



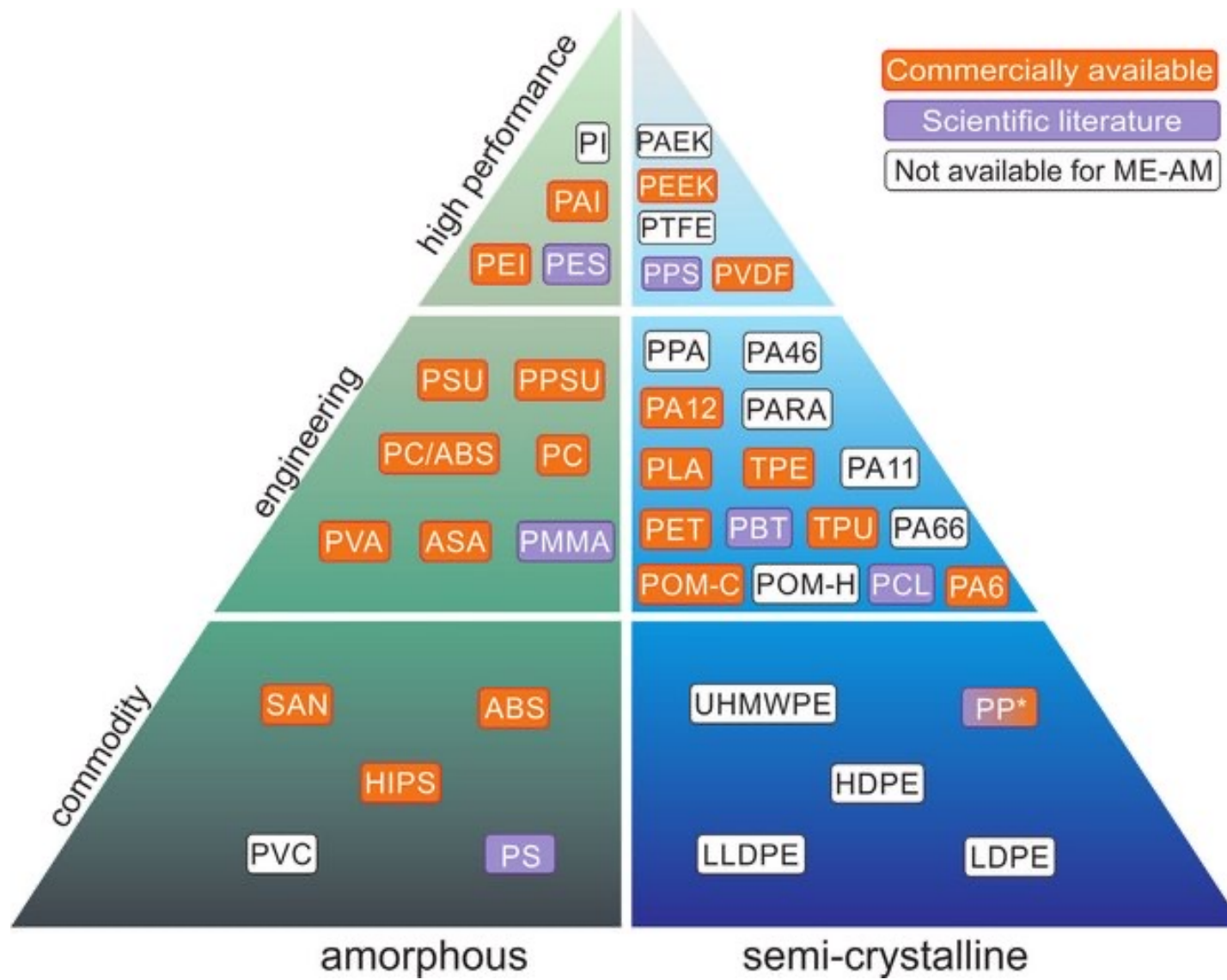
**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto**  
**a.a. 2022-23**  
**Anno I – Semestre I**



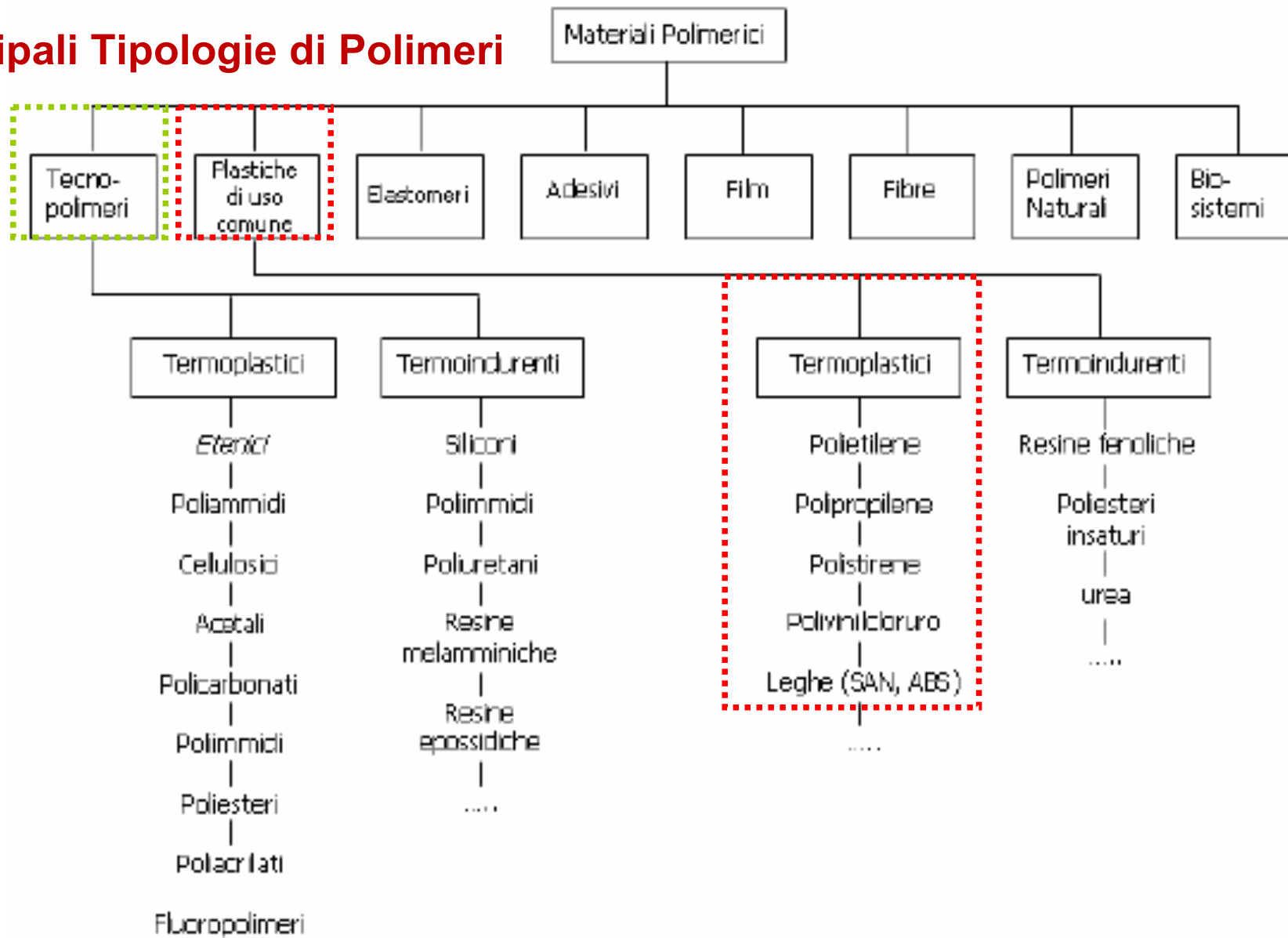
# **Tecnologia dei materiali polimerici**

## **Lezione 31**

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



# Principali Tipologie di Polimeri



**Poliiolefine:** polimeri composti da idrocarburi con formula  $C_nH_{2n}$

polietilene (PE)\*

polpropilene (PP)\*

polibutilene (PB)

poliisobutilene (PIB)

...

