



**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto**  
**a.a. 2022-23**  
**Anno I – Semestre I**

---



# Tecnologia dei materiali polimerici

## Lezione 28

- Prof. **Lisa Biasetto**
- E-mail: [lisa.biasetto@unipd.it](mailto:lisa.biasetto@unipd.it)



***Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto***  
***a.a. 2022-23***  
***Anno I – Semestre I***

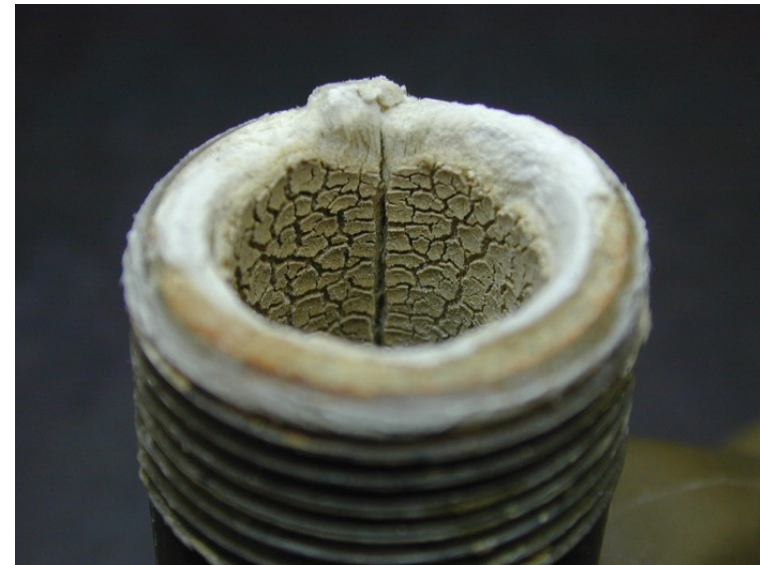
---



❖ Degradazione delle materie plastiche

## INVECCHIAMENTO

- ◆ Si definisce invecchiamento l'insieme dei processi irreversibili di tipo chimico e fisico che il materiale subisce nel corso del tempo
- ◆ Il comportamento di un materiale plastico in condizioni ambientali "miti" non possono essere predette con test accelerati



<http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/january2015/consultantscorner.html>

## Fenomeni di degradazione o invecchiamento

Si distingue tra invecchiamento interno ed esterno

**Invecchiamento interno**, causato da condizioni termodinamicamente instabili per il materiale polimerico:

- ❖ Rilassamento di stress interni,
- ❖ Fenomeni di post-cristallizzazione
- ❖ Separazione di fase in materiale plurifasici
- ❖ Migrazione di plasticizzanti

**Invecchiamento esterno**, causato da interazione chimica o fisica con l'ambiente esterno:

- ❖ Frattura da stress
- ❖ Frattura per fatica
- ❖ Degradazione termo-ossidativa
- ❖ Rigonfiamento

# Fenomeni di degradazione o invecchiamento

- ❖ **Fenomeni di invecchiamento chimico:** comportano una variazione nella struttura chimica del polimero, ad es. per effetto termico o per la presenza di  $O_2$  o di agenti chimici o radiazione (UV)
- ❖ **Fenomeni di invecchiamento fisico:** non comportano cambiamenti nella struttura chimica del polimero. Es. post-cristallizzazione, disorientazione e rilassamento degli stress interni

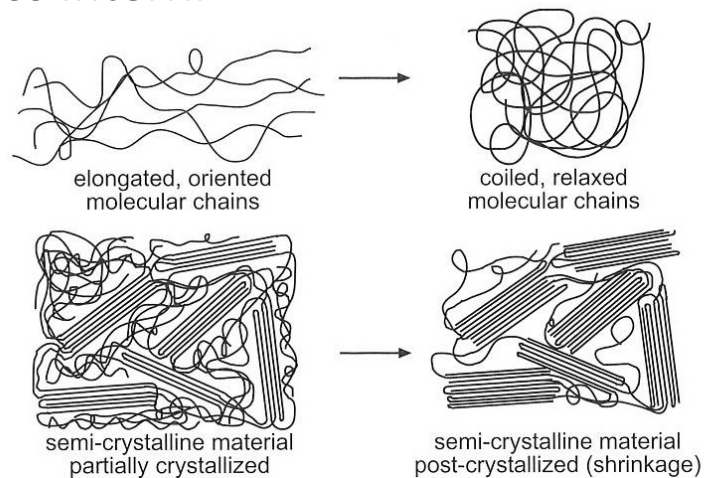


Fig. 7.1: Effects of physical aging on polymeric materials  
top: relaxation of oriented macromolecules  
bottom: post-crystallization

