

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



TECNOLOGIA DEI MATERIALI POLIMERICI

Appunti delle lezioni

Prof. Lisa Biassetto

E-mail: lisa.biassetto@unipd.it

Ricevimento: su appuntamento, inviando e-mail al docente

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLIMERI VINILICI

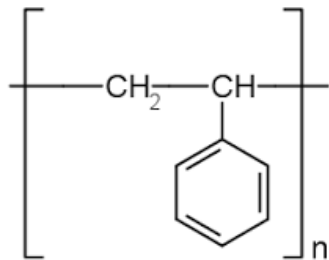
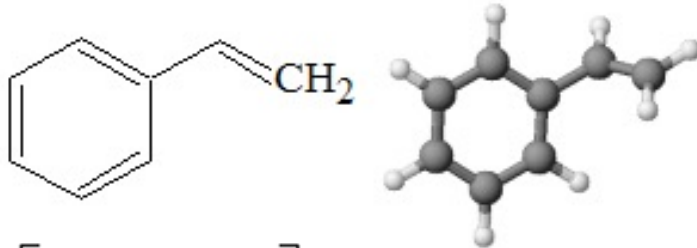


- Polistirene PS
- Polimeri con PS: Stirene-Acrilonitrile SAN, High Impact Polystirene HIPS, Acrilonitrile-Butadiene-Stirene ABS
- Polivinilcloruro PVC, Polivinilacetato PVAc, Alcool Poli Vinilico PVA, EtileneVinilAcetato EVA

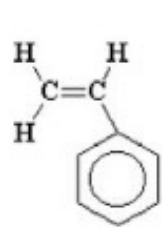
POLISTIRENE o POLISTIROLO

SINTESI

Monomero: Stirene

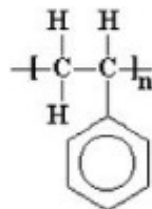


Unità ripetitiva



styrene

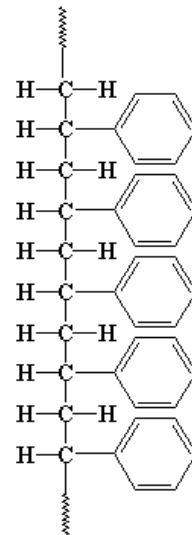
Polimerizzazione
radicalica vinilica



polystyrene

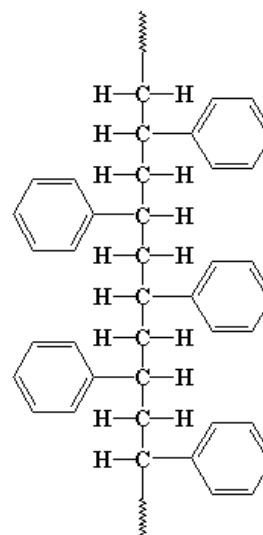
Cristallizzabili

Polimerizzazione
con catalizzatori
Natta



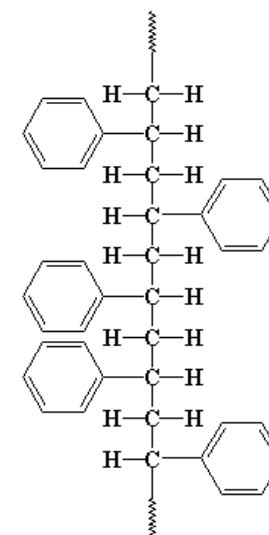
Isotactic

Polimerizzazione
con catalizzatori
metalloceni



Syndiotactic

Polimerizzazione
radicalica



Atactic

Polimerizzazione
in massa
(T=50°C-100°C)
in sospensione
In emulsione

Dai processi
in
sospensione
Si ottengono
sfere,
Usate poi
nella
produzione
di polistirene
espanso

