta_{\text{soluz.}}$  = viscosità della soluzione di polimero di concentrazione  $C$  in un dato solvente, a una data temperatura;  $\eta_{\text{solv.}}$  = viscosità del solvente puro alla temperatura considerata;  $C$  = concentrazione (in  $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ ) del polimero nel solvente. Nota la viscosità intrinseca, il peso molecolare medio viscosimetrico  $\bar{M}_v$  si calcola con l'ausilio della relazione di Mark-Houwink,  $[\eta] = K\bar{M}_v^\alpha$ , dove  $K$  e  $\alpha$  sono due fattori da determinarsi per via sperimentale che, per un dato tipo di polimero disciolto in un dato solvente a una data temperatura, assumono valori costanti. Si può osservare che la media viscosimetrica coincide con la media ponderale per  $\alpha = 1$ . Nella maggior parte dei casi l'esponente  $\alpha$  assume valori compresi tra 0,5 e 0,8. Per un ipotetico polimero monodisperso le diverse medie coincidono. Il valore numerico del rapporto  $r = \bar{M}_w / \bar{M}_n$  è generalmente assunto come indice di polidispersità di un polimero.

Per molti tipi di polimeri ottenuti in processi di polimerizzazione a catena caratterizzati da un meccanismo radicalico (si veda oltre) e condotti in un sistema omogeneo, sussiste la relazione

$$\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_v : \bar{M}_n = 3 : 2 : (1,95 \div 1,90) : 1$$

ossia  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 2$ . In parecchi casi il rapporto  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  assume valori anche molto superiori a 2 e, più raramente, valori inferiori.

Secondo il valore del grado medio di polimerizzazione, i polimeri prendono il nome di oligomeri (dimeri, trimeri ecc.), bassi polimeri, medi polimeri e alti polimeri; le delimitazioni tra questi tipi di polimeri con valori ben definiti del grado di polimerizzazione sono arbitrarie, e non sono generalmente le stesse per tutti i polimeri. Si possono comunque definire oligomeri i polimeri aventi un grado di polimerizzazione dell'ordine delle unità e alti polimeri quelli aventi un grado di polimerizzazione di almeno alcune centinaia o migliaia di unità. I prodotti di maggiore interesse per le industrie delle materie plastiche, delle gomme, delle fibre e dei fogli trasparenti sono generalmente gli alti polimeri.

Ciascuna macromolecola contenuta in un dato polimero lineare, ramificato o anche reticolato, a causa della possibilità di rotazione libera (che richiede però il superamento di barriere energetiche) attorno ai legami semplici tra i gruppi di atomi in essa contenuti, può assumere numerose conformazioni, in particolare se il polimero è in soluzione o allo stato fuso. Tale molteplicità conformazionale rende conto di numerose proprietà dei polimeri in soluzione o allo stato fuso, quali per esempio la viscosità relativamente elevata (anche di soluzioni diluite), il particolare comportamento reologico, l'orientabilità delle macromolecole sotto stiro, le proprietà elastomeriche di taluni polimeri e diverse altre.

### ■ Reazioni di polimerizzazione

I prodotti polimerici sintetici vengono ottenuti attraverso diversi tipi di reazioni di polimerizzazione. Queste reazioni, che sono termodinamicamente favorite ed esotermiche, si distinguono l'una dall'altra per il loro meccanismo globale. In quanto segue verranno essenzialmente riportate le caratteristiche generali dei diversi tipi di polimerizzazioni utilizzate in pratica per preparare alti polimeri.

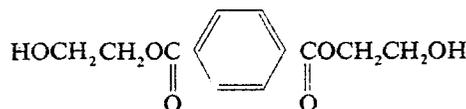
### □ Reazioni di policondensazione

I monomeri utilizzati in queste polimerizzazioni contengono ciascuno almeno due gruppi monofunzionali che partecipano alla reazione, dando luogo alla formazione delle catene polimeriche, e nel contempo a piccole molecole di condensazione (per es.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). I gruppi

funzionali più importanti utilizzati nelle policondensazioni industriali sono l'alcolico, il carbossilico, l'amminico e l'aldeidico. L'aspetto comune di queste reazioni è costituito dal fatto che le specie intermedie (macromolecole in accrescimento) possono reagire tra loro. Per tale ragione queste reazioni sono dette « a schema diramante ».

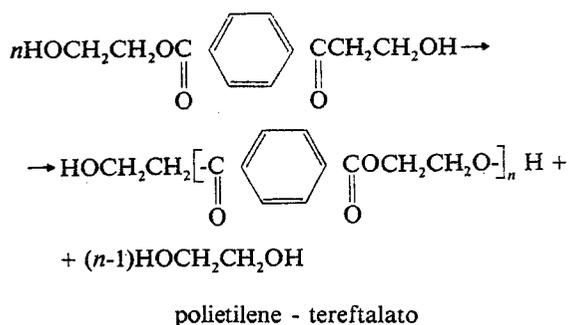
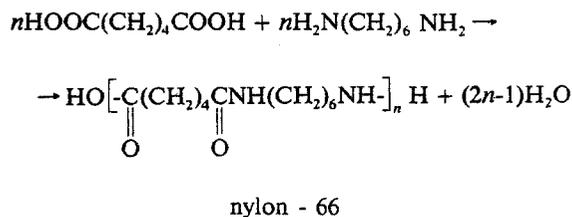
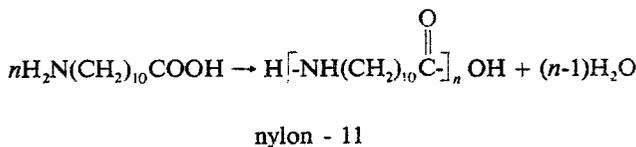
In questi sistemi, le specie molecolari presenti sono chimicamente stabili ed eventualmente isolabili per cui la polimerizzazione è anche definita « a stadi successivi ». Durante la reazione si ha un aumento graduale del grado medio di polimerizzazione, con conseguente diminuzione del numero di molecole polimeriche presenti.

Le reazioni di policondensazione possono essere bifunzionali o polifunzionali secondo che diano luogo a polimeri lineari o tridimensionali. Le policondensazioni bifunzionali sono interessate da monomeri del tipo  $aAb$ , per es.  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  nella preparazione del nylon-11, o da coppie di monomeri del tipo  $aAa$  e  $bBb$ , per es.  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  e  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  nella preparazione del nylon-66: in questi esempi  $a = -\text{H}$  e  $b = -\text{OH}$ . Oppure anche da monomeri del tipo  $aAa$



nella preparazione del polimero per fibre poliestere.

Le reazioni globali di polimerizzazione relative a questi esempi si possono così rappresentare:

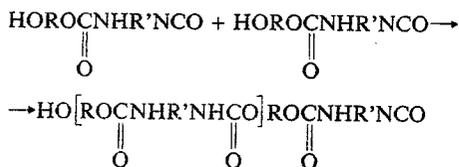
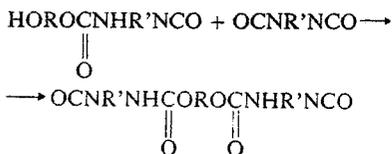
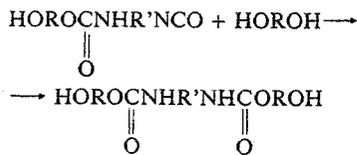
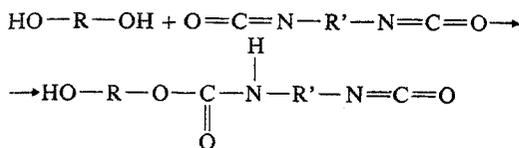


Nelle policondensazioni polifunzionali almeno uno dei monomeri è più che bifunzionale e i polimeri corrispondenti sono tridimensionali (si veda sopra). Resine sintetiche formate tramite reazioni di policondensazione sono gli amminoplasti, i fenoplasti, le furfuroliche, le ureiche, le melamminiche, le gliceroftaliche, le poliammidiche, oltre ai polisolfuri e ai siliconi.

### □ Reazioni di poliaddizione a schema diramante

Lo schema formale di queste reazioni è del tipo « diramante » ossia del tutto simile a quello delle policondensazioni, con la differenza che nel caso ora considerato non vi è formazione di molecole di basso peso molecolare. Tra gli esempi più interessanti dal punto di vista industriale di reazioni di poliaddizione a schema diramante, si può citare la formazione dei poliuretani, che sono in pra-

tica preparati per reazione tra un glicol e un diisocianato:



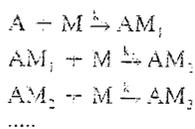
I polimeri ottenuti in questi processi sono ancora comunemente definiti di condensazione, anche se nella reazione tra il glicol e il diisocianato non vi è formazione di molecole di condensazione accanto alle molecole polimeriche.

□ Reazioni di poliaddizione a schema lineare a stadi successivi

Vengono definite reazioni di poliaddizione a schema lineare le polimerizzazioni di monomeri il cui gruppo reattivo, che prende parte al processo di polimerizzazione, è bifunzionale, nel senso che dà luogo a una unità monomerica bifunzionale (come il doppio legame dei monomeri vinilici, o il legame reattivo dei monomeri ciclici, per esempio uno dei legami C—O dell'ossido di etilene). In queste reazioni, a differenza di quanto visto per le reazioni a schema diramante, la formazione delle catene polimeriche avviene essenzialmente per addizioni successive di unità monomeriche su catene polimeriche in accrescimento.

Le reazioni di poliaddizione a schema lineare si possono distinguere in reazioni a stadi successivi, delle quali ci occuperemo in questo paragrafo, e in reazioni a catena. Nelle reazioni di poliaddizione a stadi successivi le specie intermedie reattive (catene in accrescimento) sono relativamente stabili. In generale, la velocità di queste reazioni è relativamente lenta, il grado di polimerizzazione dei polimeri ottenuti non è molto elevato e cresce gradualmente durante la polimerizzazione. In molti casi le singole specie molecolari polimeriche sono presenti in quantità frazionabili per ciascun grado di polimerizzazione, per esempio specie AM<sub>1</sub>, AM<sub>2</sub>, AM<sub>3</sub> ecc. dello schema che segue; queste ultime caratteristiche sono simili a quelle viste per le reazioni di policondensazione.

Lo schema principale delle reazioni considerate in questo paragrafo può essere così rappresentato



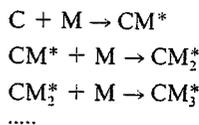
dove A è una molecola sulla quale ha inizio la formazione della catena polimerica e M è il monomero che polimerizza.

Diverse reazioni di polimerizzazione che rientrano in

questa classe non sono interessate da uno stadio di terminazione delle catene polimeriche, a differenza di quanto si riscontra per molte reazioni a catena che vengono considerate più avanti. Tra gli esempi di poliaddizioni a schema lineare si possono citare la polimerizzazione del caprolattame effettuata in presenza di acqua, la preparazione di polieteri a partire da ossido di etilene o da ossido di propilene, e la preparazione di oligomeri dell'etilene effettuata in presenza di alluminio trialchile.

□ Reazioni di poliaddizione a catena, a schema lineare

Lo schema generale delle reazioni di poliaddizione a catena, per quanto riguarda la crescita delle catene polimeriche, è simile allo schema precedente e può essere così rappresentato



dove C è un iniziatore o un catalizzatore, oppure lo stesso monomero M; l'asterisco indica le specie reattive.

Nei processi di polimerizzazione a catena, a differenza di quanto visto per le polimerizzazioni a stadi successivi, le catene polimeriche in accrescimento sono delle specie intermedie molto reattive (per es. radicali o ioni). Queste polimerizzazioni possono essere classificate secondo la natura dell'estremità reattiva della macromolecola in accrescimento. Per esempio, nel caso di monomeri con doppi legami etilenici si possono avere i seguenti tipi di polimerizzazione a catena:

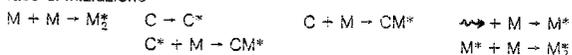


Nelle polimerizzazioni ioniche, all'estremità reattiva della macromolecola in accrescimento è generalmente affiancato un contro-ione.

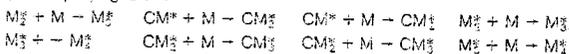
Si deve osservare che l'appartenenza di talune reazioni di polimerizzazione alle poliaddizioni a stadi successivi, piuttosto che alle poliaddizioni a catena, non è sempre del tutto chiara. In questi sistemi di polimerizzazione, infatti, sono in generale presenti, a ogni istante della reazione, catene polimeriche ad alto grado di polimerizzazione, accanto a molecole di monomero non reagito. Ciò differenzia notevolmente i processi di poliaddizione a catena dai processi di polimerizzazione a schema diramante visti prima, e anche dai processi di poliaddizione a stadi successivi.

Lo schema globale delle reazioni di polimerizzazione a catena può essere suddiviso, secondo i casi, in due o più fasi. Nella prima fase si formano le specie reattive (per es. radicali o ioni) sulle quali si addizionalanno le unità monomeriche. Questa prima fase prende il nome di fase di iniziazione o di attivazione; segue la fase di propagazione vera e propria delle catene polimeriche.

fase di iniziazione



fase di propagazione



In generale questi processi sono anche interessati da una fase di terminazione di catena cinetica, nella quale le specie intermedie reattive si disattivano (per es. per incontro di due macroradicali; nei processi in cui tali specie sono radicali; si veda oltre).

La fase di terminazione della catena cinetica dà anche luogo alla terminazione della crescita delle catene poli-

*Schemi tipici di reazioni di polimerizzazione a catena: M è il monomero, C un iniziatore e l'asterisco indica le specie reattive.*

meriche. Oltre a queste fasi, nei processi di polimerizzazione a catena possono essere presenti anche processi di trasferimento di catena cinetica, durante i quali vi è terminazione delle catene polimeriche ma non della catena cinetica di reazione (si veda oltre). Ai processi di polimerizzazione a catena sono particolarmente interessanti i monomeri vinilici ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ), i monomeri diolefinici e altri monomeri comunque contenenti almeno un legame insaturo ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ecc.); in questi casi la polimerizzazione avviene per apertura del doppio legame. Anche diversi monomeri ciclici possono polimerizzare con processi a catena; per questi monomeri la polimerizzazione avviene per apertura dell'anello.