**Poliammidi:** polimeri contenenti gruppi ammidici

nylon 6 (PA6)

nylon 6,6 (PA6,6)

nylon 11 (PA11)

...

**Poliesteri saturi:** polimeri contenenti legami esteri

polietilentereftalato (PET)

polibutilentereftalato (PBT)

polistirene (PS)\*

polivibilcloruro (PVC)\*

polfenilensolfuro (PPS)

polieterimmide (PEI)

poletereterchetone (PEEK)

\*polimeri vinilici:  $-\{CH_2 - CHX\}-$

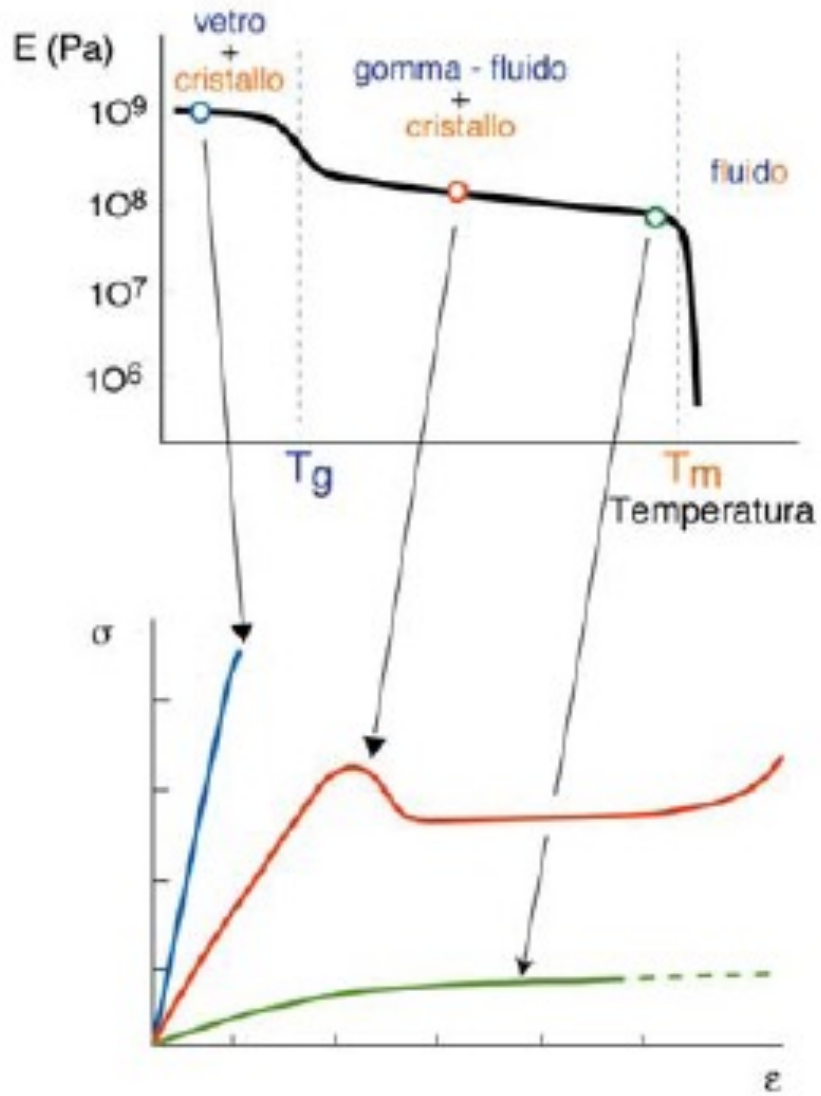
X = H      PE

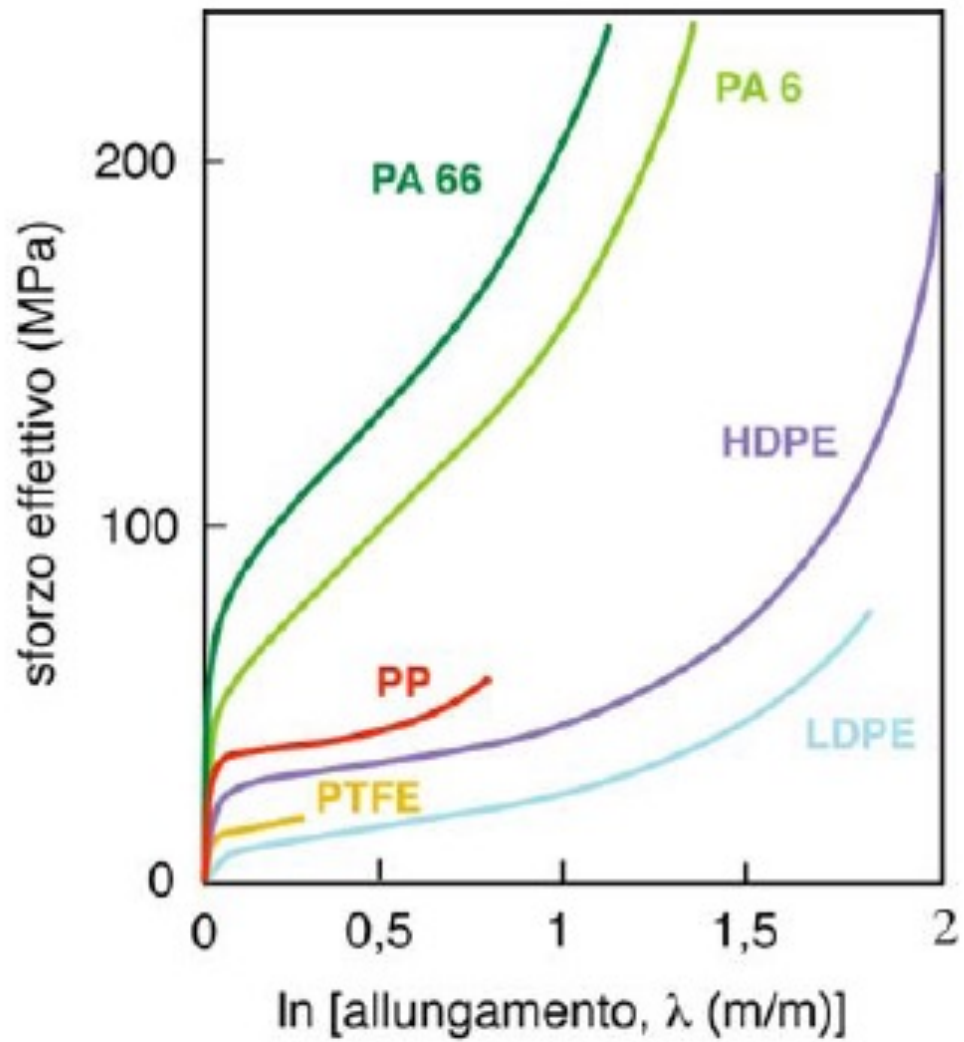
X = Cl     PVC

X = CH<sub>3</sub>   PP

X = anello benzenico PS

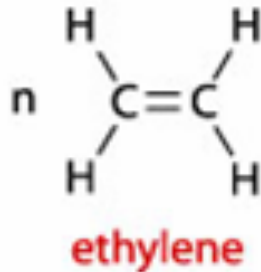
# Polimeri semicristallini



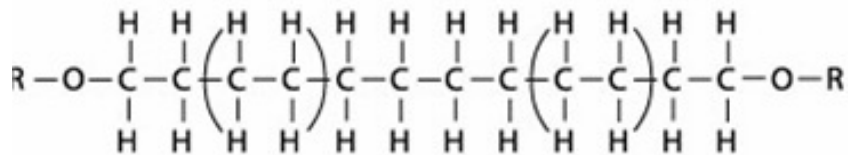


## Polimeri semicristallini

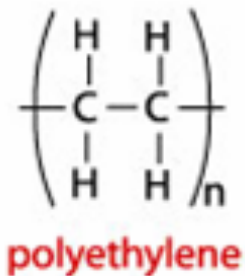
# Polietilene



polimerizzazione



↓  
 $n = 200.000-500.000$



## Tipi di polimerizzazione

- radicalica
- per addizione anionica o cationica
- coordinazione di ioni

T (°C), P (Pa), t (min)  
di processo

## Proprietà

- Tipo di ramificazione
- Struttura cristallina
- Peso Molecolare

- **STRUTTURA SEMPLICE**
- **INERZIA CHIMICA** (solventi, acidi e basi)
- **ELEVATA RESISTENZA ELETTRICA** (legame C-H poco polare)
- **BASSA CONDUCEBILITA' TERMICA** ( $T_{\text{esercizio}}$  limitata dalla  $T_{\text{fusione}}$ )