PROCESSI DI TRASFORMAZIONE

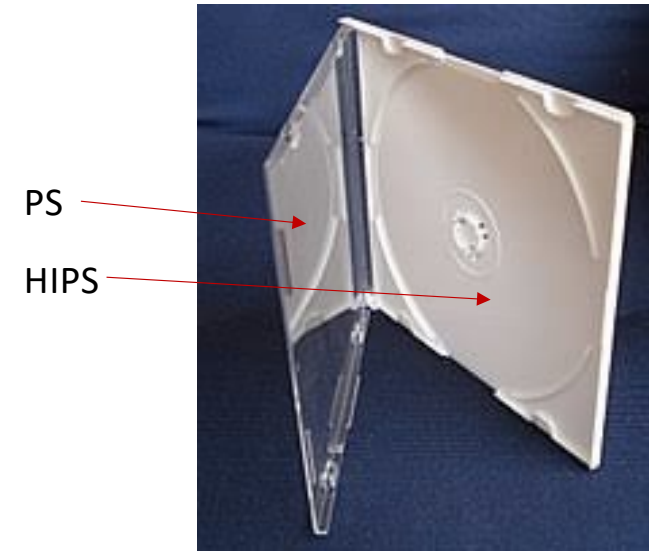
Il polistirene è tra i primi quattro polimeri prodotti al mondo insieme al polietilene, al polipropilene ed al PVC. Il polistirene si è diffuso nel corso degli anni Trenta e ha avuto un enorme successo anche in considerazione del fatto che può essere **facilmente lavorato mediante *iniezione, estrusione e soffiaggio***.

I polimeri stirenici vengono lavorati prevalentemente con processi di ***stampaggio a iniezione***. La temperatura della massa va da 180 a 280 °C, quella dello stampo va da ca. 5 °C (prodotti in serie di breve durata) a 80 °C.

I prodotti così ottenuti sono caratterizzati da scarsi ritiri.

Il polistirene espanso deriva da un processo di espansione delle sfere di polistirene in presenza di vapore acqueo e pentano a 120°C-130°C e successiva sinterizzazione.

Granuli di polistirene



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLISTIRENE o POLISTIROLO



PROPRIETA'

Il PS si presenta come un materiale caratterizzato da elevata **trasparenza**, alta **rigidità**, basso peso specifico, buona **stabilità dimensionale** ed eccellenti proprietà elettriche.

I gruppi fenilici del polistirolo sono solitamente distribuiti statisticamente lungo la catena. Pertanto non possono formarsi delle zone cristalline e, di conseguenza, il **PS è un materiale termoplastico amorfo e trasparente**.

La polimerizzazione può essere effettuata con il metodo in sospensione, in perle, o in massa e i prodotti sono trasparenti. Il PS è uno dei materiali plastici più importanti nella produzione di **beni di largo consumo** e relativamente convenienti dal punto di vista dei costi.

Tuttavia utilizzando i catalizzatori stereospecifici Natta si ottengono polimeri *isotattici*, nei quali tutti i gruppi fenilici sono disposti nello stesso ordine spaziale. I materiali fusi e raffreddati lentamente o ricottura ad una temperatura di 150 °C sono cristallini fino al 50% e opachi. Utilizzando catalizzatori metalloceni il PS polimerizzato dà origine a PS *sindiotattico*, materiale cristallino con punto di fusione a 270 °C resistente alle alte temperature.

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLISTIRENE o POLISTIROLO

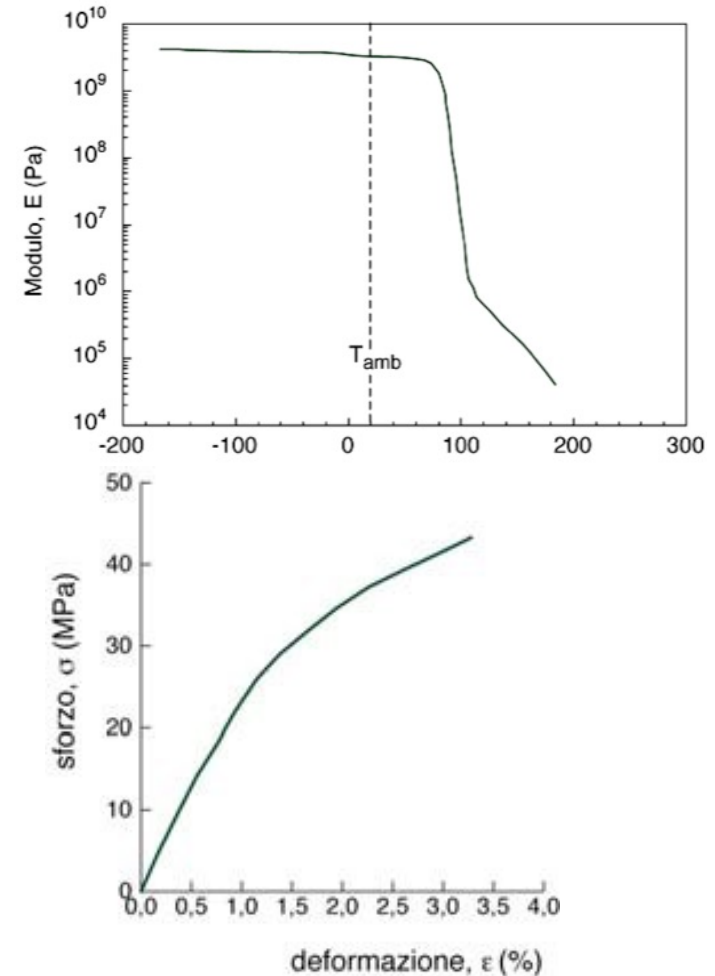


Il PS quindi è un polimero amorfo-vetroso a temperatura ambiente ($T_g > T_{amb}$), ed è un polimero di massa, con costo pari a circa 1-1,5€/kg.