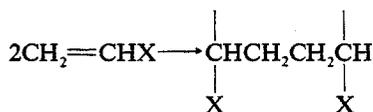
L'attitudine dei monomeri insaturi contenenti un doppio legame  $\text{C}=\text{C}$  a polimerizzare con un dato meccanismo (radicalico, di tipo cationico o di tipo anionico) è legata alla polarità del doppio legame stesso. In generale, i monomeri che hanno un sostituito elettrondonatore legato a un atomo di carbonio del doppio legame, e che pertanto possono dare luogo a unità monomeriche (e quindi a catene polimeriche in accrescimento) contenenti un carbocatione relativamente stabile, tenderanno a polimerizzare con meccanismo di tipo cationico. I monomeri insaturi con un sostituito elettronnaccettore adiacente al doppio legame tenderanno invece a polimerizzare con meccanismo di tipo anionico.

Taluni monomeri possono polimerizzare con più di un meccanismo. Lo stirene è un esempio tipico di monomero che dà luogo ad alti polimeri con meccanismo sia radicalico, sia di tipo cationico, sia di tipo anionico. Il tipo di meccanismo di polimerizzazione non dipende quindi solo dalla natura intrinseca del monomero, ma anche dalle condizioni operative (natura del mezzo di polimerizzazione: solvente, iniziatore, catalizzatore, oltre, in taluni casi, alla temperatura e alla pressione). I polimeri di un dato monomero, ottenuti con tipi diversi di meccanismo, non sono sempre dello stesso tipo. Per esempio, il propilene può polimerizzare con meccanismo cationico per lo più a oligomeri liquidi; la polimerizzazione anionica coordinata stereospecifica di questo monomero dà invece luogo ad alti polimeri solidi cristallini (polipropilene isotattico).

□ Polimerizzazioni radicaliche

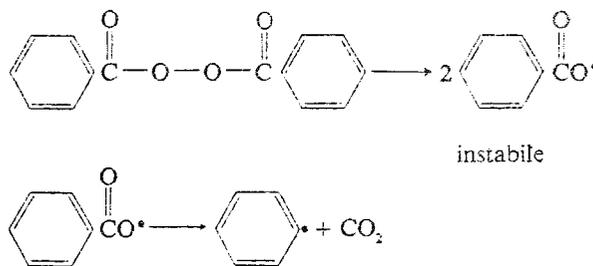
Numerosi polimeri e copolimeri di importanza industriale sono preparati mediante reazioni di polimerizzazione caratterizzate da meccanismo radicalico (per es. polietilene a bassa densità, polistirene, polivinilcloruro, poliacrilonitrile, copolimeri butadiene-stirene, butadiene-acrilonitrile, altri copolimeri dello stirene, dell'acrilonitrile, del cloruro di vinile ecc.). Reazioni di polimerizzazione radicaliche sono anche alla base dei processi per la preparazione di polimeri ramificati mediante la tecnica a innesto (per es. resine ABS: acrilonitrile-butadiene-stirene): queste polimerizzazioni sono esempi tipici di reazioni a catena. Il meccanismo cinetico delle polimerizzazioni radicaliche si può dividere nelle tre fasi sopra ricordate di attivazione o iniziazione, di propagazione e di terminazione. Nella maggior parte dei casi il processo globale di polimerizzazione è anche interessato da reazioni di trasferimento di catena. Nella fase di iniziazione si formano dei radicali sui quali inizia la crescita delle catene polimeriche; tale attivazione può avvenire in diversi modi.

L'iniziazione per via termica interessa per esempio la polimerizzazione in massa dello stirene. In questi casi la formazione dei radicali avviene verosimilmente per reazione bimolecolare



Nell'attivazione con iniziatori si utilizzano sostanze che, decomponendosi (o reagendo), forniscono radicali; questo metodo è largamente utilizzato in pratica. Tra gli iniziatori più interessanti si possono citare i perossidi, i dia-

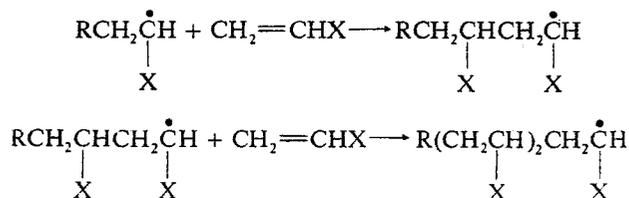
zocomposti e i sistemi redox. Per esempio il perossido di benzoile si decompone a 50-100 °C per via termica, secondo le reazioni



In questo caso, il radicale benzenico è il vero iniziatore di catena e l'aggiunta su di esso della prima unità monomerica è la vera reazione di inizio di catena; per esempio con un monomero vinilico (e indicando con  $\dot{\text{R}}$  il radicale benzenico) si ha  $\dot{\text{R}} + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HX}$ , oppure  $\dot{\text{R}} + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{R}\dot{\text{C}}\text{HXCH}_2$ . I radicali (frammenti di molecole di iniziatore) che iniziano la polimerizzazione si ritrovano, a fine polimerizzazione, chimicamente legati alle catene polimeriche. Gli iniziatori qui considerati non sono quindi dei catalizzatori nel vero senso della parola.

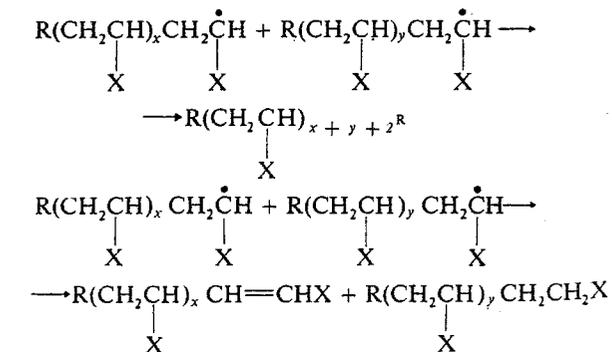
Oltre a quelli sopra riportati, si conoscono altri tipi di iniziazione di polimerizzazioni radicaliche, per esempio mediante l'impiego di ossigeno, con l'attivazione fotochimica, con raggi ultravioletti, raggi  $\beta$  o altre radiazioni ad alta energia, per bombardamento con particelle quali elettroni o neutroni, e per via elettrochimica.

La propagazione delle catene polimeriche avviene per addizione successiva delle molecole di monomero sui radicali presenti all'estremità di ciascuna macromolecola in accrescimento; per esempio, nella polimerizzazione testa-coda di un monomero vinilico  $\text{CH}_2=\text{CHX}$



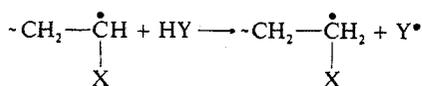
ecc. In questa fase del processo vi è conservazione della quantità totale di radicali presenti nel sistema.

La terminazione delle catene cinetiche, che dà luogo anche alla terminazione delle catene polimeriche, avviene per disattivazione dei radicali in accrescimento. Tale disattivazione può essere provocata da agenti estranei (inibitori), o per reazione tra i radicali presenti nel sistema. In quest'ultimo caso la terminazione può avvenire in due modi: per associazione bimolecolare di due catene in accrescimento (o di una catena con un radicale iniziatore), oppure per reazione di disproporzionamento, dovuta al trasferimento di un radicale idrogeno da una catena polimerica in accrescimento a un'altra

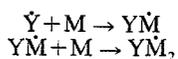


L'importanza relativa di questi due tipi di terminazione dipende dal monomero polimerizzato e dal tipo di polimerizzazione (per es. in massa, in soluzione, in emulsione). Le reazioni di trasferimento di catena sono reazioni nelle quali il radicale presente all'estremità della catena polimerica in accrescimento si trasferisce su un'altra molecola,

dando così luogo a un nuovo radicale sul quale inizia la crescita di una nuova catena polimerica,



reazione alla quale segue la crescita di una nuova catena polimerica, per esempio



ove YM è un agente trasferitore di catena e M un monomero.

Le reazioni di trasferimento di catena condizionano il peso molecolare del polimero, senza alterare praticamente la velocità globale del processo di polimerizzazione. Molte sostanze, incluso il solvente nel quale si conduce eventualmente la polimerizzazione, lo stesso monomero e le catene polimeriche già formate, presenti nel sistema, possono dar luogo a reazioni di trasferimento di catena cinetica con le catene polimeriche in accrescimento.

□ Polimerizzazioni di tipo cationico

Si è già osservato che le polimerizzazioni in cui il gruppo terminale sul quale cresce la catena polimerica è uno ione positivo, o un atomo caricato positivamente, si definiscono di tipo cationico. Nei casi più noti lo ione è un carbocatione o uno ione ossonio. Si tratta ancora in generale di reazioni a catena, ma in taluni casi si possono presentare difficoltà di distinzione con le reazioni di poliaddizione a stadi successivi.

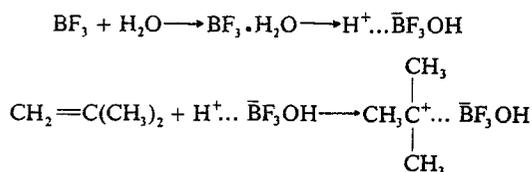
Le polimerizzazioni di tipo cationico fino a oggi più interessanti da un punto di vista industriale per la preparazione di alti polimeri sono la polimerizzazione dell'isobutilene e, soprattutto, la sua copolimerizzazione con piccole percentuali di isoprene (1-2%: valori superiori non sono necessari e sopra il 5% inibiscono la polimerizzazione) per la preparazione della gomma butile, la polimerizzazione del triossano (trimero della formaldeide) a poliacetale, e la polimerizzazione dei vinileteri. Le polimerizzazioni di tipo cationico sono generalmente caratterizzate dalle stesse fasi già viste per le polimerizzazioni radicaliche. In taluni casi non sono state però messe in evidenza reazioni di terminazione di catena cinetica vera e propria, e sovente i polimeri ottenuti nei processi caratterizzati da meccanismo cationico risultano essere oligomeri di peso molecolare molto basso.

L'attivazione delle polimerizzazioni di tipo cationico può essere provocata da acidi minerali od organici forti (per es. HClO<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>COOH), da acidi complessi (per es. BF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), da catalizzatori Friedel-Crafts complessati con un acido alogenidrico (per es. AlCl<sub>3</sub>·HCl), da alogeni (per es. I<sub>2</sub>), da radiazioni ad alta energia, e anche con altri metodi.

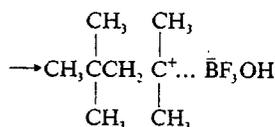
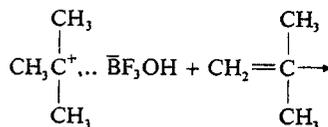
La polimerizzazione cationica di monomeri non idrocarburi può essere attivata con parecchi dei sistemi tra quelli che sono stati sopra riportati, ma anche da semplici catalizzatori Friedel-Crafts, come per esempio nel caso del triossano e degli alchilvinileteri, oppure con catalizzatori Friedel-Crafts modificati come per esempio AlBr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e AlBr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

I metodi di attivazione più interessanti da un punto di vista applicativo sono quelli basati sull'impiego di catalizzatori Friedel-Crafts. Nel caso della polimerizzazione di idrocarburi queste sostanze sono però attive, in generale, solo in presenza di un cocatalizzatore (H<sub>2</sub>O, HX, ROH, RX ecc. ove R = alchile, X = alogeno) che può essere presente anche solo in traccia. Per esempio, l'isobutene perfettamente anidro non polimerizza in presenza di BF<sub>3</sub> anidro: l'aggiunta di tracce di acqua dà però luogo a polimerizzazione istantanea anche a -100 °C. con formazione di alti polimeri aventi peso molecolare dell'ordine delle centinaia di migliaia.

La reazione di attivazione dell'isobutene con un acido complesso può essere così rappresentata:

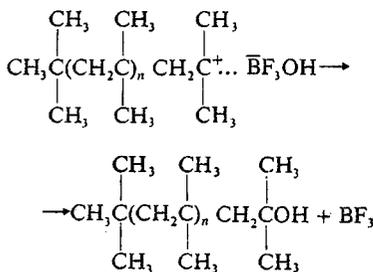


e la propagazione:



ecc.

Una reazione di terminazione di catena cinetica può essere la seguente



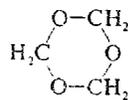
In questi casi, l'estremità reattiva della catena polimerica in accrescimento è un carbocatione e la polimerizzazione si definisce « cationica convenzionale ».

□ Polimerizzazioni di tipo anionico convenzionale

Nelle polimerizzazioni anioniche di tipo convenzionale l'estremità della catena in accrescimento è uno ione negativo, per esempio C<sup>-</sup> od O<sup>-</sup>, al quale è sempre affacciato un controione positivo. In taluni casi il legame tra ione e controione non è completamente dissociato ed è solo polarizzato; questo è, per esempio, il caso di molte polimerizzazioni anioniche coordinate che interessano i processi di polimerizzazione stereospecifica (si veda oltre). I processi di polimerizzazione di tipo anionico hanno sovente le caratteristiche dei processi di polimerizzazione a catena, con una fase di attivazione e una fase di propagazione, ma una distinzione ben definita con i processi di poliaddizione a stadi successivi non è sempre netta o evidente. Diversi processi di polimerizzazione di tipo anionico presentano la caratteristica singolare di non essere interessati da nessuna reazione di terminazione delle catene polimeriche, e quindi neppure di terminazione delle catene cinetiche.