# Polietilene

LDPE: low density PE

LLDPE: linear low density PE

VLDPE: very low density PE hose and tubing, ice and frozen food bags, food packaging and stretch wrap.

MDPE: medium density PE gas pipes and fittings, sacks, shrink film, packaging film, carrier bags,

PEX: cross linked PE

HDXLPE: high density cross linked PE

HDPE: high density PE products and packaging such as milk jugs, detergent bottles, margarine tubs, garbage containers and water pipes

HMWPE: high molecular weight PE

UHMWPE: ultra high molecular weight PE

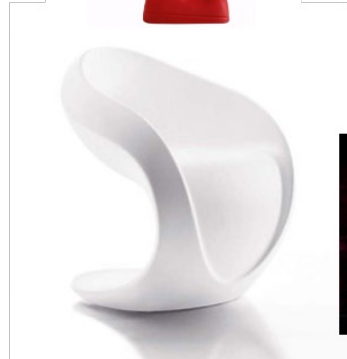
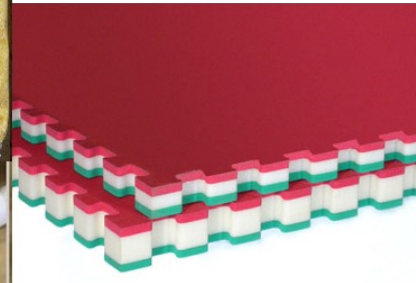




# Polietilene



# Polietilene



# LDPE

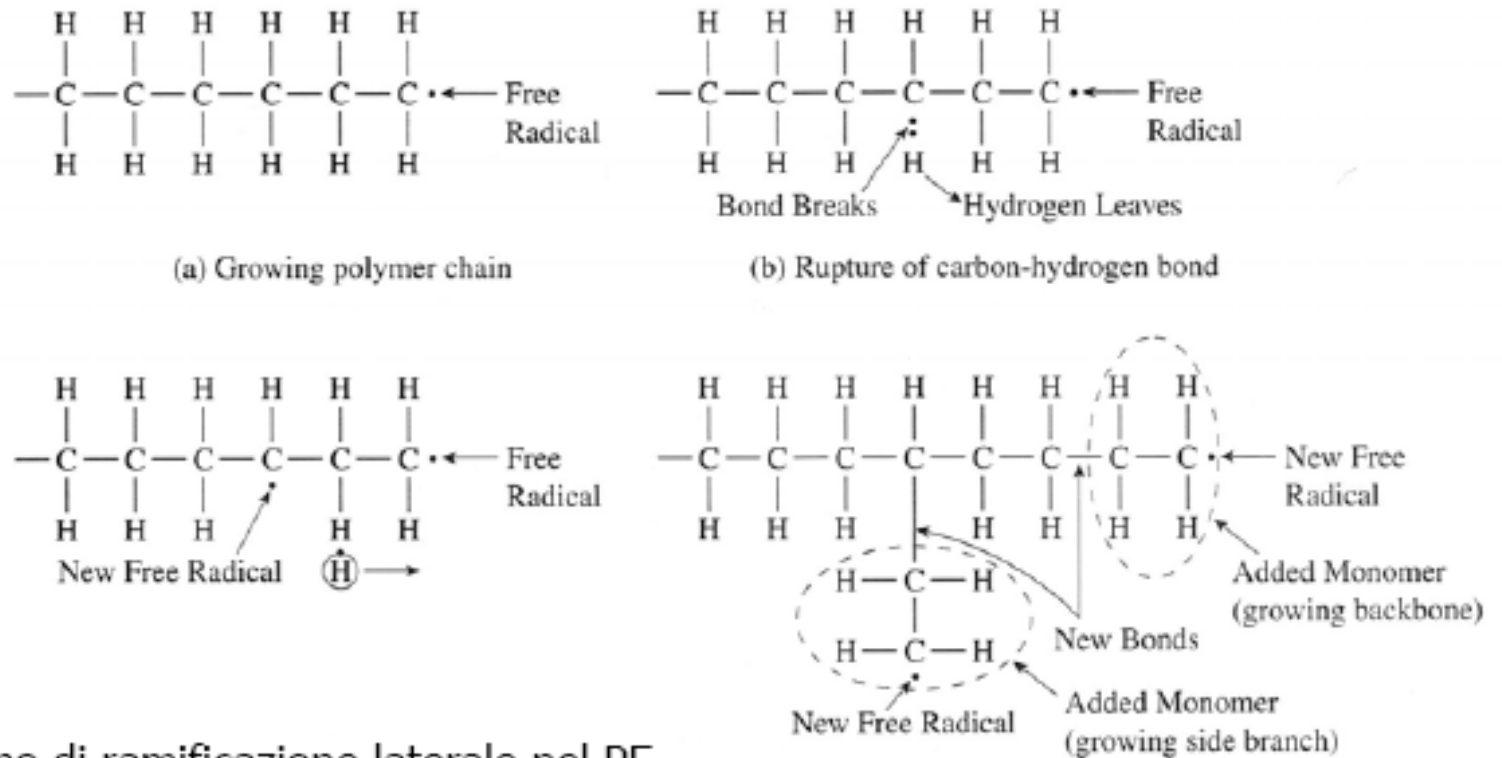
- Polimerizzazione vinilica radicalica,
- $P = 200 \text{ MPa}$ ,
- $T = 400^\circ \text{C}$
- A partire dal metilene

Processo poco costoso



## Polimero ramificato

- Struttura aperta
- Basso grado di cristallinità
- Bassa densità



**Figura 7.1.3:** meccanismo di ramificazione laterale nel PE

**Tabella 7.II:** proprietà di PE a diverse densità

PE	Densità / $\text{gcm}^{-3}$	Resistenza a trazione / MPa	Allungamento %	Cristallinità %
LDPE	0.910-0.925	0.9-2.5	550-600	<40
HDPE	0.935-0.960	2.9-5.4	20-120	Fino a 95
LLDPE	0.918-0.940	1.8-2.9	600-800	...