Presenta **buona trasparenza**, ma **bassa resistenza al graffio e scarsa resistenza agli agenti chimici**.

È un materiale **fragile**, snerva per crazing. Questo ne limita le applicazioni, che risultano pertanto essere per prodotti monouso. Può essere **tenacizzato** con aggiunta di una seconda fase gommosa (*HIPS: high-impact polystyrene*). Viene utilizzato come **espanso**.

$T_g = 100^\circ\text{C}$; densità = 1,04g/cm³.



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLISTIRENE o POLISTIROLO



L'omopolimero PS è trasparente e molto lucido. In particolare i tipi molto scorrevoli sono **rigidi e duri**, ma anche piuttosto **fragili** e soggetti a rotture. Il loro impiego per **sollecitazioni dinamiche è limitato**.

La resistenza alla corrosione e all'usura e l'assorbimento di acqua sono ridotti, la stabilità dimensionale è elevata. Le temperature massime di impiego per brevi periodi vanno da 75 a 90 °C, quelle per periodi lunghi da 60 a 80 °C. Il PS presenta **ottime caratteristiche dielettriche ed elettriche**. E' insensibile all'umidità e stabile alle soluzioni saline, agli alcali e agli acidi non ossidanti. **Esteri, chetoni, idrocarburi** aromatici o clorurati agiscono come **solventi** e le soluzioni possono essere utilizzate come materiali adesivi. Elevata è la **tendenza alla fessurazione sotto sforzo**, in particolare se durante la solidificazione si creano delle sollecitazioni interne dovute al raffreddamento troppo veloce del fuso nello stampo. Impiegato in ambienti interni il PS conserva lucentezza e trasparenza per anni, mentre non è adatto per usi esterni.

Il PS, con relativi copolimeri e blend, è **stabilizzato contro la degradazione a temperature di lavorazione elevate, e contro l'ingiallimento dovuto all'esposizione ai raggi UV**.

COPOLIMERI

Per modificare determinate caratteristiche, quali p. es. stabilità al **calore**, rigidità, **resilienza**, **resistenza chimica** e la sensibilità alla fessurazione sotto sforzo, nonché per l' adeguamento a richieste specifiche, sono stati sviluppati numerosi copolimeri e miscele (blend). Le caratteristiche dei blend solitamente sono intermedie tra quelle dei polimeri di partenza. Nella produzione di blend l'obiettivo non è solo quello di migliorare le caratteristiche della lega rispetto al rapporto di miscelazione, ma anche la riduzione del **prezzo**, il miglioramento delle caratteristiche tecnologiche, della **lavorabilità** (fluidificazione, estrazione dallo stampo, ritiro), del comportamento al **fuoco** e della **trasparenza**. La tabella mostra alcuni terpolimeri e copolimeri.

Terpolimeri	Sigla
Acronitrile-butadiene-stirene	ABS
Metacrilato-butadiene-stirene	MBS
Stirene-butadiene-metilmetacrilato	SBMMA
Acronitrile-stirene-acrilato	ASA
Acronitrile-PE clorurato-stirene	ACS
Acronitrile/gomma EPDM/stirene	AES (AEPDMS)
Stirene/anidride maleica/butadiene	SMAHB
Stirene/isoprene-anidride maleica	SIMA
Metilmetacrilato/acronitrile/butadiene/stirene	MABS
Polimeri a blocchi, TPE-S	
Stirene-butadiene	SB
Stirene-butadiene-stirene	SBS
Stirene-isoprene	SI
Stirene-isoprene-stirene	SIS
Stirene-etilene-propilene	SEP
Stirene-etilbutene-stirene	SEBS
Stirene-etilpropene-stirene	SEPS