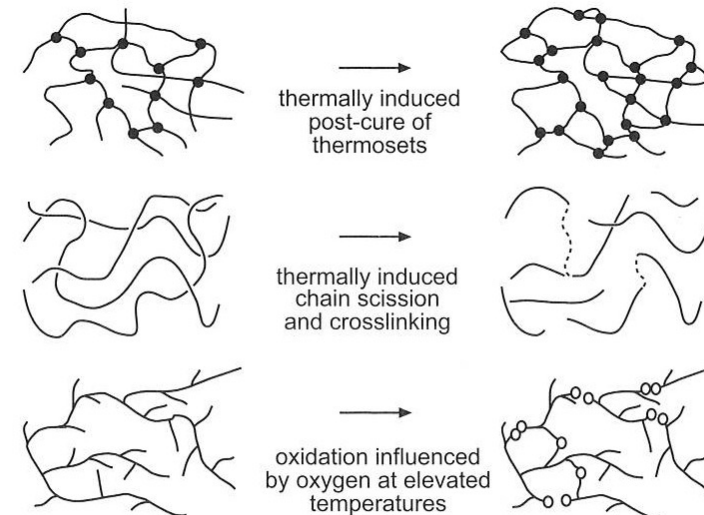


Fig. 7.2: Effects of chemical aging (heat and/or oxygen) on polymeric materials

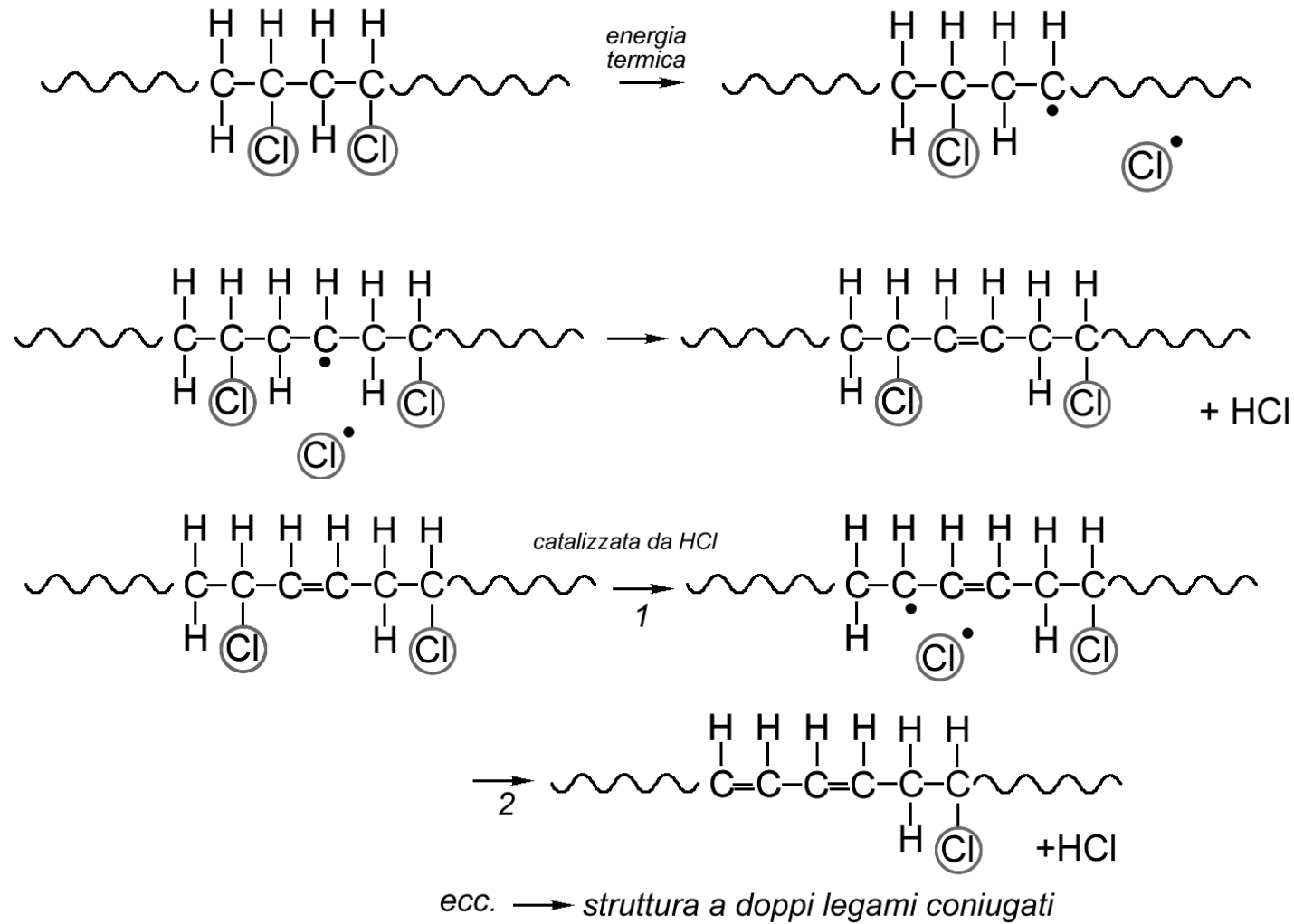
## **DEGRADAZIONE TERMICA**

Deteriorazione delle proprietà del polimero per effetto della temperatura

Questo può avvenire durante il processo di trasformazione o in esercizio.

Esempio del PVC

# DEGRADAZIONE TERMICA DEL PVC



## DEGRADAZIONE TERMICA DEL PVC

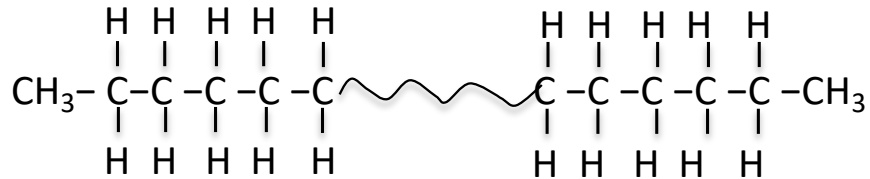
- ❖ Porta alla formazione di dieni coniugati: usata per la sintesi del poliacetilene
- ❖ Può essere inibita dalla presenza di additivi che reagiscono con HCl
- ❖ La formazione di HCl è la responsabile delle proprietà antifiamma del PVC



## DEGRADAZIONE TERMICA: DEPOLIMERIZZAZIONE

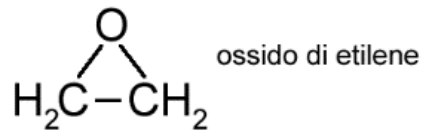
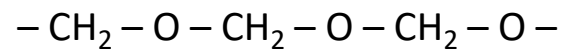
La «*depolimerizzazione*» è il processo inverso della polimerizzazione e può al limite portare a *riottenere i monomeri originari* (ad esempio da sfridi di lavorazione di nylon 6,6 posso riottenere i monomeri pregiati di esametildiammina ed acido adipico). Poiché le reazioni di polimerizzazione sono esotermiche, un aumento di temperatura favorisce la reazione inversa (principio di Le Chatelier); analogamente, in una policondensazione (di alcool + acido) che porta ad estere, l'aggiunta di un eccesso di acqua favorisce l'idrolisi.