(a) Low-density polyethylene (LDPE)



(b) High-density polyethylene (HDPE)



(c) Linear low-density polyethylene (LLDPE)

**Figura 7.1.4:** diverse strutture del PE

**Tabella 7.III:** effetto delle ramificazioni sulle proprietà del PE

Property	How Increased Branching Affects the Property
Density/crystallinity	Decreases
Melting point	Decreases
Creep resistance	Decreases
Tensile strength	Decreases
Stiffness	Decreases
Hardness	Decreases
Impact toughness	Increases
Transparency	Increases
Oxidative resistance	Decreases
UV stability	Decreases
Solvent resistance	Decreases
Permeability	Increases
Shrinkage	Decreases

# HDPE

Polimerizzazione con catalizzatori tipo Ziegler-Natta

Basse P

Basse T

Processo  
economico

Poca ramificazione

Maggiore impaccamento

Elevato grado di cristallinità

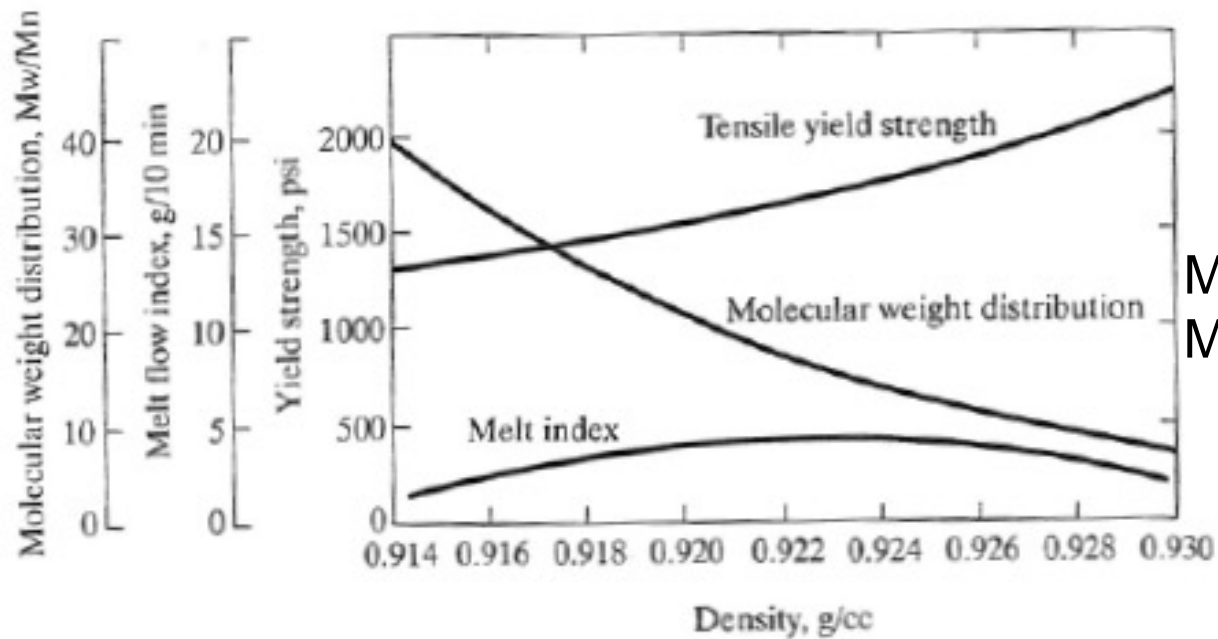
Aumento della densità

Miglioramento delle proprietà meccaniche

Minore trasparenza



Processo per stampaggio ad iniezione e stampaggio con soffiatura



LDPE  $0.3 < \text{MFI} < 70$

HDPE  $0.02 < \text{MFI} < 2.5$

MFI elevato  $\Rightarrow$  buona processabilità

MFI basso  $\Rightarrow$  distribuzione Mw stretta

polimeri ad alta resistenza



## UHMWPE

Polimerizzazione con catalizzatore metallocene  
Polimero ad elevato peso molecolare (basso MFI)  
Estrusione o stampaggio in pressione a partire da polveri

Impiego nell'industria chimica grazie alla sua elevata resistenza ai solventi  
E più bassa permeabilità rispetto a HDPE  
Utilizzato per la produzione di fibre e protesi, buona resistenza alla fatica

## LLDPE

Processo di addizioni di alfa olefine durante la polimerizzazione del polietilene con catalizzatori tipo Ziegler.

Basse T e P

Poche ramificazioni

Più elevata resistenza a trazione

Buone proprietà anti graffio

Adatto per la produzione di film=> settore del cibo e per packaging

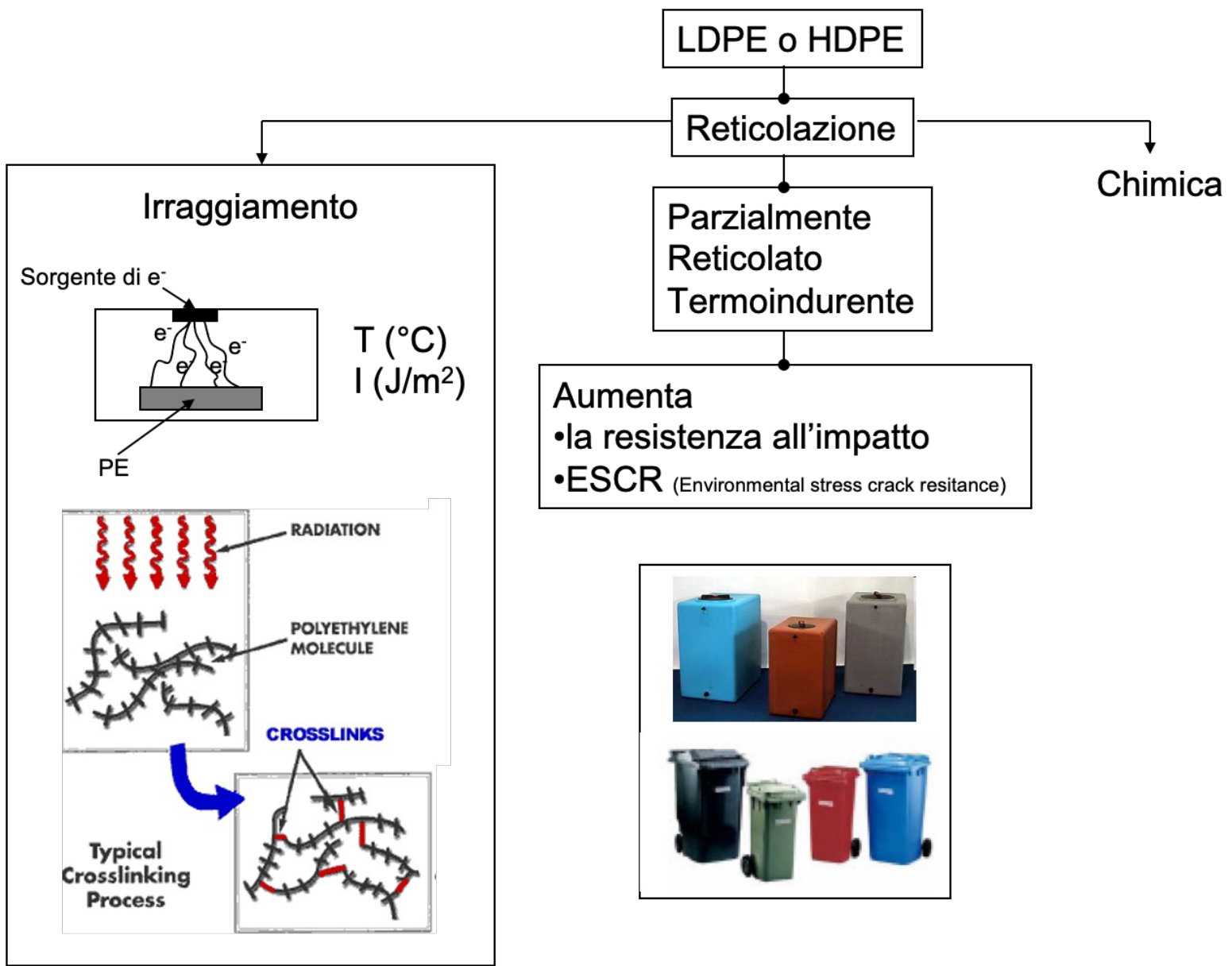
Buona resistenza agli UV

Più basso range di T di esercizio



**Tabella7.III:** confronto tra LLDPE e HDPE

High-Pressure Process (LDPE)	Low-Pressure Process (LLDPE)
Operating pressures as high as 50,000 psi (350 GPa)	Pressures of less than 1 psi (6 kPa)
Temperatures of 600°F (300°C)	Temperatures of 200°F (100°C) or less
Long construction lead time	Reduced construction lead time by 8 to 12 months
Mammoth space requirements	Occupies 1/10 the space of LDPE process
Huge capital outlay	Capital outlay reduced by as much as 50%
High energy demands	Reduced energy demands by 75%
Limited to low-density polyethylene	Can produce both high- and low-density PE
Costly and complex maintenance	Easy to maintain
Production rates vary with PE grade	Same production rate for all resin grades
Meets environmental requirements with difficulty	Environmental pollution minimal
Rapidly inflating operating costs	Operating costs reduced
Limited catalyst system choice	Wide catalyst flexibility
Catalyst removal required	Catalyst removal not needed
Acceptable resin properties	Superior resin properties