APPLICAZIONI

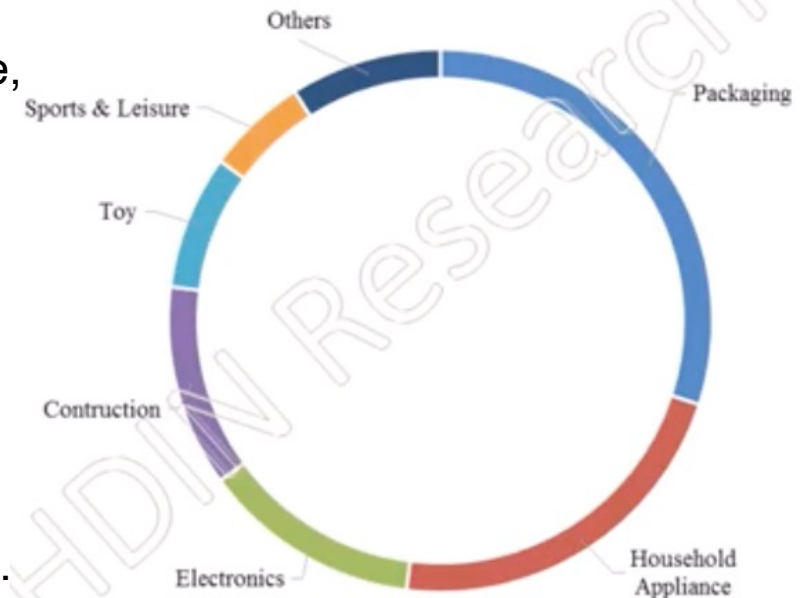
Il **PS** viene impiegato per **prodotti di breve durata**, non tecnici, es. confezioni usa e getta per generi alimentari, farmaceutici e cosmetici.

I **copolimeri PS**, in particolare ABS e prodotti simili e relative leghe, trovano impiego in **settori più tecnici**, quali: lastre e fogli isolanti destinati ad altre lavorazioni (termoformatura, tubi, profilati); pezzi stampati e alloggiamenti per radio, televisori, telefoni, calcolatrici, apparecchiature elettriche o apparecchiature ottiche, elettrodomestici e macchine da giardino; articoli da disegno, schermi luminosi, giocattoli; rivestimento interno per congelatori e frigoriferi.

Nell'**industria automobilistica**: coperture, cruscotti, sistemi di ventilazione, rivestimenti interni del tetto, alloggiamenti per batterie.

Tipi resistenti agli agenti atmosferici e ai raggi UV: spoiler, griglie di radiatori, coprimozzo di auto, parti esterne per trattori, furgoni, motociclette, roulotte, gusci di barche e mobili da giardino.

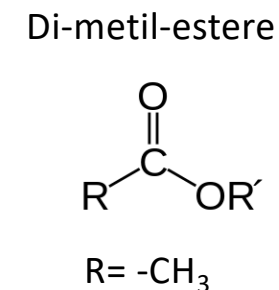
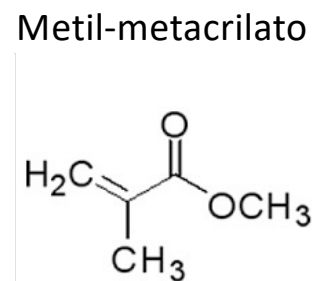
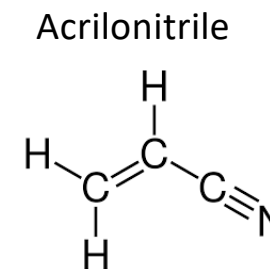
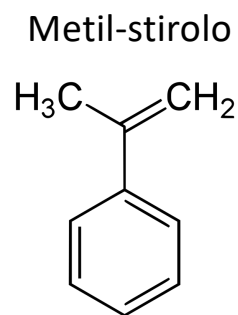
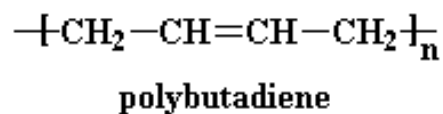
Global Polystyrene (PS) Demand Share by Application (2018)



COPOLIMERI A BASE DI STIRENE

Per migliorare le prestazioni e le proprietà del PS sono stati sviluppati diversi **copolimeri** in cui insieme allo stirene vengono introdotti monomeri specifici quali:

- ✓ a-metil-stirololo per migliorare la stabilità al calore;
- ✓ acrilonitrile per aumentare la resistenza chimica;
- ✓ metil-metacrilato per incrementare la trasparenza;
- ✓ di-metil-estere per dare maggior stabilità ai raggi UV;
- ✓ gomma polibutadiene come agente antiurto.