Il primo esempio importante di applicazione industriale di polimerizzazione anionica risale a prima della seconda guerra mondiale, quando in Germania e in Unione Sovietica si prepararono le prime → gomme sintetiche a base di butadiene (Buna S), ottenute copolimerizzando il butadiene con lo stirene in presenza di sodio o di potassio. Oggi i copolimeri butadiene-stirene per la preparazione di elastomeri sintetici (gomme SBR) si ottengono mediante polimerizzazione radicalica e hanno proprietà superiori a quelle della Buna S. In un'epoca più recente è stata realizzata su scala industriale la polimerizzazione dell'isoprene con catalizzatori a base di litio o di litioalchili, a polimeri prevalentemente 1,4-*cis*, ossia simili alla gomma naturale, che è appunto un poliisoprene 1,4-*cis*.

Tra le reazioni di polimerizzazione di tipo anionico con-



Triossano.



ranno questo scorrimento che porta alla deformazione permanente del materiale. I legami trasversali non impediranno però ai tratti di catena lineare compresi tra di essi di manifestare la loro flessibilità: l'aggrovigliamento e lo sgrovigliamento di questi tratti di catena si manifesterà come deformazione elastica, deformazione cui i legami trasversali pongono limiti ben precisi oltre i quali si ha rottura dei legami primari, che comporta una rottura in senso macroscopico del materiale.

I plastomeri invece (più genericamente, *plastics* in inglese) sono polimeri solidi allo stato finale che, in qualche stadio della loro fabbricazione, o durante la trasformazione nell'oggetto finito, possono essere « formati » per scorrimento viscoso (questa definizione comprende sia i prodotti termoplastici che i prodotti termoindurenti; → materie plastiche). Per comportarsi come « solidi », a temperatura ambiente, i plastomeri debbono appartenere a una di queste classi: 1) plastomeri cristallini con temperatura di fusione superiore alla temperatura ambiente; 2) plastomeri amorfi con temperatura di transizione vetrosa superiore alla temperatura ambiente; 3) plastomeri reticolati. A queste tre classi più importanti si potrebbe aggiungere anche quella, di notevole interesse sia teorico che pratico, dei plastomeri con forti legami secondari tra le catene (per es. legami a idrogeno).

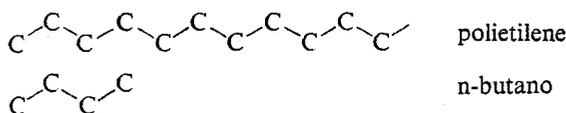
I plastomeri cristallini sono caratterizzati dal possedere una struttura inter- e intramolecolare molto ordinata, in cui si riconoscono degli elementi di simmetria con ripetizioni a distanze regolari di atomi e gruppi di atomi e in cui le molecole sono trattenute in posizioni spaziali ben definite dall'energia reticolare (energia del reticolo cristallino). Questi plastomeri sono caratterizzati dal fenomeno della fusione, in cui avviene una transizione dalla fase cristallina, solida, alla fase amorfa, liquida, nella quale si perde l'ordine molecolare e le dimensioni molecolari possono soltanto essere definite statisticamente. A questa categoria appartengono polietilene, polipropilene isotattico, nylon. I plastomeri amorfi sono caratterizzati da una struttura molecolare disordinata, ma in cui l'elevata rigidità delle catene e le forti interazioni molecolari impediscono un percettibile scorrimento viscoso a temperatura ambiente; essi si comportano dunque come solidi anche se, in realtà, essi sono liquidi a elevatissima viscosità ( $10^{13}$  poise). Riscaldati, non presentano un punto di fusione come i plastomeri cristallini, ma un intervallo di rammollimento: essi cioè diminuiscono progressivamente la viscosità man mano che l'aumento di temperatura riduce le interazioni tra le molecole e aumenta la loro flessibilità. A questa categoria appartengono polivinilcloruro (PVC) e polistirolo.

I plastomeri reticolati sono caratterizzati dal fatto che le molecole sono collegate tra loro da legami trasversali primari; se le catene sono flessibili e i legami trasversali sono saltuari, il comportamento sarà elastico; se al contrario le catene sono rigide e i legami trasversali sono molto frequenti la sostanza sarà rigida. Riscaldati, i polimeri reticolati non fondono perché le catene, legate da forti legami primari, non possono svincolarsi le une dalle altre; riscaldati a temperatura ancora più elevata e in presenza di ossigeno, bruciano senza fondere. A questa categoria appartengono ebanite, bachelite® ecc., sostanze in cui la formatura dell'oggetto deve ovviamente essere eseguita prima che il materiale sia completamente reticolato. Industrialmente, le due operazioni si succedono nella stessa fase di « stampaggio » e i plastomeri che subiscono questo trattamento prendono il nome di termoindurenti.

#### □ Plastomeri cristallini

Per approfondire il fenomeno della cristallizzazione di polimeri è necessario richiamare i concetti di regolarità e di mobilità delle macromolecole: la regolarità favorisce un aumento delle forze intermolecolari mentre la mobilità le sfavorisce. Se però si vuole comprendere più a fondo, da un punto di vista quantitativo, il fenomeno della cristallizzazione, occorre considerare l'andamento delle secondarie energie di legame sia tra le molecole (energie intermolecolari), sia tra gli elementi della stessa molecola (energie intramolecolari). Nella cristallizzazione intervengono i fenomeni connessi sia con l'energia intermolecolare

sia con quella intramolecolare: è evidente che la catena molecolare tenderà, quando isolata, ad assumere la configurazione cui corrisponde la minima energia intramolecolare. Quando invece le catene si associano nei « cristalliti » occorre che raggiunga un minimo la somma delle energie inter- e intramolecolari. Nel caso del polietilene, per esempio, la configurazione delle catene è corrispondente a quella a minor energia del butano; ciò comporta una catena polimerica in cui gli atomi di carbonio della catena principale sono disposti su un piano, agli apici di una lunga zig-zag.



*Distribuzione planare a zig-zag nel polietilene e nel n-butano (non sono rappresentati gli atomi di idrogeno delle catene).*

Il punto di fusione dei polimeri cristallini è legato a due proprietà definite dalla relazione  $T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$  dove  $T_f$  è la temperatura assoluta di fusione (in kelvin) e  $\Delta H_f$  e  $\Delta S_f$  sono rispettivamente l'→ entalpia e l'→ entropia di fusione;  $\Delta H_f$  è legato al minimo di energia inter- e intramolecolare che si raggiunge con la cristallizzazione;  $\Delta S_f$  è legato alla variazione della flessibilità delle catene molecolari che avviene durante la fusione, e aumenta all'aumentare di questa variazione. Naturalmente la flessibilità delle catene non ha agio di esplicitarsi nella struttura cristallina.

La relazione di cui sopra spiega perché, per esempio, un polimero come il politetrafluoroetilene (PTFE; Teflon®) ha un alto punto di fusione: le catene del PTFE sono rigide, e quindi la variazione di flessibilità durante la fusione sarà assai piccola, e piccolo di conseguenza  $\Delta S_f$ , con  $T_f$  conseguentemente grande. Altri polimeri invece hanno elevate temperature di fusione poiché è grande  $\Delta H_f$ . La cristallizzazione dei polimeri, oltre a offrire un notevole interesse dal punto di vista scientifico, ha anche una grande importanza pratica per le caratteristiche che essa conferisce al prodotto. La cristallizzazione infatti determina un forte incremento nelle caratteristiche meccaniche (carichi di rottura, punto di snervamento, resistenza a flessione, durezza ecc.), nelle caratteristiche termiche (alti punti di fusione, basso scorrimento viscoso a temperature inferiori alla fusione), nelle caratteristiche di resistenza ai solventi, nella permeabilità ai gas, nella resistenza agli agenti aggressivi. Tutte queste caratteristiche pregevoli richiedono un'elevata regolarità strutturale perché le forze coesive nel materiale possano svilupparsi al più alto grado.

#### □ La valutazione dei plastomeri

Anche nel caso dei plastomeri, la valutazione tecnologica viene eseguita secondo la classica metodologia delle cosiddette « prove sui materiali » (→ prove e collaudi); metodi e apparecchiature sono infatti simili a quelli usati per altri materiali (per es. leghe metalliche) e solo per determinate caratteristiche sono stati sviluppati apparecchi o metodologie particolari.

#### Viscosità o fluidità

La viscosità del plastomero è di grande interesse per l'utilizzatore, in quanto essa costituisce un dato orientativo circa le caratteristiche di lavorabilità e di formabilità del materiale. Le apparecchiature di prova oggi standardizzate non sono però in grado di misurare la fluidità del materiale nelle diverse condizioni di lavorazione; ricordiamo infatti che la viscosità di un polimero fuso dipende, oltreché dalla temperatura, dalla velocità di scorrimento del materiale. Si sono adottati, per le prove di routine, apparecchi che misurano la fluidità in condizioni standard. Tipico per questi è il plastometro a estrusione col quale si misura il *Melt Flow Index* (MFI), rappresentato dalla quantità di materiale (in grammi) estruso in 10 minuti a una determinata temperatura. Misure fatte con questo apparecchio possono essere poste in relazione col peso molecolare del prodotto solo se si stanno esaminando prodotti dello stesso tipo. Sempre se si stanno esaminando prodotti dello stesso tipo, preparati con le stesse modalità,

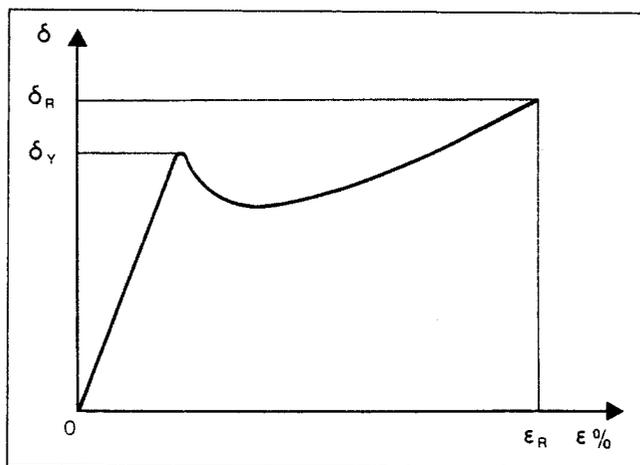
si può con una certa tranquillità presumere che le viscosità misurate mediante misure di MFI siano correlate con le proprietà di estrusione del materiale nelle macchine impiegate per la sua trasformazione in manufatti. Per questa ragione l'apparecchio viene impiegato molto utilmente nel controllo di qualità, mentre è molto meno indicato per la valutazione di materiali di caratteristiche ignote. Altre apparecchiature, come per esempio l'*High Shear Viscometer* o il « reometro a capillare », sono più adatte per queste valutazioni. Con questi apparecchi, che lavorano a pressione o a velocità di estrusione variabile, è possibile costruire le curve reologiche (→ reologia) in funzione della velocità o del carico, e si riscontra così che materiali con lo stesso MFI a più alte velocità di estrusione sono notevolmente differenziati. Con queste apparecchiature si può molte volte stabilire qual è la velocità di estrusione ottimale, poiché oltre un certo limite di velocità la viscosità del materiale tende ad aumentare, con conseguente aumento dei rendimenti delle macchine di trasformazione. In altri casi si preferisce effettuare delle valutazioni del polimero in condizioni molto vicine a quelle di produzione e allora, per esempio, si effettuano prove con una trafila standard, a velocità e temperatura costanti e con un bocchettone prefissato, allo scopo di determinare la quantità di materiale estruso nell'unità di tempo, o si effettuano prove con una macchina a iniezione stampando forme come spirali, grate ecc. dalle quali si valuta l'attitudine del materiale a essere foggiate secondo un dato processo.

**Ritiro del pezzo stampato**

È un'altra caratteristica che ha grande importanza per l'industria di trasformazione dei plastomeri. Non esistono metodi di prova standard sui materiali termoplastici, anche per la difficoltà di standardizzare tutte le variabili di stampaggio e iniezione: è peraltro possibile eseguire prove su campioni, per esempio stampare piccole sbarrette e determinarne il ritiro in centimetri per centimetro.

**Prova di trazione**

Con questa prova si misura il carico di rottura, il carico di snervamento, l'allungamento a rottura, il modulo elastico a trazione. I materiali plastici sono particolarmente sensibili alla velocità a cui è condotta la prova: durante la trazione si può infatti avere un orientamento delle molecole lungo l'asse di stiro e in certi casi una cristallizzazione.



Curva carico/allungamento di un plastomero. Si noti la pendenza iniziale della curva, molto maggiore di quella di un elastomero e sensibilmente rettilinea nella porzione iniziale. Il punto di snervamento (yield point) è rappresentato da  $\delta_y$ ; carico di rottura e allungamento a rottura sono indicati rispettivamente con  $\delta_R$  e  $\epsilon_R$ . Per modulo di elasticità si intende il rapporto fra il carico e il corrispondente allungamento nel tratto di curva in cui queste grandezze sono proporzionali.

fenomeni che occorrono solo se la trazione è sufficientemente lenta. La maggior parte dei materiali plastici, dipendentemente anche dalla velocità di trazione, presenta un carico di snervamento che per scopi applicativi è più importante del carico di rottura. Le velocità di prova sono generalmente specificate per i diversi materiali.

**Resistenza all'urto**

È determinata come quantità di lavoro necessaria per la

rottura del provino. I tre metodi più impiegati (Izod, Charpy e Dinstat), pur essendo basati sullo stesso principio, cioè su una massa battente di energia nota che urta il provino, danno risultati non correlabili. Le prove possono essere eseguite su provini con o senza intaglio e naturalmente la resistenza all'urto dei provini intagliati è inferiore a quella dei provini senza intaglio; spesso però si nota che determinati materiali sono più sensibili di altri all'intaglio.

**Durezza**

Viene misurata sia per i plastomeri che per gli elastomeri con i durometri Shore o con altri tipi di durometri, per esempio il Rockwell. Il principio sul quale si basano tutti questi apparecchi è la misura dell'affondamento di una sfera o di una punta soggette a un carico prefissato (→ durezza).