Acetilene

Acido cloridrico



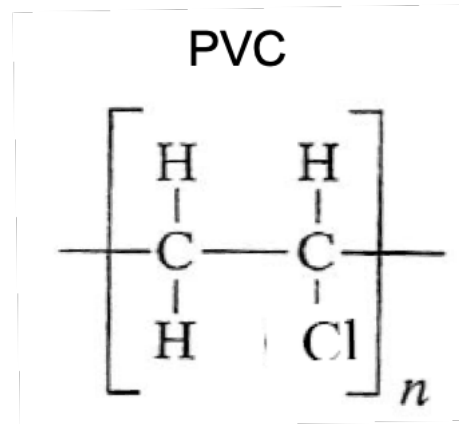
+ HCl + catalizzatore

**PVC**

Plimerizzazione radicalica in sospensione, emulsione, massa o soluzione

Polimero atattico, non cristallizza

Monomero  
 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$



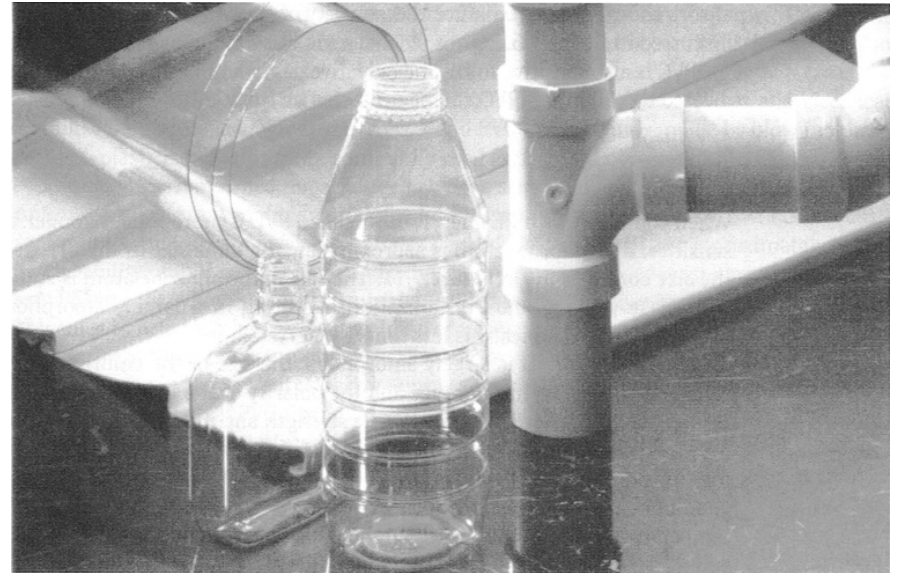
Non tossico  
Impiego negli  
imballaggi di alimenti

Effetto dell'atomo di Cl pendente:

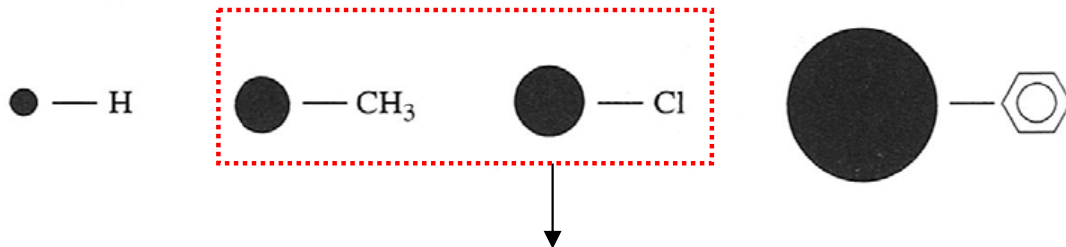
- Previene uno stretto impaccamento delle catene
- Elevata sensibilità ai solventi (*PVC rigido e plasticizzato*)
- Ritardante di fiamma (*PVC è autoestinguente*)
- Decomposizione termica: a basse T, rilascia HCl e reticola cambiando colore  
La decomposizione è autocatalitica, è sensibile a precedenti riscaldamenti.

# PVC

- Problemi nella formatura a causa della elevata viscosità, vengono quindi utilizzati stabilizzanti termici e lubrificanti che riducono la viscosità del fuso
- Sensibile alla radiazione UV ed è soggetto alla degradazione ossidativa via estrazione di HCl (ingiallimento). Impiego di stabilizzanti UV e anti-ossidanti.



## PVC rigido



Ingombro sterico, interferisce con l'impaccamento delle catene

Polimero amorfo

Maggiore resistenza a trazione e modulo elastico di PE e PP

T<sub>g</sub> = 60-80°C

Processi tipici per materiali termoplastici con T basse

Impegno come:

Tubazioni a basso costo

Condutture

Taniche

Cappe di vapori e simili con resistenza alla corrosione

## PVC plasticizzato (*vinile*)

Ottenuto per addizione di plasticizzante ( sotto forma di fiocchi o granuli) al PVC rigido, esso provoca:

- Rigonfiamento
- Rottura di entanglements e alcuni legami secondari
- Solido semi-rigido

Effetto sulle proprietà:

- Diminuzione di rigidità e fragilità
- Scarsa resistenza ai solventi che possono estrarre il plastificante
- Aumento dell'allungamento a rottura
- Aumento della tenacità all' impatto (*fino ad un valore critico di carica*)

## PVC plasticizzato (*vinile*)

Caratteristiche dei plasticizzanti:

- Basso costo
- Non deve abbassare le caratteristiche antifiamma
- Atossico
- Resistente all'UV
- Incolore

Può essere processato a  $T <$  del PVC rigido

Esteri organici ad elevato peso molecolare  
Prodotti sviluppati ad hoc  
Es. Armorall™  
spruzzato sul PVC,  
senza riscaldamento



## Applicazioni:

- Pelle sintetica
- Tappezzerie
- Laminati decorativi
- Tubature estruse
- Bottiglie per soffiatura (per olio, shampoo, candeggina)
- Film formati per soffiatura come film termoretraibili per imballaggi (uso alimentare e biomedicale)