### 1. Polimeri da reazioni a catena



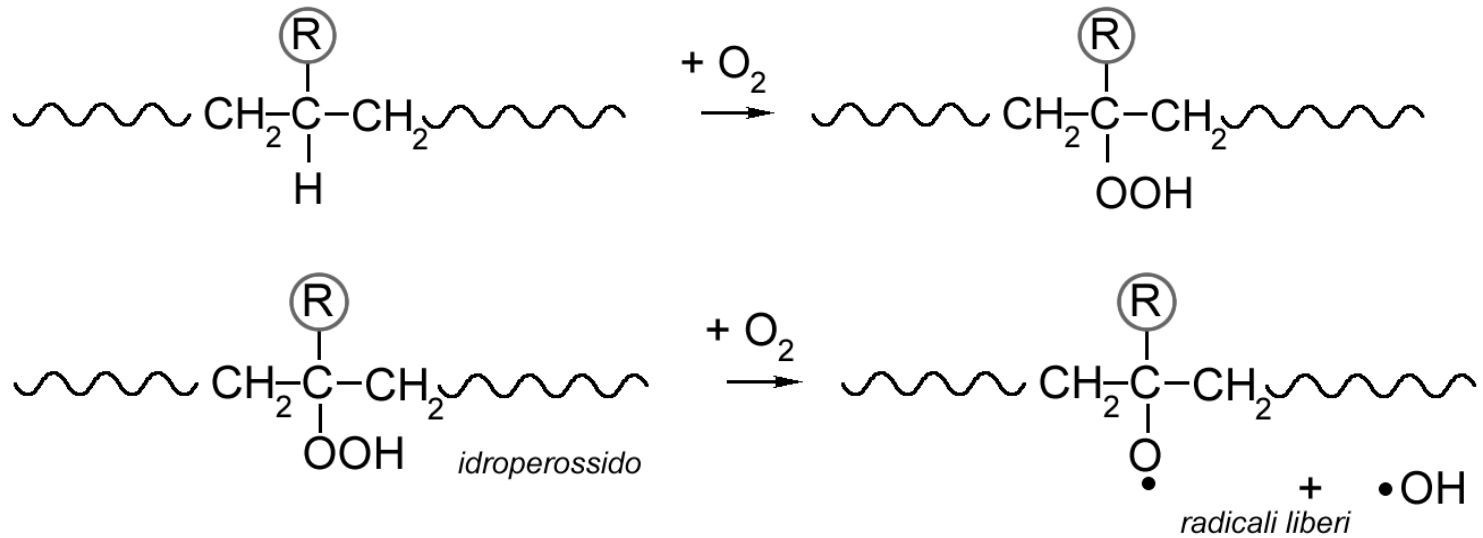
## 2. Polimeri da reazioni a stadio

### Degradazione termica del POM

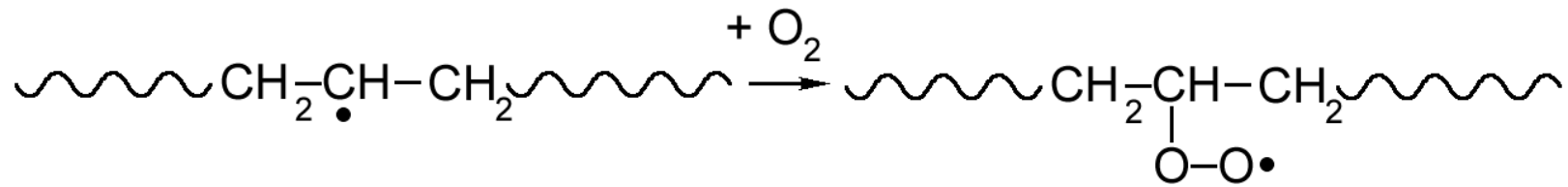
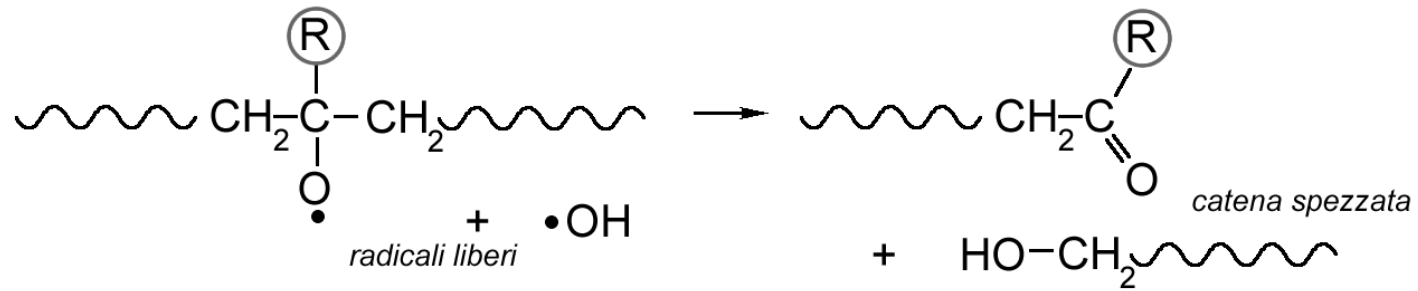