**Dilatazione termica**

Viene misurata impiegando dilatometri, e i dati ottenuti permettono di pronosticare l'esistenza di eventuali distorsioni del materiale durante l'esercizio.

**Resistenza al calore**

Si impiegano tre tipi di apparecchi, per ottenere tre diverse misure indicate come grado Vicat, grado Martens (solo per plastomeri termoindurenti) e temperatura di diflessione. Nel metodo Vicat si misura la temperatura alla quale un ago di misura determinata e caricato con un carico fisso penetra per 1 mm nel materiale in prova. Nel metodo Martens e nella determinazione della temperatura di diflessione si determina la temperatura alla quale i provini (sbarrette di dimensioni determinate) del materiale in esame sotto carico fisso raggiungono una diflessione di una determinata entità. Le condizioni di riscaldamento (velocità di incremento della temperatura nel tempo) sono fissate. I risultati ottenuti in queste prove non sempre sono però correlabili con le reali temperature massime di esercizio del polimero.

**Resistenza a bassa temperatura**

È intesa come fragilità del materiale a bassa temperatura ed è chiaramente correlata alla temperatura di transizione del secondo ordine, pur non coincidendo con questa a causa delle differenti condizioni di prova. Un sistema molto usato è la determinazione della temperatura di infragilimento all'urto; i provini sono raffreddati e quindi colpiti con una massa battente: si chiama temperatura di infragilimento la temperatura alla quale il 50% dei provini si rompe. Un'altra prova misura la rigidità del materiale al variare della temperatura, come modulo apparente di rigidità.

**Misure elettriche**

Tutti i materiali plastici hanno di norma ottime proprietà isolanti. Le grandezze misurate sono di solito: resistività di volume, costante dielettrica, fattore di dissipazione, e resistenza all'arco.

**Misure ottiche**

Molti materiali vengono usati in applicazioni in cui le caratteristiche ottiche hanno notevole importanza. Generalmente le proprietà misurate sono: la lucentezza (*glass*) di una superficie, espressa come quantità di luce riflessa sotto un angolo, generalmente, di 45°; la nebulosità (*haze*), espressa come quantità di luce che passa attraverso il provino in esame e che è diffusa sotto un angolo superiore a 2,5°; la trasparenza (*clarity*), che può essere espressa come quantità di luce trasmessa da una pellicola al disotto di un certo angolo.

**Resistenza al fuoco**

Esiste tutta una serie di prove, per altro non completamente soddisfacenti in quanto talvolta portano a classificare come non bruciante o autoestinguente un materiale che invece in condizioni pratiche brucia; nel caso che il materiale sia comburente si indica la velocità di combustione in cm/min.

# ENCICLOPEDIA EUROPEA

11 volumi ordinati alfabeticamente  
12.000 pagine  
600 voci portanti  
50.000 voci maggiori  
30.000 illustrazioni  
1 volume di repertorio, bibliografie, statistiche

GARZANTI

giori rispetto alla moneta. Il modello viene fuso in bronzo e poi riprodotto mediante il pantografo su un punzone d'acciaio in rilievo delle dimensioni richieste dalla moneta. Con il punzone si ottengono i coni e infine con la pressa monetaria, che ai primi dell'Ottocento ha sostituito il bilanciere, si battono le monete. Contemporaneamente si procede alla fabbricazione dei tondelli, ottenuti attraverso la fusione della lega metallica, la laminatura, il taglio meccanico e la pesatura, con esclusione di quelli in eccesso o in difetto, e infine la lavatura e l'imbiancatura. I tondelli così ottenuti vengono passati all'operazione della battitura.

◁ Franco Panvini Rosati

Per una trattazione più esauriente di alcuni importanti argomenti connessi con la teoria monetaria e lo studio del sistema monetario internazionale, si vedano le voci: bilancia dei pagamenti; cambio estero; finanza internazionale; interesse; mercato monetario e finanziario; portafoglio; il capitolo concernente la politica monetaria alla voce: politica economica; e il capitolo concernente l'economia monetaria alla voce: economia.

**Polimeri il premio Nobel Giulio Natta e Italo Pasquon descrivono la costruzione delle grandi molecole che in pochi decenni hanno trasformato l'ambiente e il nostro modo di vita. Walter Marconi, direttore dei laboratori di ricerca del gruppo ENI, analizza invece le caratteristiche di questa «nuova» materia.**

**polimeri**

▷ I prodotti polimerici sono sostanze naturali, artificiali o sintetiche, organiche o inorganiche, le cui molecole sono costituite da più unità strutturali, derivanti da un monomero (vedi oltre), tra loro unite chimicamente (in genere mediante legami covalenti); nel caso in cui la molecola polimerica contenga un numero elevato di unità strutturali (per es. maggiore di alcune decine) essa viene detta « macromolecola ».

Di gran lunga più numerosi sono i prodotti organici. I polimeri naturali si trovano sia nel regno vegetale (per es. cellulosa, amido, gomma naturale ecc.), sia in quello minerale (per es. diamante, amianto ecc.), sia in quello animale (per es. lana, seta, proteine, enzimi ecc.). I polimeri artificiali sono così denominati perché si ottengono per trasformazione di polimeri naturali (per es. acetato di cellulosa, che è preparato per acetilazione della cellulosa). I polimeri sintetici si preparano per sintesi da molecole semplici dette monomeri. Esempi importanti, sul piano industriale, di polimeri sintetici sono il polietilene, il polichloruro di vinile, il polistirene, i copolimeri stirene-butadiene, le poliammidi, il poliacrilonitrile ecc. Questi prodotti occupano una posizione di primo piano nell'industria chimica poiché rappresentano i costituenti delle → materie plastiche, delle fibre sintetiche (→ fibre tessili), degli → elastomeri sintetici, dei fogli trasparenti, di rivestimenti protettivi organici, di membrane semipermeabili, di resine scambiatrici ecc. Di non minore importanza sono i polimeri naturali, alla base di numerosi processi biologici; basti tener presente la funzione degli enzimi e di altri biopolimeri, delle membrane cellulari, dei virus, dei batteri ecc.

In quanto segue verranno essenzialmente riportati le definizioni inerenti i prodotti polimerici, nonché i concetti e i fondamenti di base connessi ai diversi tipi di reazioni utilizzati in pratica per la preparazione dei polimeri (in particolare degli alti polimeri). Non verranno invece prese in considerazione le proprietà dei diversi tipi di polimeri e neppure i processi biologici interessati da prodotti e sostanze di tipo polimerico, per i quali si rimanda alle corrispondenti voci.

- Costituzione dei prodotti polimerici
- Generalità e definizioni

La polimerizzazione di un dato monomero dà luogo a un omopolimero del monomero considerato. Durante la rea-

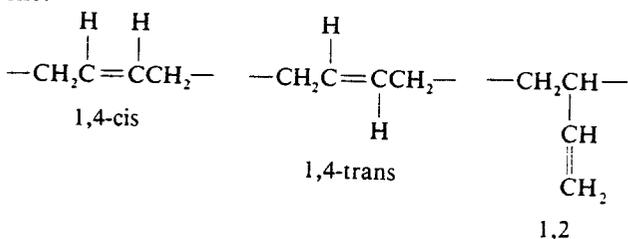
■ Costituzione dei prodotti polimerici: Generalità e definizioni • Struttura molecolare • Peso molecolare e molteplicità conformazionale

■ Reazioni di polimerizzazione: Reazioni di policondensazione • Reazioni di poliaddizione a schema diramante • Reazioni di poliaddizione a schema lineare a stadi successivi • Reazioni di poliaddizione a catena, a schema lineare • Polimerizzazioni radicaliche • Polimerizzazioni di tipo cationico • Polimerizzazioni di tipo anionico convenzionale • Polimerizzazioni anioniche coordinate • Polimerizzazione stereospecifica

■ Caratteristiche strutturali e tecnologiche degli alti polimeri: Plastomeri cristallini • La valutazione dei plastomeri (Viscosità o fluidità; Ritiro del pezzo stampato; Prova di trazione; Resistenza all'urto; Durezza; Dilatazione termica; Resistenza al calore; Resistenza a bassa temperatura; Misure elettriche; Misure ottiche; Resistenza al fuoco; Environmental stress-cracking e stress-cracking; Resistenza all'invecchiamento)

zione di polimerizzazione ciascuna molecola di monomero dà luogo a una unità che si concatena con le altre. Se la sua composizione chimica è quella del monomero di partenza essa prende il nome di unità monomerica; questo è per esempio il caso dei monomeri vinilici (CH<sub>2</sub>=CHX, dove X = H, residuo idrocarburo, alogeno, CN, acetile ecc.), per i quali le unità monomeriche sono anche le unità strutturali sopra citate.

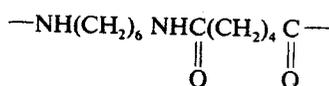
Alcuni tipi di monomeri possono dar luogo a unità monomeriche tra loro strutturalmente diverse; per esempio dal butadiene si possono ottenere tre tipi di unità monomeriche:



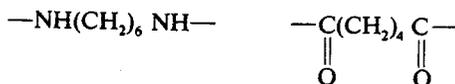
Le unità ripetentisi lungo una catena polimerica possono derivare, oltre che da un solo monomero come nei casi sopra considerati, anche dalla reazione tra due tipi di mo-

## polimeri

nomeri. Per esempio, nel caso del nylon-66 che si ottiene da esametilendiammina  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  e acido adipico  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , l'unità ripetentesi lungo la catena polimerica è



mentre le unità strutturali corrispondenti ai due monomeri sono



In questi casi le unità strutturali provengono da una reazione di condensazione tra due tipi di molecole.

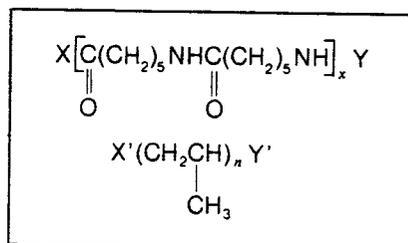
I polimeri costituiti da due o più tipi di unità strutturali e ottenuti da due o più tipi di monomeri prendono generalmente il nome di *copolimeri*. Fanno eccezione i polimeri di condensazione (si veda oltre), nei quali l'unità ripetentesi è costituita dall'unione delle due unità strutturali derivanti dai due tipi di monomeri.

Fattori particolarmente importanti nel campo dei prodotti polimerici sono i seguenti: 1) struttura molecolare (composizione chimica, isomeria e tipi di concatenamento delle unità strutturali); 2) polimolecolarità (distribuzione dei pesi molecolari); 3) macromolecolarità (gradi medi di polimerizzazione); 4) molteplicità conformazionale (diverse conformazioni che possono assumere le catene polimeriche).

### □ Struttura molecolare

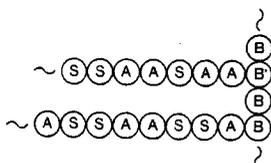
Per quanto riguarda la struttura molecolare si può anzitutto osservare che le unità strutturali, secondo la loro natura, possono essere legate tra loro in modo da dare luogo ai seguenti tipi di prodotti: polimeri (omopolimeri e copolimeri) lineari, polimeri ramificati, polimeri reticolati o tridimensionali, polimeri a stella.

*Esempi di omopolimeri lineari: nylon-6 e polipropilene isotattico (X, X', Y e Y' sono gruppi terminali).*



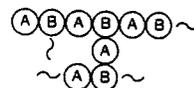
I copolimeri lineari, per esempio quelli che sono costituiti da unità strutturali (A e B), possono essere statistici (cioè  $\sim \text{ABBAAABBAB} \sim$ ), a blocchi oppure a segmenti (cioè  $\sim \text{AAABBBBBBAAAABBBB} \sim$ ) e alternanti (cioè  $\sim \text{ABABABAB} \sim$ ). I copolimeri del primo tipo sono quelli che fino a oggi hanno trovato maggiori applicazioni industriali, soprattutto per la preparazione di fibre (per es. taluni copolimeri dell'acrilonitrile), di gomme sintetiche (per es. i copolimeri butadiene-stirene e i copolimeri etilene-propilene) e di materie plastiche (per es. i copolimeri stirene-acrilonitrile, i copolimeri cloruro di vinile-acetato di vinile ecc.).

I polimeri ramificati sono generalmente copolimeri, per esempio le resine ABS (tipo B) ottenute per copolimerizzazione a innesto di stirene e acrilonitrile su polibutadiene preformato. In questo caso la struttura del polimero può essere così schematizzata:



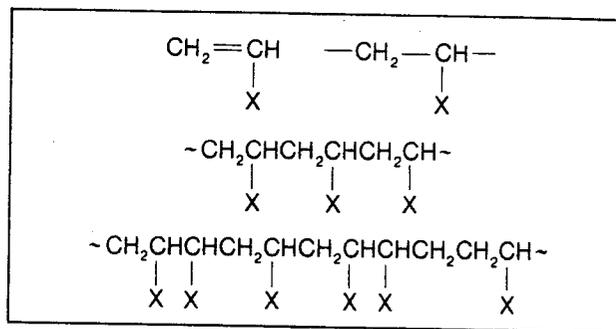
ove B, B' rappresentano una generica unità monomerica derivante dal butadiene; A e S rappresentano unità monomeriche derivanti rispettivamente dall'acrilonitrile e dallo stirene.

I polimeri reticolati o tridimensionali sono generalmente ottenuti per reticolazione di polimeri (omopolimeri e copolimeri) lineari, o mediante reazioni di policondensazione (si veda oltre) tra monomeri polifunzionali. Per esempio gli elastomeri (sintetici e naturali) sono prodotti reticolati ottenuti mediante vulcanizzazione (in molti casi con zolfo) di catene polimeriche di tipo lineare. Polimeri tridimensionali di interesse industriale ottenuti mediante policondensazione sono per esempio le resine fenoliche (preparate da fenolo e formaldeide), le resine melamminiche (preparate da melammina e formaldeide) ecc. La struttura di questi polimeri, per esempio nel caso delle resine melamminiche, può essere così schematizzata



ove A e B sono le unità strutturali derivanti rispettivamente dalla formaldeide e dalla melammina.