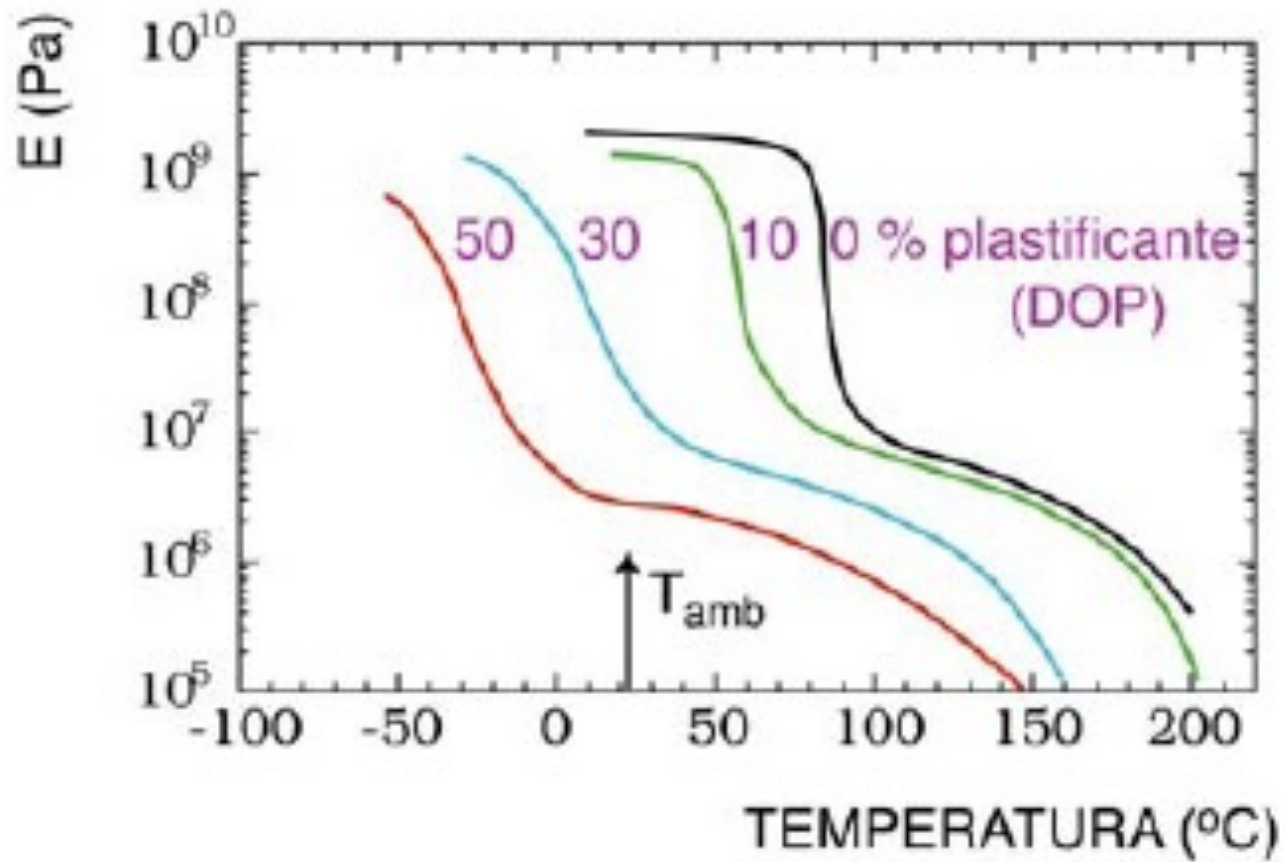
## Plastisol:

Pasticizzante e PVC in dispersione

Impiegato per rivestimenti

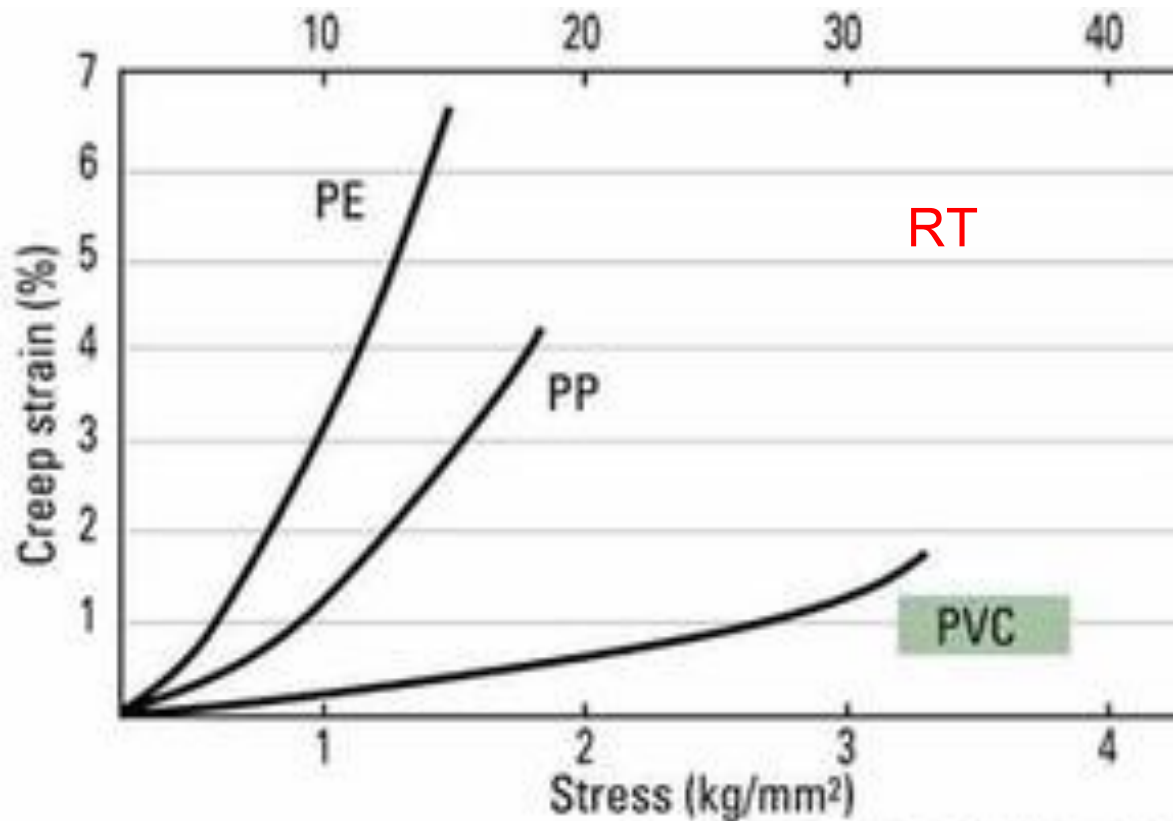


## Effetto del plastificante su E(T)



# PVC : proprietà meccaniche

Comportamento al CREEP



Source: "Plastics" 21(6), 24 (1970)

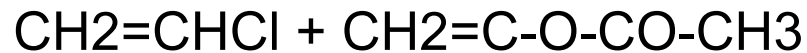
## Co-polimeri Vinilici

Cloruro di vinile + monomeri olefinici



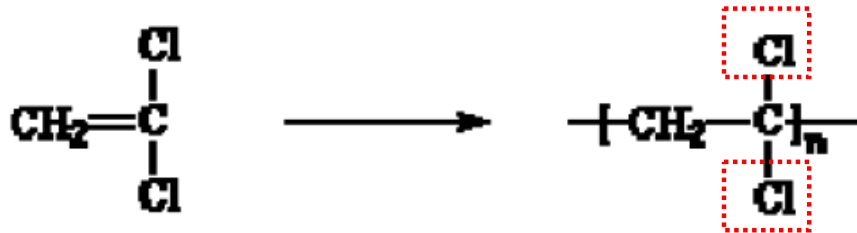
Aumenta la flessibilità e migliora la resistenza ai solventi rispetto al PVC plasticizzato: plasticizzazione permanente

Cloruro di vinile + acetato di vinile



85% PVC Impiegato ad esempio nelle pavimentazioni

# PVDC



**vinylidene chloride**

**poly(vinylidene chloride)**

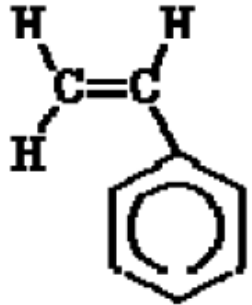
Polimerizzazione in emulsione  
o in sospensione