# DEGRADAZIONE CHIMICA: OSSIDAZIONE

1. Effetto dell'O<sub>2</sub> atmosferico

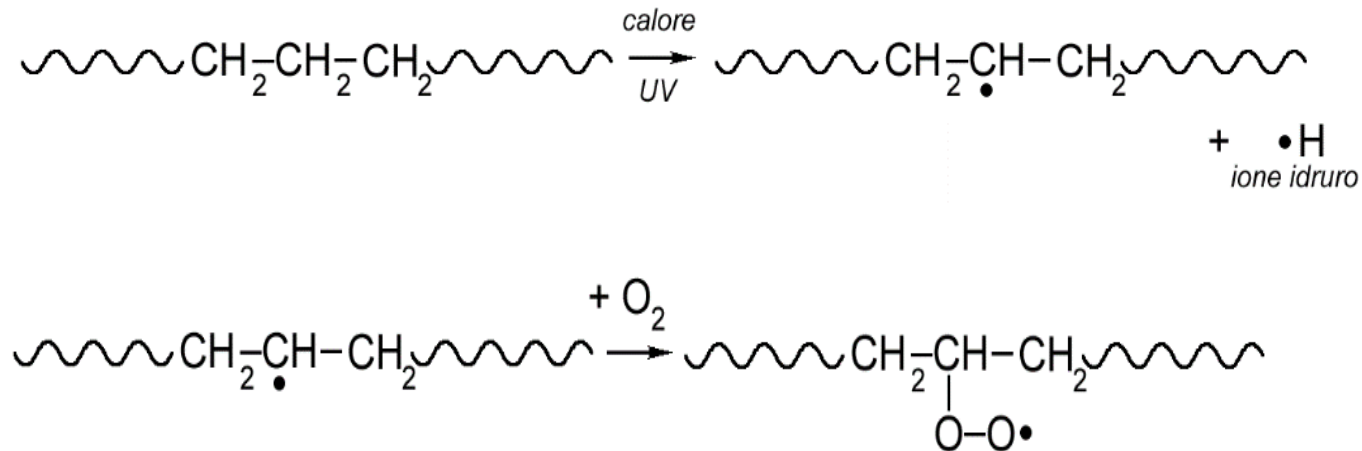


2. Effetto combinato della temperatura e dell' O<sub>2</sub>



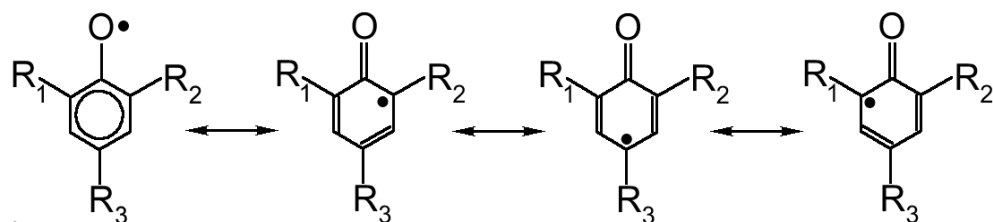
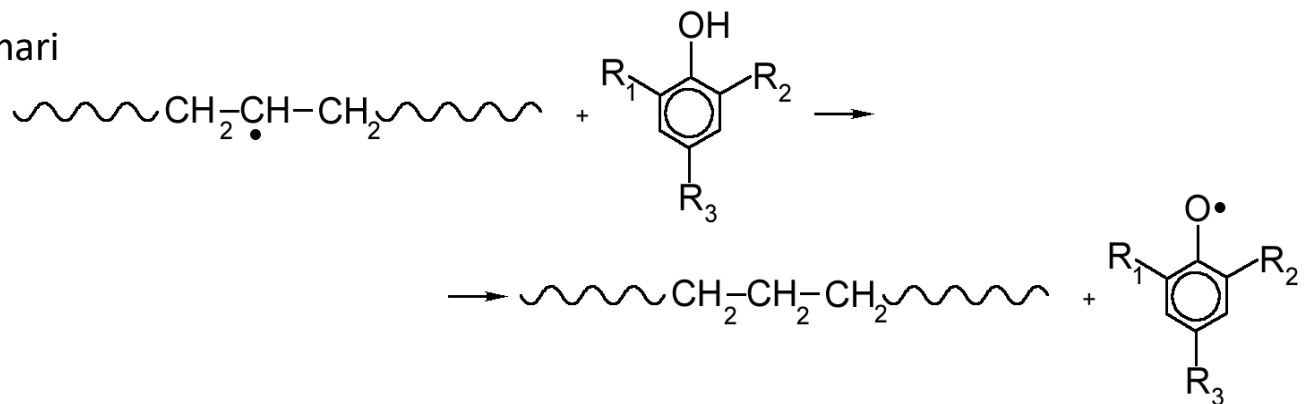
In generale, si può affermare che **l'ossidazione è una reazione a catena**, iniziata e propagata da radicali primari che si formano entro una macromolecola polimerica per azione dell'energia termica (calore) o per azione di radiazioni (in particolare le radiazioni UV contenute nella radiazione solare).