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

STIRENE-ACRILONITRILE



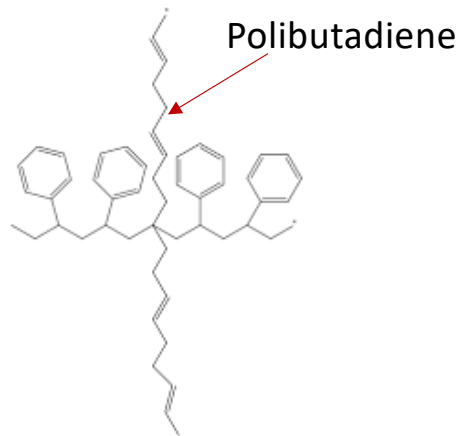
In particolare va sottolineata l'aggiunta di **acrilonitrile**, in tenori del 20-30% in peso, a formare il **SAN**, materiale molto utilizzato laddove si richiedono elevate **proprietà termiche**; un contenuto di circa 50% in acrilonitrile sposta la temperatura di transizione vetrosa più in alto di 20°C. Inoltre tale materiale presenta una migliore **resistenza chimica** soprattutto ad oli o grassi, anche se si rischia di perdere lucentezza (tende ad ingiallire) e si ha un discreto aumento del costo (40%). L'acrilonitrile **riduce la fessurazione sotto sforzo** ma, in percentuali eccessive, riduce la lavorabilità. Al contrario del polistirene puro, il SAN viene **rinforzato con fibra di vetro** laddove si ricerchi un elevato modulo ed un'alta stabilità dimensionale. Il SAN viene impiegato soprattutto nel settore **casalinghi ed elettrodomestici**, ed inoltre per l'imballaggio di prodotti farmaceutici e cosmetici.



HIGH IMPACT POLYSTYRENE



L'aggiunta di una certa quantità di gomma (**polibutadiene**), in tenori compresi tra il 5 e il 15%, porta alla formazione del polistirene anti-urto (**HIPS**) che è stato prodotto per la prima volta agli inizi degli anni sessanta. Le proprietà del prodotto ottenuto dipendono dal tipo di gomma, dalla concentrazione e dalla dimensione delle particelle di gomma.



Granuli



Filamento per FDM



Lastra estrusa



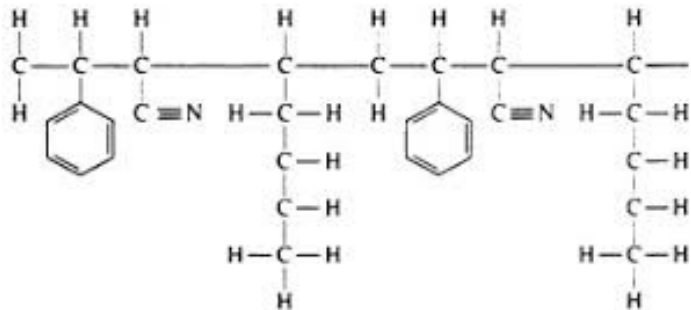
Lastra termoformata



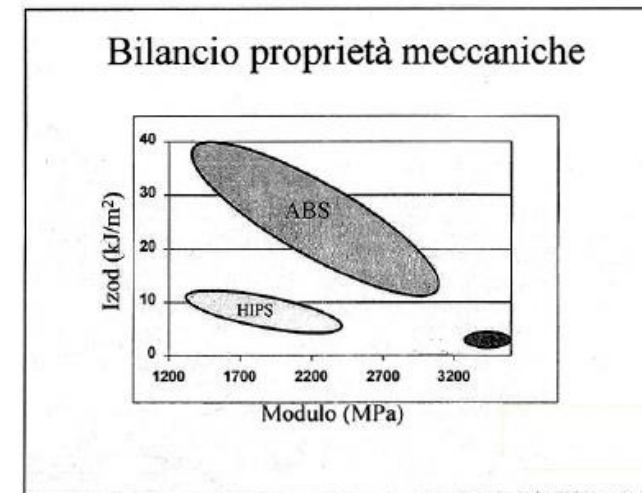
ACRILONITRILE-BUTADIENE-STIRENE



Nel tentativo, riuscito, di unire le buone proprietà meccaniche e chimiche del SAN con la resistenza all'urto dell'HIPS è nato l'**ABS**. Infatti, l'aggiunta di polibutadiene disperso sotto forma di particelle in una matrice rigida di stirene-acrilonitrile porta alla formazione di un materiale che, pur mantenendo valori di resistenza a trazione e di modulo elastico non particolarmente lontani da quelli del SAN, acquisisce un forte incremento di tenacità all'urto. La produzione dell' ABS avviene secondo due principali metodologie: la polimerizzazione in "*massa continua*", più recente, e "*in emulsione*" più tradizionale.