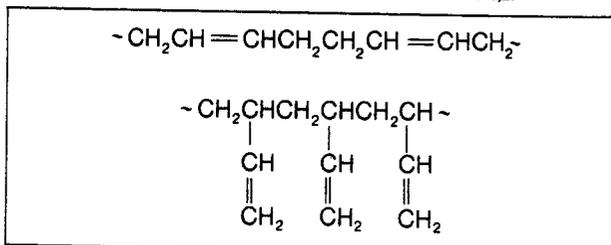
Gli omopolimeri ottenibili da un dato monomero possono essere interessati da fenomeni di  $\rightarrow$  isomeria di posizione, di isomeria di struttura e di isomeria sterica. Tali fenomeni rivestono notevole importanza, anche perché differenziano tra loro, generalmente in modo rilevante, per quanto riguarda le proprietà fisiche, meccaniche ecc., polimeri aventi la stessa composizione chimica.



*Isomeria di posizione nei polimeri di monomeri vinilici: concatenamento testa-coda e concatenamento testa-testa e coda-coda. In alto il monomero e l'unità strutturale.*

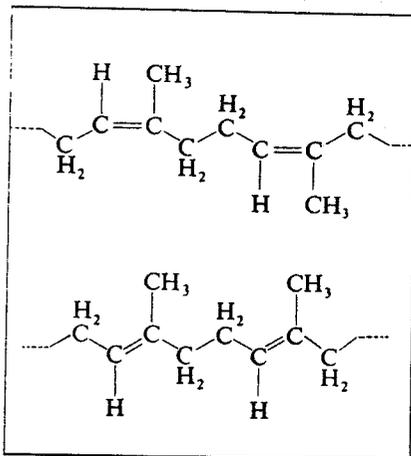
Fenomeni di *isomeria di posizione* si riscontrano per esempio nei polimeri lineari di monomeri vinilici nei quali le unità strutturali possono essere tutte concatenate testa-coda oppure anche testa-testa e coda-coda. Fenomeni di *isomeria di struttura* si riscontrano per esempio nei polimeri del butadiene, che può polimerizzare con concatenamento 1,4, dando luogo a una catena a struttura polienica, oppure con concatenamento 1,2, dando luogo a una catena a struttura polivinilica, oppure ancora con concatenamento misto 1,2 e 1,4.

*Isomeria di struttura nei polimeri del butadiene: struttura polienica dovuta a concatenamento 1,4 e struttura polivinilica a concatenamento 1,2.*



Un primo tipo di *isomeria sterica* è quello *cis-trans* (detto da taluni isomeria geometrica) che si riscontra nei polimeri 1,4 delle diolefine coniugate: per esempio la gomma naturale è il polimero 1,4-*cis* dell'isoprene mentre la gutta-perca è il polimero 1,4-*trans* dell'isoprene. Un altro caso importante di isomeria sterica è quello riscontrabile per esempio nei polimeri vinilici, dovuto alla presenza di un atomo di carbonio terziario nelle unità strutturali. Supposto di stendere su un piano la catena principale di un polimero vinilico (con concatenamento testa-coda) e tenendo presente la configurazione tetraedrica degli atomi di carbonio, si nota che i gruppi laterali possono trovarsi

Isomeria sterica cis-trans nei polimeri dell'isoprene: gomma naturale (1,4-cis) e guttaperca (1,4-trans).



quindi che il polibutadiene 1,4-cis è cis-tattico, mentre il polibutadiene 1,4-trans è trans-tattico.

Tra i polimeri naturali relativamente semplici che presentano fenomeni di isomeria sterica si possono ricordare, oltre alla gomma naturale e alla guttaperca, la cellulosa e l'amido, che presentano anche fenomeni di isomeria ottica. Gli esempi sopra riportati di polimeri tattici sono tra i più semplici che si conoscano, mentre esempi di polimeri tattici molto più complessi si trovano frequentemente nel mondo biologico.

□ Peso molecolare e molteplicità conformazionale

Le molecole di un dato polimero formatesi in un dato processo non avranno in generale tutte la stessa lunghezza, e ciascun polimero globale sarà interessato da un fenomeno di dispersione del valore dei pesi molecolari delle molecole che lo costituiscono. I polimeri sintetici sono generalmente polidispersi per quanto riguarda la distribuzione dei pesi molecolari. A causa dei fenomeni di dispersione dei valori dei pesi molecolari delle catene polimeriche che costituiscono i polimeri, il peso molecolare di un dato polimero dovrà quindi essere caratterizzato con opportuni valori medi. A tale scopo si utilizzano: il peso molecolare medio numerale ( $\bar{M}_n$ ), il peso molecolare medio ponderale ( $\bar{M}_w$ ), il peso molecolare medio centrifugale ( $\bar{M}_z$ ), il peso molecolare medio viscosimetrico ( $\bar{M}_v$ ). Grandezze equivalenti alle precedenti sono i corrispondenti gradi di polimerizzazione medi ( $\bar{x}_n, \bar{x}_w, \bar{x}_z, \bar{x}_v$ ), legati ai pesi molecolari medi dalla relazione  $\bar{M} = M_0 \bar{x}$ , dove  $M_0$  è il peso molecolare dell'unità strutturale. Le grandezze sopra riportate sono così definite:

$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x / \sum N_x = \sum \beta_x M_x$$

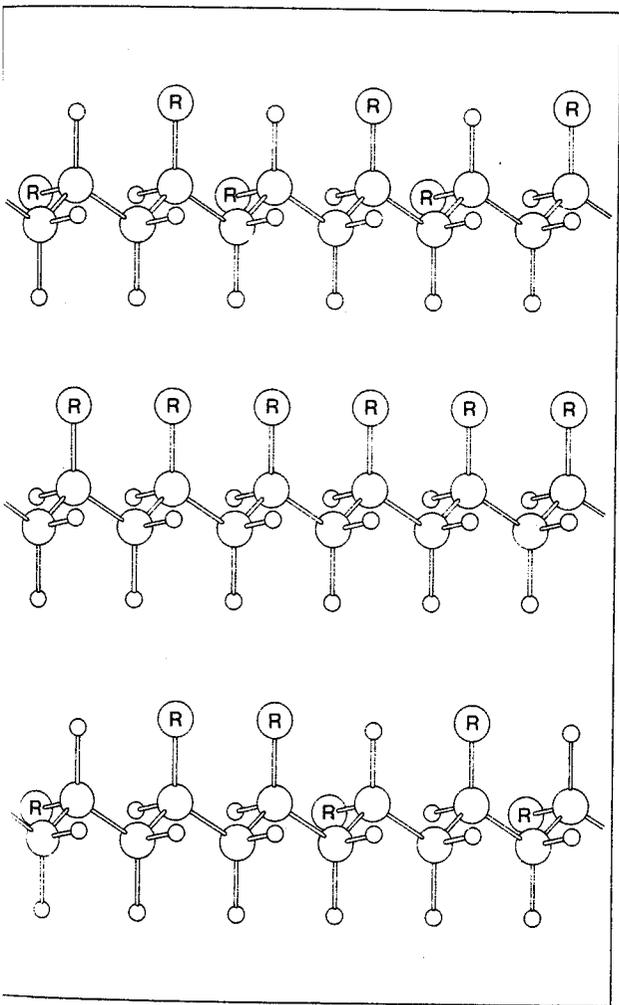
$$\bar{M}_w = \sum W_x M_x / \sum W_x = \sum w_x M_x = \sum N_x M_x^2 / \sum N_x M_x$$

$$\bar{M}_z = \sum W_x M_x^2 / \sum W_x M_x = \sum N_x M_x^3 / \sum N_x M_x^2$$

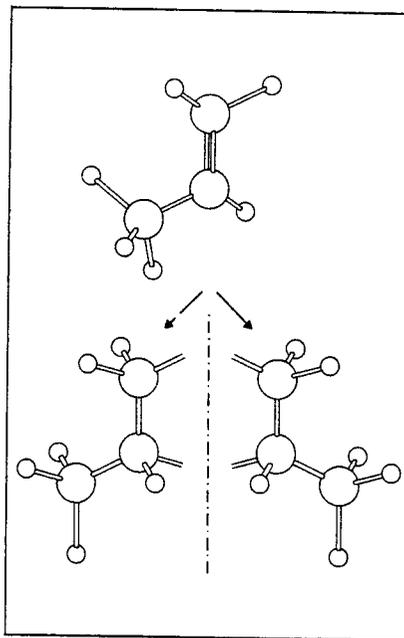
ove  $N_x$  è il numero di molecole di grado  $x$ ;  $M_x$  è il peso molecolare delle molecole di grado  $x$ ;  $\beta_x = N_x / \sum N_x$  è la

tutti dalla stessa parte del piano, o alternativamente da una parte e dall'altra del piano, oppure succedersi in modo non ordinato lungo la catena polimerica.

Un caso particolare di isomeria sterica si presenta quando i quattro atomi, o gruppi di pochi atomi direttamente legati a un atomo di carbonio delle unità monomeriche, sono tra loro chimicamente diversi. In tale caso, se questi atomi si succedono lungo ciascuna catena con lo stesso tipo di re-



Isomeria sterica nei polioleni.



Isomeria sterica nei polimeri vinilici: dall'alto: polimero sindiotattico, polimero isotattico e polimero atattico.

golarità, il polimero risulta otticamente attivo. Per i polimeri stericamente ordinati (o stereoregolari), sintetizzati per la prima volta dalla scuola di G. Natta mediante processi di polimerizzazione stereospecifica, è stata proposta dallo stesso Natta una appropriata nomenclatura. Per esempio dal propilene si preparano il polipropilene isotattico, il polipropilene sindiotattico e il polipropilene atattico. Le catene polimeriche del polipropilene isotattico, nel reticolo cristallino, hanno conformazione elicoidale. Questi ordinamenti basati sull'isomeria sterica, inclusa quella di tipo cis-trans, sono stati denominati *tassie*. Si dirà

frazione molare di molecole di grado  $x$ ;  $W_x$  è il peso dell'insieme di molecole di grado  $x$ ;  $w_x = W_x / \sum W_x$  è la frazione di peso dell'insieme di molecole di grado  $x$ . Tutte queste diverse medie si possono determinare per via sperimentale.

Molto utili dal punto di vista pratico, per la loro rapidità di esecuzione, sono i metodi basati su misure viscosimetriche; si tratta di metodi fondati sulla constatazione (basata soprattutto sui lavori di H. Staudinger) che è possibile definire e valutare, per un dato polimero, un peso molecolare medio particolare (viscosimetrico), nota la viscosità in-

trincea del polimero, questa grandezza essendo così definita:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} [(\eta_{\text{soluz}} - \eta_{\text{sol}}) / \eta_{\text{sol}}] / C$$

ove:  $[\eta]$  = viscosità intrinseca (generalmente espressa in  $100 \text{ cm}^3/\text{g}$ );  $\eta_{\text{soluz}}$  = viscosità della soluzione di polimero di concentrazione  $C$  in un dato solvente, a una data temperatura;  $\eta_{\text{sol}}$  = viscosità del solvente puro alla temperatura considerata;  $C$  = concentrazione (in  $\text{g}/100 \text{ cm}^3$ ) del polimero nel solvente. Nota la viscosità intrinseca, il peso molecolare medio viscosimetrico  $\bar{M}_v$  si calcola con l'ausilio della relazione di Mark-Houwink,  $[\eta] = K\bar{M}_v^\alpha$ , dove  $K$  e  $\alpha$  sono due fattori da determinarsi per via sperimentale che, per un dato tipo di polimero disciolto in un dato solvente a una data temperatura, assumono valori costanti. Si può osservare che la media viscosimetrica coincide con la media ponderale per  $\alpha = 1$ . Nella maggior parte dei casi l'esponente  $\alpha$  assume valori compresi tra 0,5 e 0,8. Per un ipotetico polimero monodisperso le diverse medie coincidono. Il valore numerico del rapporto  $r = \bar{M}_v / \bar{M}_n$  è generalmente assunto come indice di polidispersità di un polimero.

Per molti tipi di polimeri ottenuti in processi di polimerizzazione a catena caratterizzati da un meccanismo radicalico (si veda oltre) e condotti in un sistema omogeneo, sussiste la relazione

$$\bar{M}_v : \bar{M}_n : \bar{M}_w : \bar{M}_z = 3 : 2 : (1,95 \div 1,90) : 1$$

ossia  $\bar{M}_v / \bar{M}_n = 2$ . In parecchi casi il rapporto  $\bar{M}_v / \bar{M}_n$  assume valori anche molto superiori a 2 e, più raramente, valori inferiori.

Secondo il valore del grado medio di polimerizzazione, i polimeri prendono il nome di oligomeri (dimeri, trimeri ecc.), bassi polimeri, medi polimeri e alti polimeri; le delimitazioni tra questi tipi di polimeri con valori ben definiti del grado di polimerizzazione sono arbitrarie, e non sono generalmente le stesse per tutti i polimeri. Si possono comunque definire oligomeri i polimeri aventi un grado di polimerizzazione dell'ordine delle unità e alti polimeri quelli aventi un grado di polimerizzazione di almeno alcune centinaia o migliaia di unità. I prodotti di maggiore interesse per le industrie delle materie plastiche, delle gomme, delle fibre e dei fogli trasparenti sono generalmente gli alti polimeri.