Bassa permeabilità all'ossigeno, usato come pellicola trasparente per alimenti  
Saran™, migliore resistenza ai solventi ed alla T del PVC

Tg=-18°C, riduzione del momento di dipolo per simmetria dei due atomi di Cl  
pendenti

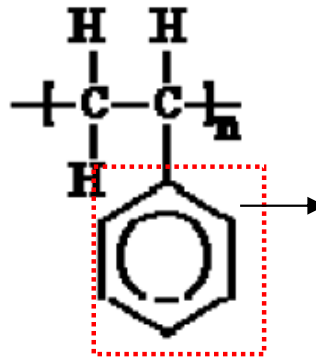
# PS

# Polistirene



styrene

**Polymerizzazione  
radicalica vinilica**



polystyrene

Struttura atattica e  
quindi amorfa  
 $T_g=100^\circ\text{C}$

Irrigidimento della catena  
Fragilità e durezza  
Scarsa resistenza all'urto  
Buona trasmissione UV,  
ma ingiallisce  
Non resiste all'attacco di solventi  
Aromatici e clorurati,  
ma possono essere utilizzati  
come adesivi



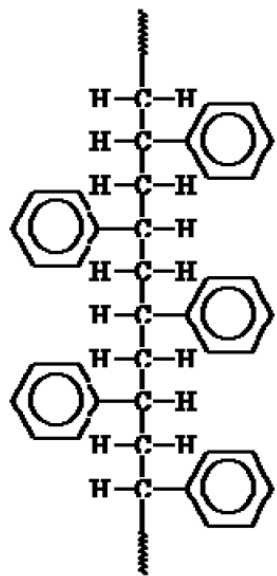
(b)



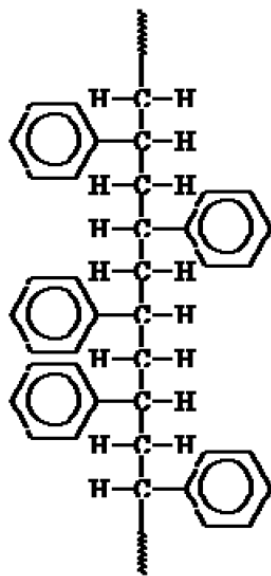
Eccellente formabilità  
Derivante dal basso peso molecolare

Scarsa resistenza agli UV e all'impatto migliorata con additivi aggiunti in lega o in miscela

Polimerizzazione con catalizzatori metalloceni, elevata cristallinità,  $T_f=270^\circ\text{C}$ , Proprietà meccaniche superiori al PS atattico, ma molto più costoso.



**syndiotactic  
polystyrene**



**atactic  
polystyrene**

Autoestinguenza e antistaticità:  
mediante additivi come composti alogenati

Lattici di PS e copolimeri stirenici impiegati  
per pitture e rivestimenti ad acqua

La reticolazione del PS può essere  
realizzata tramite raggi  $\beta$ ,  $\gamma$  o UV.

## PS espanso

Bassa conducibilità termica  
Buon assorbimento di energia  
Galleggiabilità  
Elevato rapporto rigidezza peso  
Basso costo

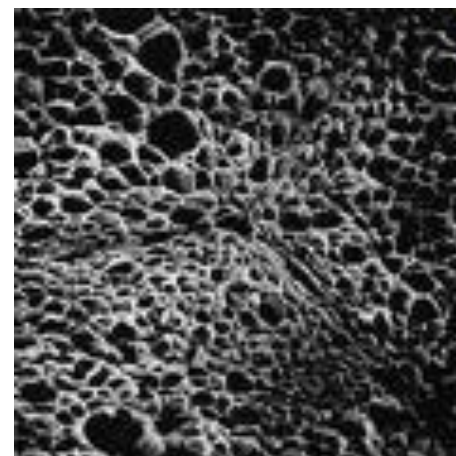
Impiego come isolante termico,  
Packaging per il ridotto peso e  
maggiore assorbimento di energia



La schiuma viene prodotta inglobando un gas inerte durante la polimerizzazione  
Di grani pre-schiumati.

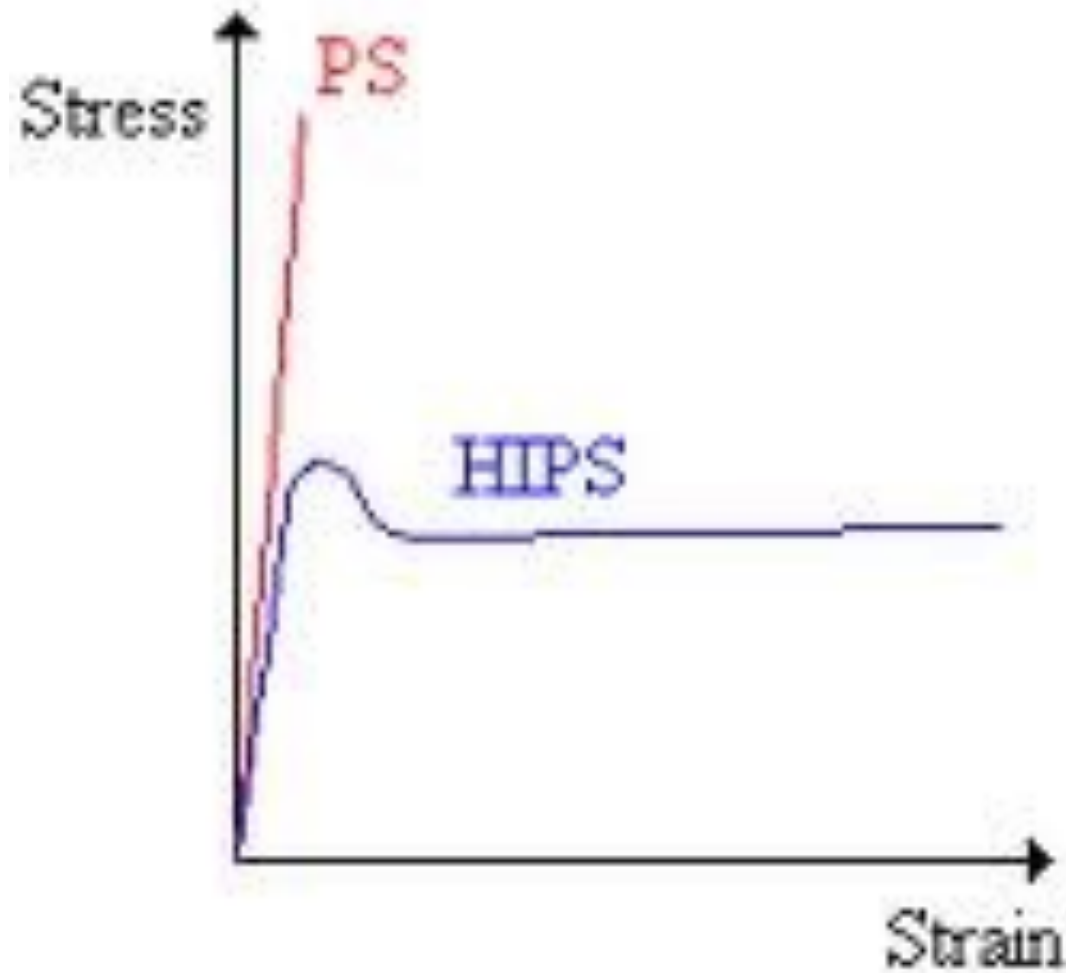
Per effetto del riscaldamento il gas espande ed il polimero rammollisce  
dando origine ad un aumento del volume.

Nello stampo viene fatto passare vapore che produce un ulteriore aumento di volume  
e fusione dei grani.