### 3. Effetto combinato del calore o della radiazione UV e dell' O<sub>2</sub>

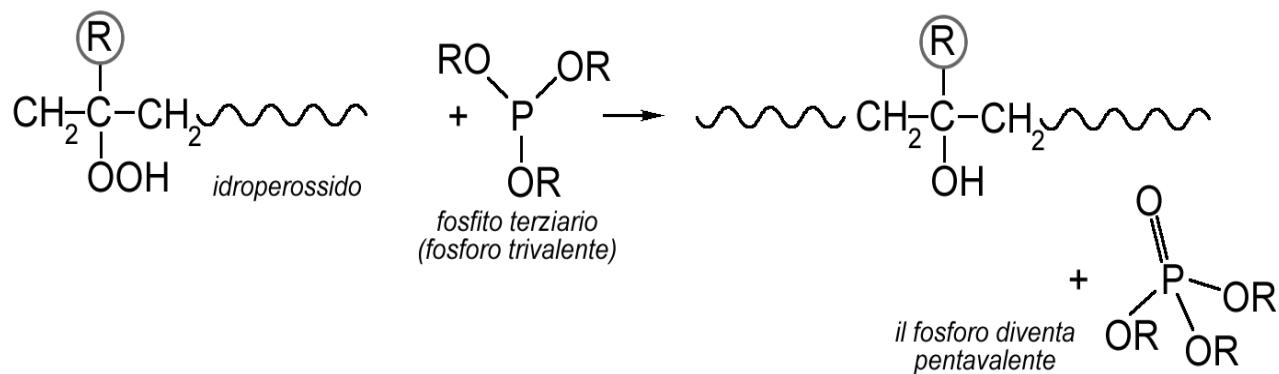


# ADDITTIVI STABILIZZANTI

## 1. Stabilizzanti primari



## 2. Stabilizzanti secondari



---

**Table 2: Inherent Resistance to Oxidation of Various Polymers**

Polypropylene	Least Resistant
Low Density Polyethylene	
High Density Polyethylene	
Nylon	
Polyacetal	
Poly(phenylene oxide)	
Poly(ether ether ketone)	
Poly(phenylene sulfide)	
Poly(vinylidene fluoride)	
Polytetrafluoroethylene	Most Resistant

<http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/january2015/consultantscorner.html>

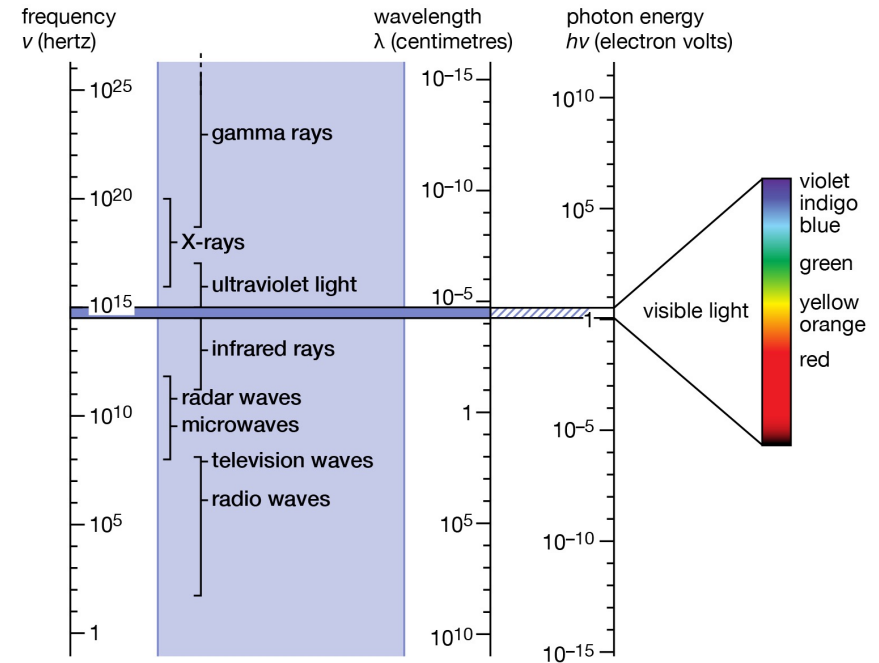
# Danneggiamento da Radiazioni UV

La radiazione UV può apportare profonde modifiche alla struttura molecolare del polimero attraverso la *rottura di un legame covalente in catena ed una successiva reticolazione*.