	PS	SAN	ABS
Densità [g/cm ³]	1,05	1,08	1,16-1,20
Modulo Elastico [Mpa]	3100-3300	3600-3900	2000-3100
Allungamento % a rottura	1,2--2,5	2-3	1,5--2,5
Resilienza [KJ/m ²]	1--2	1,5--2,5	8-30
Vicat[°C]	78-101	102-107	108-114
Stabilità alla luce	bassa	bassa	bassa
Prezzo[€/Kg]	0,72	1,23	1,5



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

ACRILONITRILE-BUTADIENE-STIRENE



APPLICAZIONI

La produzione di **casalinghi** in materiale ABS ha avuto un grande sviluppo negli ultimi trent'anni soprattutto per quanto riguarda i **piccoli elettrodomestici**. L'ABS ha trovato un elevato impiego nella realizzazione di corpi di aspirapolvere, condizionatori d'aria, asciugacapelli, frullatori. Grazie alla sua buona resistenza agli urti anche l'industria della realizzazione di contenitori da viaggio ha fatto largo uso dell'ABS. L'ABS presenta una **buona lavorabilità** che lo rende adatto per ottenere i profili e le forme complesse di molti oggetti, è dotato di un'ottima **finitura superficiale** che consente di ottenere un'elevata qualità estetica ed è resistente agli urti (es. telefoni di svariate forme e colori). La presenza dell'acrilonitrile dona una buona **resistenza agli agenti chimici**.



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

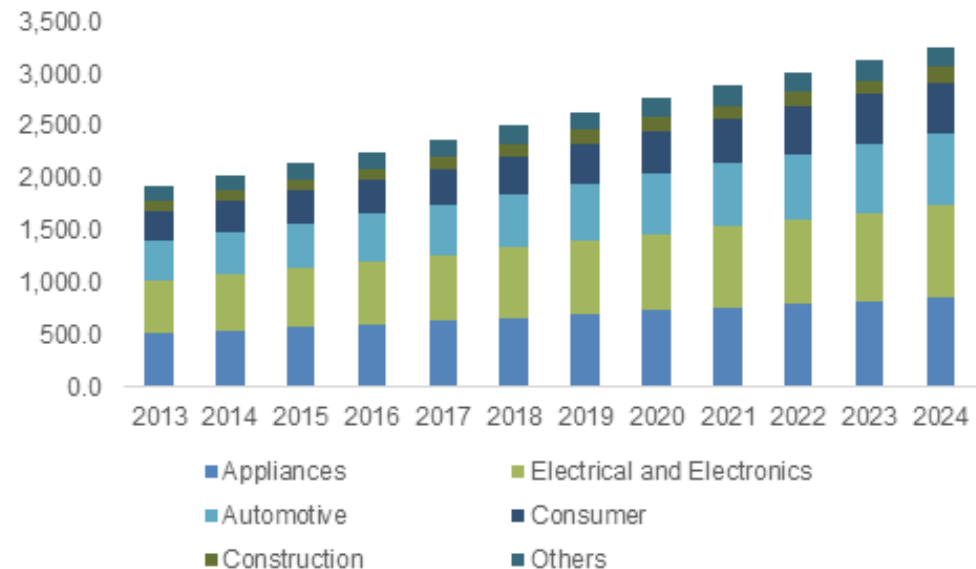
ACRILONITRILE-BUTADIENE-STIRENE



MERCATO

Il pregio migliore dell'ABS non consiste tanto in una proprietà particolare quanto in un eccellente insieme. L'ABS, conosciuto fin dall'inizio per la sua ottima **resistenza all'urto**, presenta anche elevate caratteristiche di **tenacità, rigidità, durezza superficiale, stabilità dimensionale, resistenza al calore, aspetto estetico**.

U.S. Acrylonitrile Butadiene Styrene Market size, by application, 2013-2024 (USD Million)



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

ACRILONITRILE-BUTADIENE-STIRENE



PROCESSI DI TRASFORMAZIONE

L'ABS può essere trasformato mediante diverse tecnologie di lavorazione quali lo **stampaggio a iniezione**, **estrusione**, **soffiatura**, **formatura sotto vuoto**. Prima di effettuare le operazioni di stampaggio o di estrusione, i granuli vengono generalmente essiccati per 2-3 ore in stufe a circolazione d'aria a 70-80°C allo scopo di allontanare l'umidità assorbita, che darebbe luogo a manufatti con superfici non perfette (presenza di fiammature o bolle).