## Polistirene: proprietà meccaniche

HIPS: High Impact Polystirene  
(polistirene mescolato con polibutadiene)



# POLYSTYRENE

(HIPS, high impact polystyrene)

---



High impact polystyrene is a low cost, tough plastic material that is easy to thermoform and fabricate. It is often used for countertop point-of-purchase displays, banners, and indoor signs. The material can be assembled with mechanical fasteners, solvents, or adhesives.

Printable grades of high impact polystyrene can be decorated using a variety of printing methods including screen printing, offset lithography, and flexography.

HIPS sheet is available in a wide variety of colors and textures.



## KEY CHARACTERISTICS:

- Low cost
- Easy to paint or print on
- Easy to assemble with adhesives or solvents
- Outstanding thermoforming characteristics
- Good machinability
- High impact strength
- Available in a wide variety of colors and textures

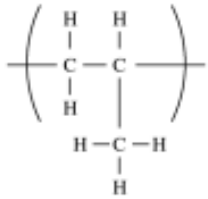
## APPLICATIONS:

- Point-of-purchase displays
- Printed advertising graphics
- Thermoformed parts
- Prototypes
- Shelves
- Kiosks
- Fixtures

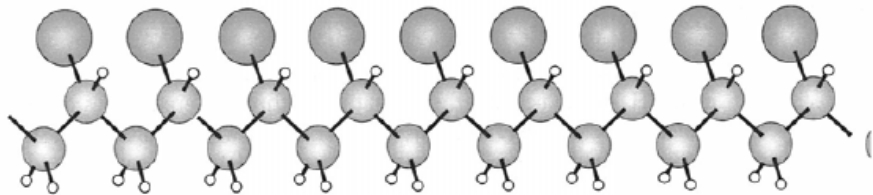
## Esempio di DataSheet per HIPS

<b>General Processing</b>	
Drying Time	N/A
Drying Temperature	N/A
Type of Drier	N/A
Purging	DYNA-PURGE M
Moisture Absorption	<0.1%
Other Considerations	Lubricated and un lubricated grades available
<b>Processing Injection Moulding</b>	
Barrel Settings	150 - 220°C (300 - 428°F)
Injection speed	Medium
Injection Pressure	700 – 1000 psi
Back Pressure	70 – 120 psi
Screw Speed	Medium / High
Tool Temperature	20C
Melt Temperature	170 - 235°C (170 - 455°F)
Processing Stability	Good resistance to heat, residence time 5 minutes
Gate Considerations	Edge, pin, fan, sprue and submarine gates all used
<b>Processing Extrusion</b>	
Barrel Settings	150c-220c
Screw Speed	Screw, 25 - 30 L/D
Screen Packs	Yes
Haul-off / Cooling	Water cooling bath 10c

PP

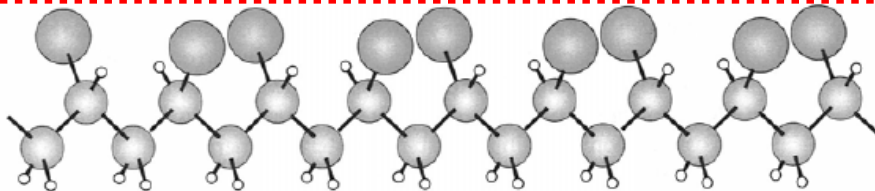


# Polipropilene



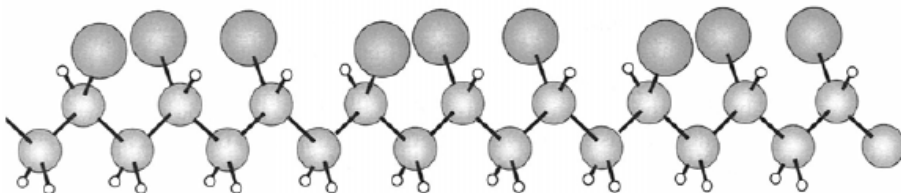
(a) Isotactic

Configurazione cristallina compatta  
Rigido  
Polimerizzazione Ziegler-Natta  
o metalloceni



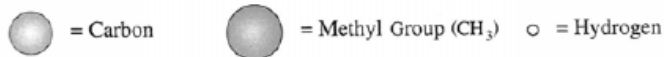
(b) Syndiotactic

Configurazione non compatta  
Flessibile-gommoso



(c) Atactic

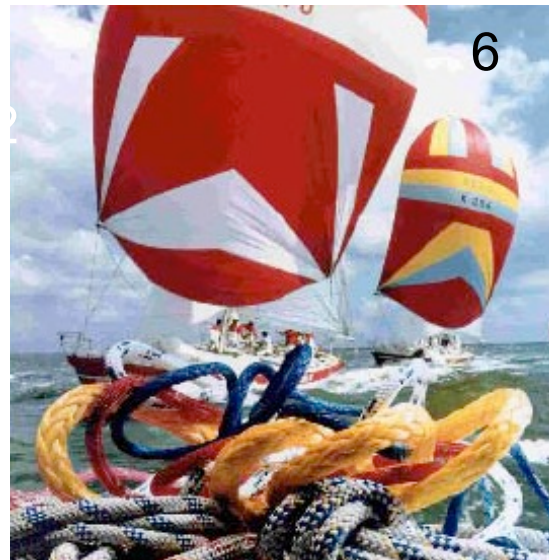
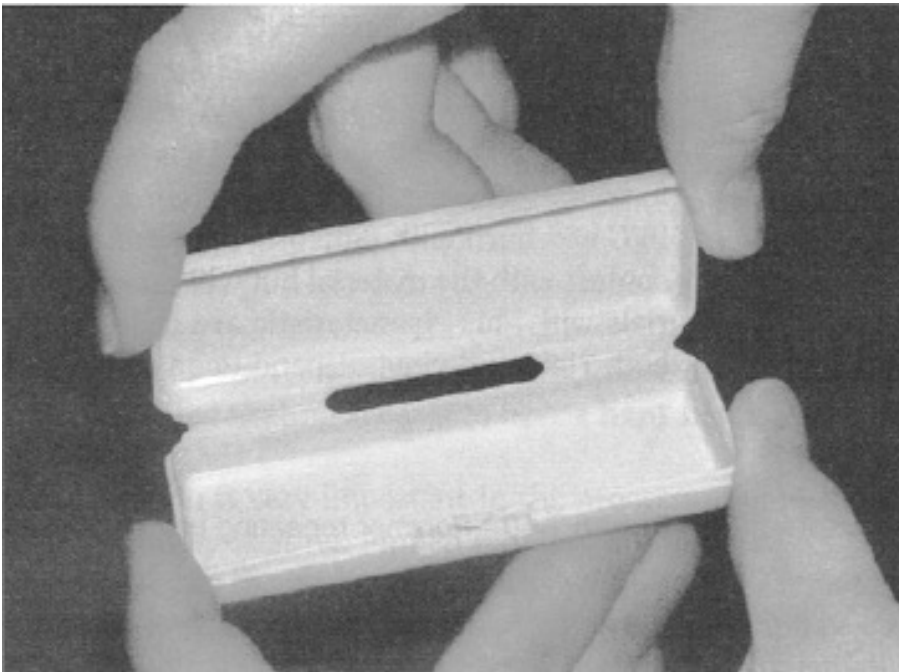
Configurazione non compatta  
Flessibile-gommoso





Proprietà:

1. Elevata rigidezza (rispetto PE)
2. Buona resistenza a fatica (rispetto PE)
3. Scarsa resistenza alla radiazione UV
4. Scarsa resistenza all'ossidazione
5.  $T_{\text{fusione}} = 165-180^{\circ}\text{C} \Rightarrow T_{\text{esercizio}} = 120^{\circ}\text{C}$   
(contenitori per alimenti lavabili in lavastoviglie)
6. Bassa densità 0.9-0.915 g/cc



**Polipropilene  
Isotattico**