Ciascuna macromolecola contenuta in un dato polimero lineare, ramificato o anche reticolato, a causa della possibilità di rotazione libera (che richiede però il superamento di barriere energetiche) attorno ai legami semplici tra i gruppi di atomi in essa contenuti, può assumere numerose conformazioni, in particolare se il polimero è in soluzione o allo stato fuso. Tale molteplicità conformazionale rende conto di numerose proprietà dei polimeri in soluzione o allo stato fuso, quali per esempio la viscosità relativamente elevata (anche di soluzioni diluite), il particolare comportamento reologico, l'orientabilità delle macromolecole sotto stiro, le proprietà elastomeriche di taluni polimeri e diverse altre.

#### ■ Reazioni di polimerizzazione

I prodotti polimerici sintetici vengono ottenuti attraverso diversi tipi di reazioni di polimerizzazione. Queste reazioni, che sono termodinamicamente favorite ed esotermiche, si distinguono l'una dall'altra per il loro meccanismo globale. In quanto segue verranno essenzialmente riportate le caratteristiche generali dei diversi tipi di polimerizzazioni utilizzate in pratica per preparare alti polimeri.

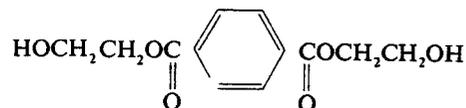
#### □ Reazioni di policondensazione

I monomeri utilizzati in queste polimerizzazioni contengono ciascuno almeno due gruppi monofunzionali che partecipano alla reazione, dando luogo alla formazione delle catene polimeriche, e nel contempo a piccole molecole di condensazione (per es.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ). I gruppi

funzionali più importanti utilizzati nelle policondensazioni industriali sono l'alcolico, il carbossilico, l'amminico e l'aldeidico. L'aspetto comune di queste reazioni è costituito dal fatto che le specie intermedie (macromolecole in accrescimento) possono reagire tra loro. Per tale ragione queste reazioni sono dette « a schema diramante ».

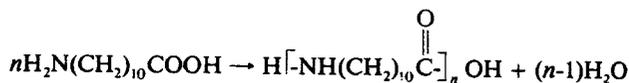
In questi sistemi, le specie molecolari presenti sono chimicamente stabili ed eventualmente isolabili per cui la polimerizzazione è anche definita « a stadi successivi ». Durante la reazione si ha un aumento graduale del grado medio di polimerizzazione, con conseguente diminuzione del numero di molecole polimeriche presenti.

Le reazioni di policondensazione possono essere bifunzionali o polifunzionali secondo che diano luogo a polimeri lineari o tridimensionali. Le policondensazioni bifunzionali sono interessate da monomeri del tipo  $aAb$ , per es.  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$  nella preparazione del nylon-11, o da coppie di monomeri del tipo  $aAa$  e  $bBb$ , per es.  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  e  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$  nella preparazione del nylon-66: in questi esempi  $a = -\text{H}$  e  $b = -\text{OH}$ . Oppure anche da monomeri del tipo  $aAa$

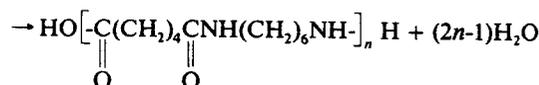
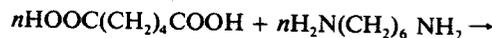


nella preparazione del polimero per fibre poliestere.

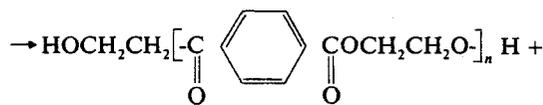
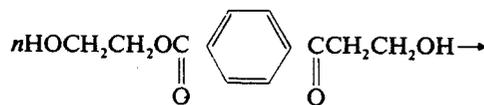
Le reazioni globali di polimerizzazione relative a questi esempi si possono così rappresentare:



nylon - 11



nylon - 66



polietilene - tereftalato

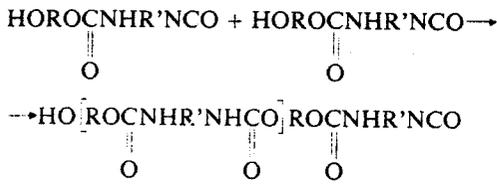
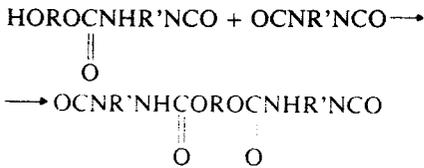
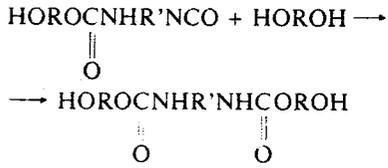
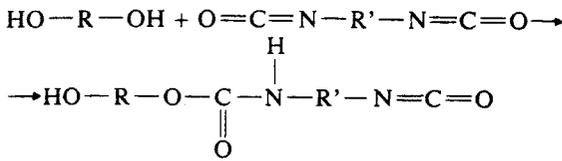
Nelle policondensazioni polifunzionali almeno uno dei monomeri è più che bifunzionale e i polimeri corrispondenti sono tridimensionali (si veda sopra). Resine sintetiche formate tramite reazioni di policondensazione sono gli aminoplasti, i fenoplasti, le furfuroliche, le ureiche, le melamminiche, le gliceroftaliche, le poliammidiche, oltre ai polisolfuri e ai siliconi.

#### □ Reazioni di poliaddizione a schema diramante

Lo schema formale di queste reazioni è del tipo « diramante » ossia del tutto simile a quello delle policondensazioni, con la differenza che nel caso ora considerato non vi è formazione di molecole di basso peso molecolare.

Tra gli esempi più interessanti dal punto di vista industriale di reazioni di poliaddizione a schema diramante, si può citare la formazione dei poliuretani, che sono in pra-

tica preparati per reazione tra un glicol e un diisocianato:



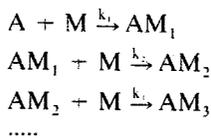
I polimeri ottenuti in questi processi sono ancora comunemente definiti di condensazione, anche se nella reazione tra il glicol e il diisocianato non vi è formazione di molecole di condensazione accanto alle molecole polimeriche.

□ Reazioni di poliaddizione a schema lineare a stadi successivi

Vengono definite reazioni di poliaddizione a schema lineare le polimerizzazioni di monomeri il cui gruppo reattivo, che prende parte al processo di polimerizzazione, è bifunzionale, nel senso che dà luogo a una unità monomerica bifunzionale (come il doppio legame dei monomeri vinilici, o il legame reattivo dei monomeri ciclici, per esempio uno dei legami C—O dell'ossido di etilene). In queste reazioni, a differenza di quanto visto per le reazioni a schema diramante, la formazione delle catene polimeriche avviene essenzialmente per addizioni successive di unità monomeriche su catene polimeriche in accrescimento.

Le reazioni di poliaddizione a schema lineare si possono distinguere in reazioni a stadi successivi, delle quali ci occuperemo in questo paragrafo, e in reazioni a catena. Nelle reazioni di poliaddizione a stadi successivi le specie intermedie reattive (catene in accrescimento) sono relativamente stabili. In generale, la velocità di queste reazioni è relativamente lenta, il grado di polimerizzazione dei polimeri ottenuti non è molto elevato e cresce gradualmente durante la polimerizzazione. In molti casi le singole specie molecolari polimeriche sono presenti in quantità frazionabili per ciascun grado di polimerizzazione, per esempio specie AM<sub>1</sub>, AM<sub>2</sub>, AM<sub>3</sub> ecc. dello schema che segue: queste ultime caratteristiche sono simili a quelle viste per le reazioni di policondensazione.

Lo schema principale delle reazioni considerate in questo paragrafo può essere così rappresentato



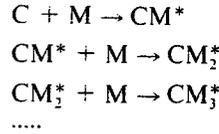
dove A è una molecola sulla quale ha inizio la formazione della catena polimerica e M è il monomero che polimerizza.

Diverse reazioni di polimerizzazione che rientrano in

questa classe non sono interessate da uno stadio di terminazione delle catene polimeriche, a differenza di quanto si riscontra per molte reazioni a catena che vengono considerate più avanti. Tra gli esempi di poliaddizioni a schema lineare si possono citare la polimerizzazione del caprolattame effettuata in presenza di acqua, la preparazione di polieteri a partire da ossido di etilene o da ossido di propilene, e la preparazione di oligomeri dell'etilene effettuata in presenza di alluminio trialchile.

□ Reazioni di poliaddizione a catena, a schema lineare

Lo schema generale delle reazioni di poliaddizione a catena, per quanto riguarda la crescita delle catene polimeriche, è simile allo schema precedente e può essere così rappresentato



dove C è un iniziatore o un catalizzatore, oppure lo stesso monomero M; l'asterisco indica le specie reattive.

Nei processi di polimerizzazione a catena, a differenza di quanto visto per le polimerizzazioni a stadi successivi, le catene polimeriche in accrescimento sono delle specie intermedie molto reattive (per es. radicali o ioni). Queste polimerizzazioni possono essere classificate secondo la natura dell'estremità reattiva della macromolecola in accrescimento. Per esempio, nel caso di monomeri con doppi legami etilenici si possono avere i seguenti tipi di polimerizzazione a catena:



Nelle polimerizzazioni ioniche, all'estremità reattiva della macromolecola in accrescimento è generalmente affacciato un contro-ione.

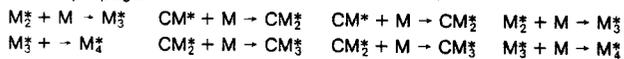
Si deve osservare che l'appartenenza di talune reazioni di polimerizzazione alle poliaddizioni a stadi successivi, piuttosto che alle poliaddizioni a catena, non è sempre del tutto chiara. In questi sistemi di polimerizzazione, infatti, sono in generale presenti, a ogni istante della reazione, catene polimeriche ad alto grado di polimerizzazione, accanto a molecole di monomero non reagito. Ciò differenzia notevolmente i processi di poliaddizione a catena dai processi di polimerizzazione a schema diramante visti prima, e anche dai processi di poliaddizione a stadi successivi.

Lo schema globale delle reazioni di polimerizzazione a catena può essere suddiviso, secondo i casi, in due o più fasi. Nella prima fase si formano le specie reattive (per es. radicali o ioni) sulle quali si addizioneranno le unità monomeriche. Questa prima fase prende il nome di fase di iniziazione o di attivazione; segue la fase di propagazione vera e propria delle catene polimeriche.

fase di iniziazione



fase di propagazione



Schemi tipici di reazioni di polimerizzazione a catena: M è il monomero, C un iniziatore e l'asterisco indica le specie reattive.

In generale questi processi sono anche interessati da una fase di terminazione di catena cinetica, nella quale le specie intermedie reattive si disattivano (per es. per incontro di due macroradicali nei processi in cui tali specie sono radicali; si veda oltre).

La fase di terminazione della catena cinetica dà anche luogo alla terminazione della crescita delle catene poli-

meriche. Oltre a queste fasi, nei processi di polimerizzazione a catena possono essere presenti anche processi di trasferimento di catena cinetica, durante i quali vi è terminazione delle catene polimeriche ma non della catena cinetica di reazione (si veda oltre). Ai processi di polimerizzazione a catena sono particolarmente interessati i monomeri vinilici ( $\text{CH}_2=\text{CHX}$ ), i monomeri diolefinici e altri monomeri comunque contenenti almeno un legame insaturo ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ecc.); in questi casi la polimerizzazione avviene per apertura del doppio legame. Anche diversi monomeri ciclici possono polimerizzare con processi a catena; per questi monomeri la polimerizzazione avviene per apertura dell'anello.

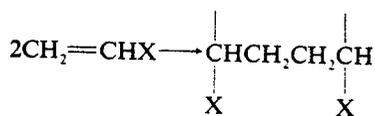
L'attitudine dei monomeri insaturi contenenti un doppio legame  $\text{C}=\text{C}$  a polimerizzare con un dato meccanismo (radicalico, di tipo cationico o di tipo anionico) è legata alla polarità del doppio legame stesso. In generale, i monomeri che hanno un sostituito elettrondonatore legato a un atomo di carbonio del doppio legame, e che pertanto possono dare luogo a unità monomeriche (e quindi a catene polimeriche in accrescimento) contenenti un carbocatione relativamente stabile, tenderanno a polimerizzare con meccanismo di tipo cationico. I monomeri insaturi con un sostituito elettronnaccettore adiacente al doppio legame tenderanno invece a polimerizzare con meccanismo di tipo anionico.

Taluni monomeri possono polimerizzare con più di un meccanismo. Lo stirene è un esempio tipico di monomero che dà luogo ad alti polimeri con meccanismo sia radicalico, sia di tipo cationico, sia di tipo anionico. Il tipo di meccanismo di polimerizzazione non dipende quindi solo dalla natura intrinseca del monomero, ma anche dalle condizioni operative (natura del mezzo di polimerizzazione: solvente, iniziatore, catalizzatore, oltre, in taluni casi, alla temperatura e alla pressione). I polimeri di un dato monomero, ottenuti con tipi diversi di meccanismo, non sono sempre dello stesso tipo. Per esempio, il propilene può polimerizzare con meccanismo cationico per lo più a oligomeri liquidi; la polimerizzazione anionica coordinata stereospecifica di questo monomero dà invece luogo ad alti polimeri solidi cristallini (polipropilene isotattico).