$$E = h\nu$$

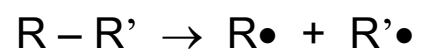
Lo [Standard ISO](#) sulla determinazione dell'irradiazione solare (ISO-21348)<sup>[10]</sup> descrive i seguenti intervalli:

Nome	Abbreviazione	Intervalli di lunghezza d'onda (espressi in nanometri)	Energia per fotone (in elettronvolt)
<b>Ultravioletto</b>	UV	400 – 100	3,10 – 12,4
Ultravioletto A	UVA	400 – 315	3,10 – 3,94
Ultravioletto B	UVB	315 – 280	3,94 – 4,43
Ultravioletto C	UVC	280 – 100	4,43 – 12,4
Ultravioletto Vicino	NUV	400 – 300	3,10 – 4,13
Ultravioletto Medio	MUV	300 – 200	4,13 – 6,20
Ultravioletto Lontano	FUV	200 – 122	6,20 – 10,16
Riga Lyman-alfa dell'idrogeno	H Lyman- $\alpha$	122 – 121	10,16 – 10,25
Ultravioletto da vuoto	VUV	200 – 10	6,20 – 124
Ultravioletto Estremo	EUV	121 – 10	10,25 – 124

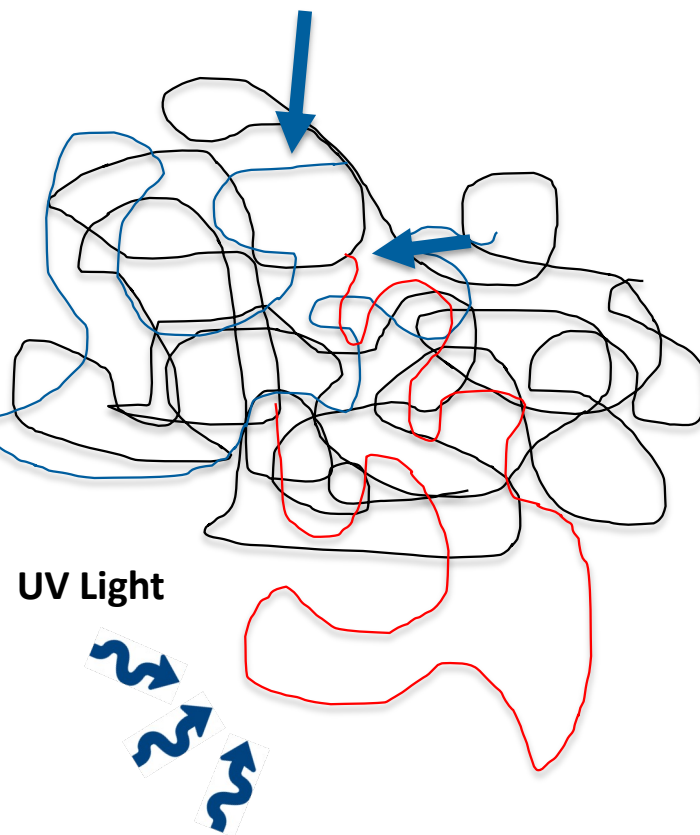
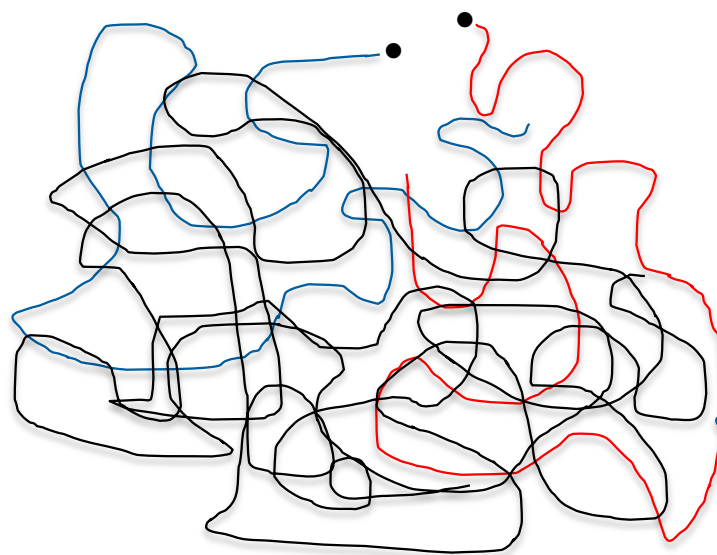
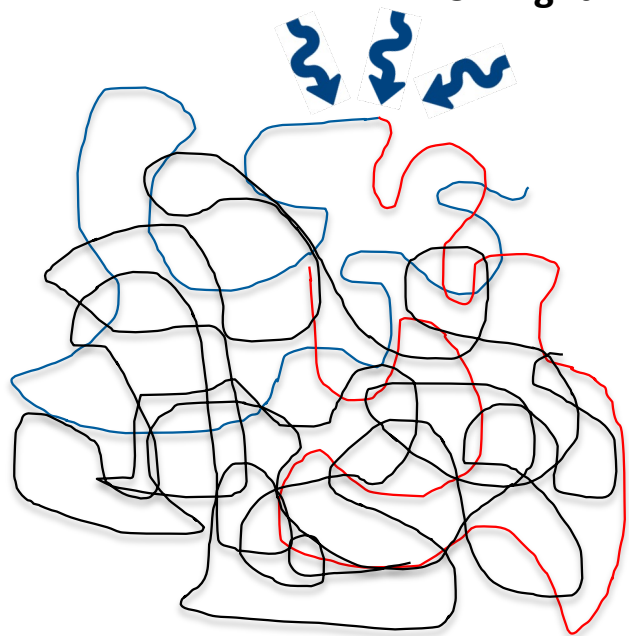