Per quanto riguarda lo **stampaggio a iniezione** di ABS di uso generale la temperatura varia tra i **180 e 220°C**, mentre per i termoresistenti tra i 220 e 250°C. La temperatura degli **stampi** deve essere mantenuta tra i **55 e 80°C** allo scopo di ottenere pezzi che presentino basse tensioni superficiali e buona brillantezza. Nella progettazione del manufatto va tenuto presente che il **ritiro** per l' ABS è dell'ordine di **0,3-0,6** per cento.

Relativamente all'**estrusione** la temperatura dipende dalla sezione dell'estruso (compresa tra 180 e 240°C) e si possono produrre **film, profili, barre e lastre**.

L'ABS è facilmente **lavorabile meccanicamente** con i medesimi strumenti utilizzati per il legno o i metalli leggeri, si presta inoltre alla **saldatura** con procedimenti ad aria calda e ad ultrasuoni; i manufatti possono essere **verniciati** e si possono applicare **stampe** mediante serigrafia o rotocalco. Le buone proprietà superficiali consentono di **rivestire l'ABS** con processi di metallizzazione galvanica e in alto vuoto, ottenendo risultati ottimi. A questo scopo sono nati degli ABS appositi, prodotti a temperature più alte (220°C) e a basse velocità di stampaggio in modo da ottenere una migliore aderenza con lo strato metallico. Tale trattamento consente la produzione di manufatti in **ABS utilizzabili in esterno** ed eliminando il fenomeno di invecchiamento da raggi UV.

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLISTIRENE ESPANSO



Per la produzione di prodotti in **espanso strutturale** si trovano sul mercato dei materiali da stampaggio in PS, ABS, SB da utilizzare con **agenti di espansione** chimici, anche in formulazione antincendio. I manufatti in espanso strutturale solitamente vengono **stampati a iniezione**. La superficie esterna di questi manufatti risulta troppo ruvida per alcune applicazioni, e pertanto deve essere levigata e verniciata. I profilati per edilizia e per mobili vengono **estrusi e** l'agente di espansione fisico è incorporato nel PS o viene aggiunto direttamente nell'estrusore.

Per la produzione dell'**espanso leggero PS**, (espanso a granuli EPS) si parte dalle sferette di polimeri in perle con diametro da 2 a 3 mm, in cui, come agente di espansione, è stato incorporato nella polimerizzazione un **idrocarburo a basso punto di ebollizione** (preferibilmente pentano).

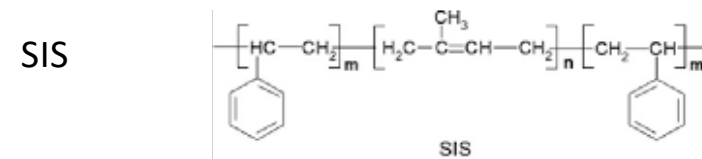
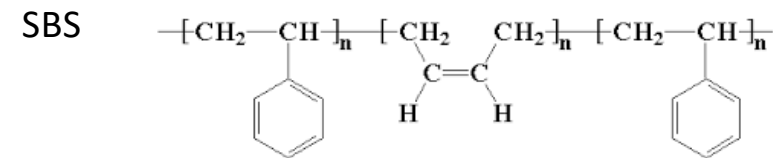
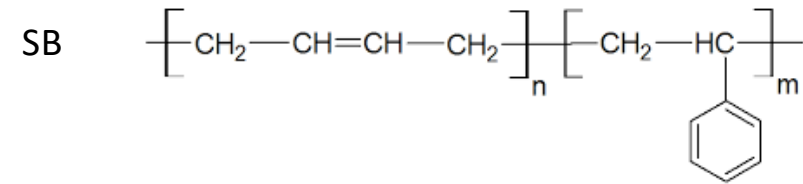
I manufatti in cemento leggero con EPS espanso, che presentano una densità da 700 a 900 kg/m³, vengono prodotti usando EPS in perle come additivo. I prodotti ottenuti servono come isolamento termico o per la bonifica dei terreni (Styromull) nei procedimenti a tenuta.



alamy stock photo

alamy
www.alamy.com

La polimerizzazione anionica con ad esempio litio-butile permette di ottenere in successione **blocchi di stirolo e butadiene** ottenendo così dei copolimeri a due o tre blocchi con formulazione **SB** o **SBS**. Allo stesso modo si possono produrre polimeri del tipo **SI** o **SIS** (I=isoprene). Le caratteristiche di elasticità di questi polimeri derivano dal fatto, che i segmenti della catena di polistirolo si aggregano in «**domini**» **rigidi**, mentre quelli di polibutadiene si aggregano in **zone flessibili della gomma** (**polimeri a due fasi**). I domini rigidi agiscono come **punti di ramificazione fisici**, che si dissolvono nel campo della temperatura di fusione del PS, formando così un materiale fuso lavorabile termoplasticamente.