#### □ Polimerizzazioni radicaliche

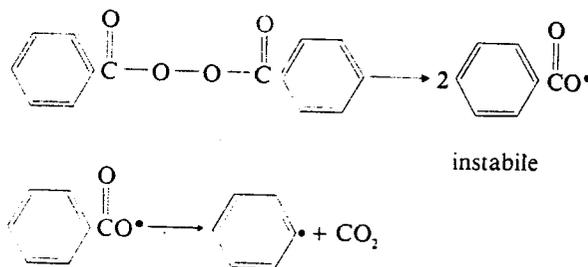
Numerosi polimeri e copolimeri di importanza industriale sono preparati mediante reazioni di polimerizzazione caratterizzate da meccanismo radicalico (per es. polietilene a bassa densità, polistirene, polivinilcloruro, poliacrilonitrile, copolimeri butadiene-stirene, butadiene-acrilonitrile, altri copolimeri dello stirene, dell'acrilonitrile, del cloruro di vinile ecc.). Reazioni di polimerizzazione radicaliche sono anche alla base dei processi per la preparazione di polimeri ramificati mediante la tecnica a innesto (per es. resine ABS: acrilonitrile-butadiene-stirene); queste polimerizzazioni sono esempi tipici di reazioni a catena. Il meccanismo cinetico delle polimerizzazioni radicaliche si può dividere nelle tre fasi sopra ricordate di attivazione o iniziazione, di propagazione e di terminazione. Nella maggior parte dei casi il processo globale di polimerizzazione è anche interessato da reazioni di trasferimento di catena. Nella fase di iniziazione si formano dei radicali sui quali inizia la crescita delle catene polimeriche: tale attivazione può avvenire in diversi modi.

L'iniziazione per via termica interessa per esempio la polimerizzazione in massa dello stirene. In questi casi la formazione dei radicali avviene verosimilmente per reazione bimolecolare



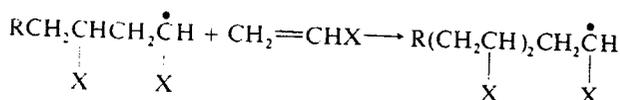
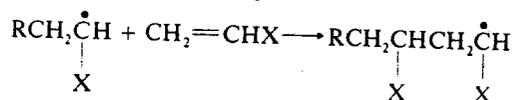
Nell'attivazione con iniziatori si utilizzano sostanze che, decomponendosi (o reagendo), forniscono radicali; questo metodo è largamente utilizzato in pratica. Tra gli iniziatori più interessanti si possono citare i perossidi, i dia-

zocomposti e i sistemi redox. Per esempio il perossido di benzoile si decompone a 50-100 °C per via termica, secondo le reazioni

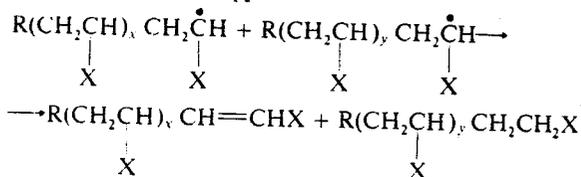
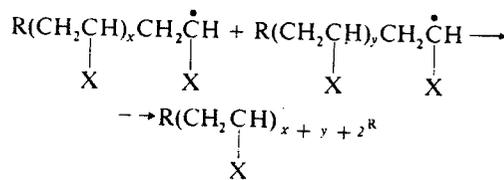


In questo caso, il radicale benzenico è il vero iniziatore di catena e l'addizione su di esso della prima unità monomeriche è la vera reazione di inizio di catena; per esempio con un monomero vinilico (e indicando con  $\dot{\text{R}}$  il radicale benzenico) si ha  $\dot{\text{R}} + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{RCH}_2\dot{\text{C}}\text{HX}$ , oppure  $\dot{\text{R}} + \text{CH}_2=\text{CHX} \rightarrow \text{RCHX}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . I radicali (frammenti di molecole di iniziatore) che iniziano la polimerizzazione si ritrovano, a fine polimerizzazione, chimicamente legati alle catene polimeriche. Gli iniziatori qui considerati non sono quindi dei catalizzatori nel vero senso della parola. Oltre a quelli sopra riportati, si conoscono altri tipi di iniziazione di polimerizzazioni radicaliche, per esempio mediante l'impiego di ossigeno, con l'attivazione fotochimica, con raggi ultravioletti, raggi  $\beta$  o altre radiazioni ad alta energia, per bombardamento con particelle quali elettroni o neutroni, e per via elettrochimica.

La propagazione delle catene polimeriche avviene per addizione successiva delle molecole di monomero sui radicali presenti all'estremità di ciascuna macromolecola in accrescimento: per esempio, nella polimerizzazione testa-coda di un monomero vinilico  $\text{CH}_2=\text{CHX}$

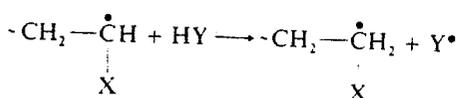


ecc. In questa fase del processo vi è conservazione della quantità totale di radicali presenti nel sistema. La terminazione delle catene cinetiche, che dà luogo anche alla terminazione delle catene polimeriche, avviene per disattivazione dei radicali in accrescimento. Tale disattivazione può essere provocata da agenti estranei (inibitori), o per reazione tra i radicali presenti nel sistema. In quest'ultimo caso la terminazione può avvenire in due modi: per associazione bimolecolare di due catene in accrescimento (o di una catena con un radicale iniziatore), oppure per reazione di disproporzionamento, dovuta al trasferimento di un radicale idrogeno da una catena polimerica in accrescimento a un'altra

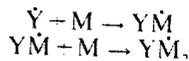


L'importanza relativa di questi due tipi di terminazione dipende dal monomero polimerizzato e dal tipo di polimerizzazione (per es. in massa, in soluzione, in emulsione). Le reazioni di trasferimento di catena sono reazioni nelle quali il radicale presente all'estremità della catena polimerica in accrescimento si trasferisce su un'altra molecola,

dando così luogo a un nuovo radicale sul quale inizia la crescita di una nuova catena polimerica.



reazione alla quale segue la crescita di una nuova catena polimerica, per esempio



ove YM è un agente trasferitore di catena e M un monomero.

Le reazioni di trasferimento di catena condizionano il peso molecolare del polimero, senza alterare praticamente la velocità globale del processo di polimerizzazione. Molte sostanze, incluso il solvente nel quale si conduce eventualmente la polimerizzazione, lo stesso monomero e le catene polimeriche già formate, presenti nel sistema, possono dar luogo a reazioni di trasferimento di catena cinetica con le catene polimeriche in accrescimento.

□ Polimerizzazioni di tipo cationico

Si è già osservato che le polimerizzazioni in cui il gruppo terminale sul quale cresce la catena polimerica è uno ione positivo, o un atomo caricato positivamente, si definiscono di tipo cationico. Nei casi più noti lo ione è un carbocatione o uno ione ossonio. Si tratta ancora in generale di reazioni a catena, ma in taluni casi si possono presentare difficoltà di distinzione con le reazioni di poliaddizione a stadi successivi.

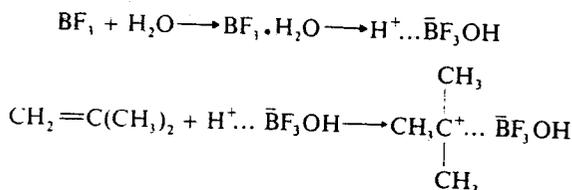
Le polimerizzazioni di tipo cationico fino a oggi più interessanti da un punto di vista industriale per la preparazione di alti polimeri sono la polimerizzazione dell'isobutilene e, soprattutto, la sua copolimerizzazione con piccole percentuali di isoprene (1-2%: valori superiori non sono necessari e sopra il 5% inibiscono la polimerizzazione) per la preparazione della gomma butile, la polimerizzazione del triossano (trimerico della formaldeide) a poliacetale, e la polimerizzazione dei vinileteri. Le polimerizzazioni di tipo cationico sono generalmente caratterizzate dalle stesse fasi già viste per le polimerizzazioni radicaliche. In taluni casi non sono state però messe in evidenza reazioni di terminazione di catena cinetica vera e propria, e sovente i polimeri ottenuti nei processi caratterizzati da meccanismo cationico risultano essere oligomeri di peso molecolare molto basso.

L'attivazione delle polimerizzazioni di tipo cationico può essere provocata da acidi minerali od organici forti (per es. HClO<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>COOH), da acidi complessi (per es. BF<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, SnCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), da catalizzatori Friedel-Crafts complessati con un acido alogenidrico (per es. AlCl<sub>3</sub>·HCl), da alogeni (per es. I<sub>2</sub>), da radiazioni ad alta energia, e anche con altri metodi.

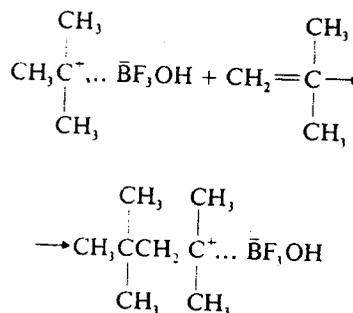
La polimerizzazione cationica di monomeri non idrocarburi può essere attivata con parecchi dei sistemi tra quelli che sono stati sopra riportati, ma anche da semplici catalizzatori Friedel-Crafts, come per esempio nel caso del triossano e degli alchilvinileteri, oppure con catalizzatori Friedel-Crafts modificati come per esempio AlBr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> e AlBr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

I metodi di attivazione più interessanti da un punto di vista applicativo sono quelli basati sull'impiego di catalizzatori Friedel-Crafts. Nel caso della polimerizzazione di idrocarburi queste sostanze sono però attive, in generale, solo in presenza di un cocatalizzatore (H<sub>2</sub>O, HX, ROH, RX ecc. ove R = alchile, X = alogeno) che può essere presente anche solo in tracce. Per esempio, l'isobutene perfettamente anidro non polimerizza in presenza di BF<sub>3</sub> anidro; l'aggiunta di tracce di acqua dà però luogo a polimerizzazione istantanea anche a -100°C, con formazione di alti polimeri aventi peso molecolare dell'ordine delle centinaia di migliaia.

La reazione di attivazione dell'isobutene con un acido complesso può essere così rappresentata:

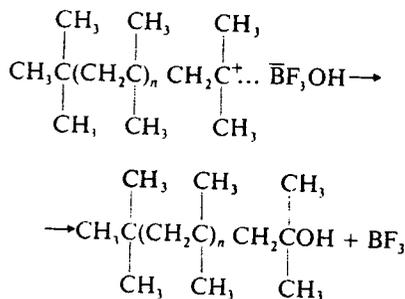


e la propagazione:



ecc.

Una reazione di terminazione di catena cinetica può essere la seguente



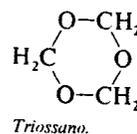
In questi casi, l'estremità reattiva della catena polimerica in accrescimento è un carbocatione e la polimerizzazione si definisce « cationica convenzionale ».

□ Polimerizzazioni di tipo anionico convenzionale

Nelle polimerizzazioni anioniche di tipo convenzionale l'estremità della catena in accrescimento è uno ione negativo, per esempio C<sup>-</sup> od O<sup>-</sup>, al quale è sempre affacciato un controione positivo. In taluni casi il legame tra ione e controione non è completamente dissociato ed è solo polarizzato; questo è, per esempio, il caso di molte polimerizzazioni anioniche coordinate che interessano i processi di polimerizzazione stereospecifica (si veda oltre). I processi di polimerizzazione di tipo anionico hanno sovente le caratteristiche dei processi di polimerizzazione a catena, con una fase di attivazione e una fase di propagazione, ma una distinzione ben definita con i processi di poliaddizione a stadi successivi non è sempre netta o evidente. Diversi processi di polimerizzazione di tipo anionico presentano la caratteristica singolare di non essere interessati da nessuna reazione di terminazione delle catene polimeriche, e quindi neppure di terminazione delle catene cinetiche.

Il primo esempio importante di applicazione industriale di polimerizzazione anionica risale a prima della seconda guerra mondiale, quando in Germania e in Unione Sovietica si prepararono le prime → gomme sintetiche a base di butadiene (Buna S), ottenute copolimerizzando il butadiene con lo stirene in presenza di sodio o di potassio. Oggi i copolimeri butadiene-stirene per la preparazione di elastomeri sintetici (gomme SBR) si ottengono mediante polimerizzazione radicalica e hanno proprietà superiori a quelle della Buna S. In un'epoca più recente è stata realizzata su scala industriale la polimerizzazione dell'isoprene con catalizzatori a base di litio o di litioalchili, a polimeri prevalentemente 1,4-cis, ossia simili alla gomma naturale, che è appunto un poliisoprene 1,4-cis.

Tra le reazioni di polimerizzazione di tipo anionico con-



Triossano.



ranno questo scorrimento che porta alla deformazione permanente del materiale. I legami trasversali non impediranno però ai tratti di catena lineare compresi tra di essi di manifestare la loro flessibilità: l'aggrigliamento e lo sgrigliamento di questi tratti di catena si manifesterà come deformazione elastica, deformazione cui i legami trasversali pongono limiti ben precisi oltre i quali si ha rottura dei legami primari, che comporta una rottura in senso macroscopico del materiale.

I plastomeri invece (più genericamente, *plastics* in inglese) sono polimeri solidi allo stato finale che, in qualche stadio della loro fabbricazione, o durante la trasformazione nell'oggetto finito, possono essere « formati » per scorrimento viscoso (questa definizione comprende sia i prodotti termoplastici che i prodotti termoindurenti: → materie plastiche). Per comportarsi come « solidi », a temperatura ambiente, i plastomeri debbono appartenere a una di queste classi: 1) plastomeri cristallini con temperatura di fusione superiore alla temperatura ambiente; 2) plastomeri amorfi con temperatura di transizione vetrosa superiore alla temperatura ambiente; 3) plastomeri reticolati. A queste tre classi più importanti si potrebbe aggiungere anche quella, di notevole interesse sia teorico che pratico, dei plastomeri con forti legami secondari tra le catene (per es. legami a idrogeno).