© Encyclopædia Britannica, Inc.

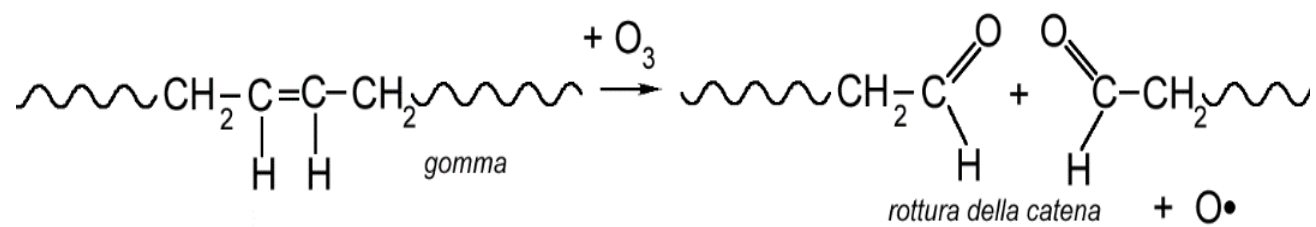
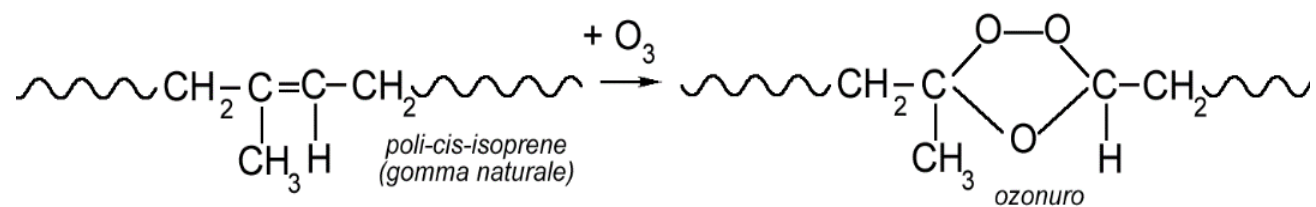




UV Light



## Effetto dell'ozono O<sub>3</sub>



La **resistenza chimica** nei materiali plastici dipende da:

- ❖ Temperatura
- ❖ Tempo di esposizione
- ❖ Stress (interni o esterni)
- ❖ Concentrazione