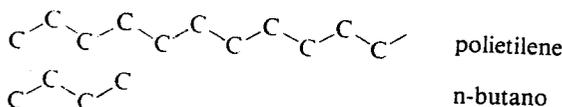
I plastomeri cristallini sono caratterizzati dal possedere una struttura inter- e intramolecolare molto ordinata, in cui si riconoscono degli elementi di simmetria con ripetizioni a distanze regolari di atomi e gruppi di atomi e in cui le molecole sono trattenute in posizioni spaziali ben definite dall'energia reticolare (energia del reticolo cristallino). Questi plastomeri sono caratterizzati dal fenomeno della fusione, in cui avviene una transizione dalla fase cristallina, solida, alla fase amorfa, liquida, nella quale si perde l'ordine molecolare e le dimensioni molecolari possono soltanto essere definite statisticamente. A questa categoria appartengono polietilene, polipropilene isotattico, nylon. I plastomeri amorfi sono caratterizzati da una struttura molecolare disordinata, ma in cui l'elevata rigidità delle catene e le forti interazioni molecolari impediscono un percettibile scorrimento viscoso a temperatura ambiente: essi si comportano dunque come solidi anche se, in realtà, essi sono liquidi a elevatissima viscosità ( $10^{14}$  poise). Riscaldati, non presentano un punto di fusione come i plastomeri cristallini, ma un intervallo di rammollimento: essi cioè diminuiscono progressivamente la viscosità man mano che l'aumento di temperatura riduce le interazioni tra le molecole e aumenta la loro flessibilità. A questa categoria appartengono polivinilcloruro (PVC) e polistirolo.

I plastomeri reticolati sono caratterizzati dal fatto che le molecole sono collegate tra loro da legami trasversali primari: se le catene sono flessibili e i legami trasversali sono saltuari, il comportamento sarà elastico; se al contrario le catene sono rigide e i legami trasversali sono molto frequenti la sostanza sarà rigida. Riscaldati, i polimeri reticolati non fondono perché le catene, legate da forti legami primari, non possono svincolarsi le une dalle altre; riscaldati a temperatura ancora più elevata e in presenza di ossigeno, bruciano senza fondere. A questa categoria appartengono ebanite, bachelite<sup>®</sup> ecc., sostanze in cui la formatura dell'oggetto deve ovviamente essere eseguita prima che il materiale sia completamente reticolato. Industrialmente, le due operazioni si succedono nella stessa fase di « stampaggio » e i plastomeri che subiscono questo trattamento prendono il nome di termoindurenti.

□ **Plastomeri cristallini**

Per approfondire il fenomeno della cristallizzazione di polimeri è necessario richiamare i concetti di regolarità e di mobilità delle macromolecole: la regolarità favorisce un aumento delle forze intermolecolari mentre la mobilità le sfavorisce. Se però si vuole comprendere più a fondo, da un punto di vista quantitativo, il fenomeno della cristallizzazione, occorre considerare l'andamento delle secondarie energie di legame sia tra le molecole (energie intermolecolari), sia tra gli elementi della stessa molecola (energie intramolecolari). Nella cristallizzazione intervengono i fenomeni connessi sia con l'energia intermolecolare

sia con quella intramolecolare: è evidente che la catena molecolare tenderà, quando isolata, ad assumere la configurazione cui corrisponde la minima energia intramolecolare. Quando invece le catene si associano nei « cristalliti » occorre che raggiunga un minimo la somma delle energie inter- e intramolecolari. Nel caso del polietilene, per esempio, la configurazione delle catene è corrispondente a quella a minor energia del butano; ciò comporta una catena polimerica in cui gli atomi di carbonio della catena principale sono disposti su un piano, agli apici di una lunga zig-zag.



*Distribuzione planare a zig-zag nel polietilene e nel n-butano (non sono rappresentati gli atomi di idrogeno delle catene).*

Il punto di fusione dei polimeri cristallini è legato a due proprietà definite dalla relazione  $T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$  dove  $T_f$  è la temperatura assoluta di fusione (in kelvin) e  $\Delta H_f$  e  $\Delta S_f$  sono rispettivamente l'→ entalpia e l'→ entropia di fusione:  $\Delta H_f$  è legato al minimo di energia inter- e intramolecolare che si raggiunge con la cristallizzazione;  $\Delta S_f$  è legato alla variazione della flessibilità delle catene molecolari che avviene durante la fusione, e aumenta all'aumentare di questa variazione. Naturalmente la flessibilità delle catene non ha agio di esplicitarsi nella struttura cristallina.

La relazione di cui sopra spiega perché, per esempio, un polimero come il politetrafluoroetilene (PTFE; Teflon<sup>®</sup>) ha un alto punto di fusione: le catene del PTFE sono rigide, e quindi la variazione di flessibilità durante la fusione sarà assai piccola, e piccolo di conseguenza  $\Delta S_f$ , con  $T_f$  conseguentemente grande. Altri polimeri invece hanno elevate temperature di fusione poiché è grande  $\Delta H_f$ . La cristallizzazione dei polimeri, oltre a offrire un notevole interesse dal punto di vista scientifico, ha anche una grande importanza pratica per le caratteristiche che essa conferisce al prodotto. La cristallizzazione infatti determina un forte incremento nelle caratteristiche meccaniche (carichi di rottura, punto di snervamento, resistenza a flessione, durezza ecc.), nelle caratteristiche termiche (alti punti di fusione, basso scorrimento viscoso a temperature inferiori alla fusione), nelle caratteristiche di resistenza ai solventi, nella permeabilità ai gas, nella resistenza agli agenti aggressivi. Tutte queste caratteristiche pregevoli richiedono un'elevata regolarità strutturale perché le forze coesive nel materiale possano svilupparsi al più alto grado.

□ **La valutazione dei plastomeri**

Anche nel caso dei plastomeri, la valutazione tecnologica viene eseguita secondo la classica metodologia delle cosiddette « prove sui materiali » (→ prove e collaudi); metodi e apparecchiature sono infatti simili a quelli usati per altri materiali (per es. leghe metalliche) e solo per determinate caratteristiche sono stati sviluppati apparecchi o metodologie particolari.

**Viscosità o fluidità**

La viscosità del plastomero è di grande interesse per l'utilizzatore, in quanto essa costituisce un dato orientativo circa le caratteristiche di lavorabilità e di formabilità del materiale. Le apparecchiature di prova oggi standardizzate non sono però in grado di misurare la fluidità del materiale nelle diverse condizioni di lavorazione; ricordiamo infatti che la viscosità di un polimero fuso dipende, oltreché dalla temperatura, dalla velocità di scorrimento del materiale. Si sono adottati, per le prove di routine, apparecchi che misurano la fluidità in condizioni standard. Tipico per questi è il plastometro a estrusione col quale si misura il *Melt Flow Index* (MFI), rappresentato dalla quantità di materiale (in grammi) estruso in 10 minuti a una determinata temperatura. Misure fatte con questo apparecchio possono essere poste in relazione col peso molecolare del prodotto solo se si stanno esaminando prodotti dello stesso tipo. Sempre se si stanno esaminando prodotti dello stesso tipo, preparati con le stesse modalità,

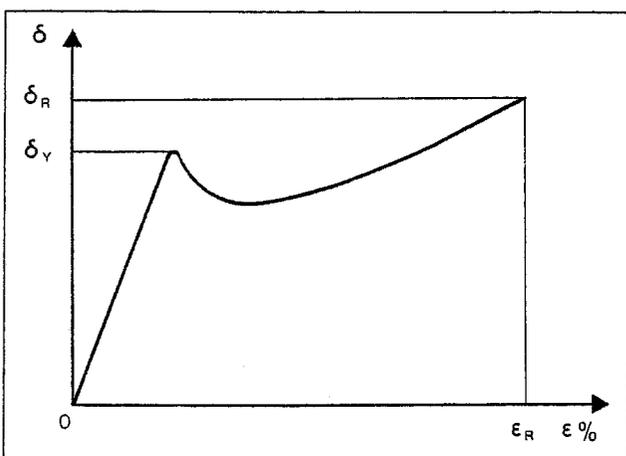
si può con una certa tranquillità presumere che le viscosità misurate mediante misure di MFI siano correlate con le proprietà di estrusione del materiale nelle macchine impiegate per la sua trasformazione in manufatti. Per questa ragione l'apparecchio viene impiegato molto utilmente nel controllo di qualità, mentre è molto meno indicato per la valutazione di materiali di caratteristiche ignote. Altre apparecchiature, come per esempio l'*High Shear Viscometer* o il « reometro a capillare », sono più adatte per queste valutazioni. Con questi apparecchi, che lavorano a pressione o a velocità di estrusione variabile, è possibile costruire le curve reologiche ( $\rightarrow$  reologia) in funzione della velocità o del carico, e si riscontra così che materiali con lo stesso MFI a più alte velocità di estrusione sono notevolmente differenziati. Con queste apparecchiature si può molte volte stabilire qual è la velocità di estrusione ottimale, poiché oltre un certo limite di velocità la viscosità del materiale tende ad aumentare, con conseguente aumento dei rendimenti delle macchine di trasformazione. In altri casi si preferisce effettuare delle valutazioni del polimero in condizioni molto vicine a quelle di produzione e allora, per esempio, si effettuano prove con una trafilata standard, a velocità e temperatura costanti e con un bocchettone prefissato, allo scopo di determinare la quantità di materiale estruso nell'unità di tempo, o si effettuano prove con una macchina a iniezione stampando forme come spirali, grate ecc. dalle quali si valuta l'attitudine del materiale a essere foggiate secondo un dato processo.

**Ritiro del pezzo stampato**

È un'altra caratteristica che ha grande importanza per l'industria di trasformazione dei plastomeri. Non esistono metodi di prova standard sui materiali termoplastici, anche per la difficoltà di standardizzare tutte le variabili di stampaggio e iniezione; è peraltro possibile eseguire prove su campioni, per esempio stampare piccole sbarrette e determinarne il ritiro in centimetri per centimetro.

**Prova di trazione**

Con questa prova si misura il carico di rottura, il carico di snervamento, l'allungamento a rottura, il modulo elastico a trazione. I materiali plastici sono particolarmente sensibili alla velocità a cui è condotta la prova: durante la trazione si può infatti avere un orientamento delle molecole lungo l'asse di stiro e in certi casi una cristallizzazione,



Curva carico/allungamento di un plastomero. Si noti la pendenza iniziale della curva, molto maggiore di quella di un elastomero e sensibilmente rettilinea nella porzione iniziale. Il punto di snervamento (yield point) è rappresentato da  $\delta_v$ ; carico di rottura e allungamento a rottura sono indicati rispettivamente con  $\delta_R$  e  $\epsilon_R$ . Per modulo di elasticità si intende il rapporto fra il carico e il corrispondente allungamento nel tratto di curva in cui queste grandezze sono proporzionali.

fenomeni che occorrono solo se la trazione è sufficientemente lenta. La maggior parte dei materiali plastici, dipendentemente anche dalla velocità di trazione, presenta un carico di snervamento che per scopi applicativi è più importante del carico di rottura. Le velocità di prova sono generalmente specificate per i diversi materiali.

**Resistenza all'urto**

È determinata come quantità di lavoro necessaria per la

rottura del provino. I tre metodi più impiegati (Izod, Charpy e Dinstat), pur essendo basati sullo stesso principio, cioè su una massa battente di energia nota che urta il provino, danno risultati non correlabili. Le prove possono essere eseguite su provini con o senza intaglio e naturalmente la resistenza all'urto dei provini intagliati è inferiore a quella dei provini senza intaglio; spesso però si nota che determinati materiali sono più sensibili di altri all'intaglio.

**Durezza**

Viene misurata sia per i plastomeri che per gli elastomeri con i durometri Shore o con altri tipi di durometri, per esempio il Rockwell. Il principio sul quale si basano tutti questi apparecchi è la misura dell'affondamento di una sfera o di una punta soggette a un carico prefissato ( $\rightarrow$  durezza).

**Dilatazione termica**

Viene misurata impiegando dilatometri, e i dati ottenuti permettono di pronosticare l'esistenza di eventuali distorsioni del materiale durante l'esercizio.

**Resistenza al calore**

Si impiegano tre tipi di apparecchi, per ottenere tre diverse misure indicate come grado Vicat, grado Martens (solo per plastomeri termoindurenti) e temperatura di diflessione. Nel metodo Vicat si misura la temperatura alla quale un ago di misura determinata e caricato con un carico fisso penetra per 1 mm nel materiale in prova. Nel metodo Martens e nella determinazione della temperatura di diflessione si determina la temperatura alla quale i provini (sbarrette di dimensioni determinate) del materiale in esame sotto carico fisso raggiungono una diflessione di una determinata entità. Le condizioni di riscaldamento (velocità di incremento della temperatura nel tempo) sono fissate. I risultati ottenuti in queste prove non sempre sono però correlabili con le reali temperature massime di esercizio del polimero.

**Resistenza a bassa temperatura**

È intesa come fragilità del materiale a bassa temperatura ed è chiaramente correlata alla temperatura di transizione del secondo ordine, pur non coincidendo con questa a causa delle differenti condizioni di prova. Un sistema molto usato è la determinazione della temperatura di infragilimento all'urto; i provini sono raffreddati e quindi colpiti con una massa battente: si chiama temperatura di infragilimento la temperatura alla quale il 50% dei provini si rompe. Un'altra prova misura la rigidità del materiale al variare della temperatura, come modulo apparente di rigidità.

**Misure elettriche**

Tutti i materiali plastici hanno di norma ottime proprietà isolanti. Le grandezze misurate sono di solito: resistività di volume, costante dielettrica, fattore di dissipazione, e resistenza all'arco.

**Misure ottiche**

Molti materiali vengono usati in applicazioni in cui le caratteristiche ottiche hanno notevole importanza. Generalmente le proprietà misurate sono: la lucentezza (*glass*) di una superficie, espressa come quantità di luce riflessa sotto un angolo, generalmente, di 45°; la nebulosità (*haze*), espressa come quantità di luce che passa attraverso il provino in esame e che è diffusa sotto un angolo superiore a 2,5°; la trasparenza (*clarity*), che può essere espressa come quantità di luce trasmessa da una pellicola al disotto di un certo angolo.

**Resistenza al fuoco**

Esiste tutta una serie di prove, per altro non completamente soddisfacenti in quanto talvolta portano a classificare come non bruciante o autoestinguente un materiale che invece in condizioni pratiche brucia; nel caso che il materiale sia comburente si indica la velocità di combustione in cm/min.