POLIVINILCLORURO



SINTESI

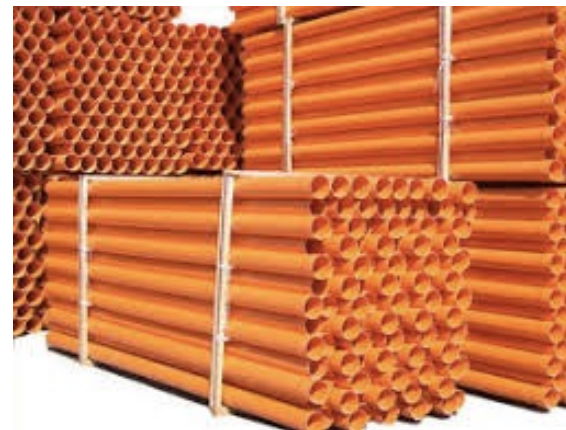
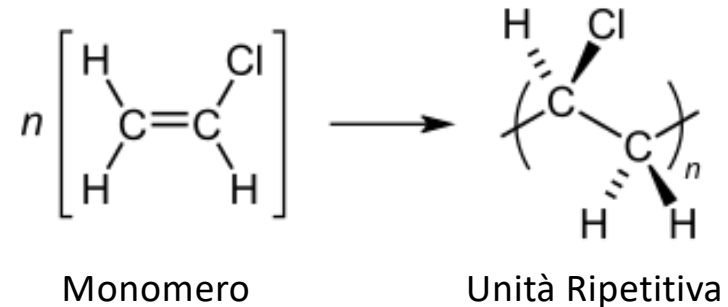
I principali criteri per distinguere i polimeri vinilici sono dati da:

1) Processi di polimerizzazione:

- in emulsione E-PVC,
- in sospensione S-PVC
- in massa M-PVC,

2) Proprietà meccaniche dei materiali:

- materiali da stampaggio rigidi senza plastificanti (**PVC rigido o PVC-U**, unplasticized);
- materiali da stampaggio plastificati (**PVC plastificato o PVC-P**, plasticized).
- **PVC-C**, PVC clorurato (presenta una maggiore presenza di ioni Cl⁻, utile per la migliore resistenza alla degradazione ambientale (impiegato ad esempio in ambito marino).



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLIVINILCLORURO



È **durevole**:

Grazie alle sue eccezionali caratteristiche di resistenza e solidità, il PVC viene utilizzato per applicazioni la cui durata si estende nell'arco di diversi decenni. L'85% della produzione di PVC viene impiegato per applicazioni nel medio e lungo periodo tra cui cavi, profili per finestre, pavimenti e condutture che possono durare fino a 100 anni.

È **versatile**:

Il PVC può essere rigido o flessibile e può essere sottoposto a diversi tipi di lavorazione, il che lo rende idoneo per un'ampia gamma di impieghi.

È **sicuro e igienico**:

E' impiegato nel primo soccorso in un'emergenza, per il trattamento ospedaliero senza pericolo di trasmissione di infezioni, per l'approvvigionamento di acqua e cibi con le opportune garanzie igieniche; il PVC inoltre è difficilmente infiammabile e riduce quindi il pericolo di incendio.

Offre **grandi vantaggi tecnici**:

Il PVC è resistente alla fiamma, resiste alla corrosione e alla putrefazione, non conduce elettricità e presenta eccellenti proprietà isolanti. Protegge inoltre dall'aria e dall'umidità.

Risparmia risorse ed energia:

Il PVC deriva da due materie naturali: il petrolio e il sale. È quindi meno dipendente dal petrolio rispetto ad altre materie plastiche e pertanto consente un uso più razionale delle risorse non rinnovabili del nostro pianeta. Il PVC permette anche di risparmiare energia e di ridurre i costi in tutte le fasi del suo ciclo di vita, dalla fabbricazione, all'uso, fino allo smaltimento.

È **riciclabile**:

I prodotti in PVC sono riciclabili anche se con notevoli inconvenienti; alcuni di essi, tra cui bottiglie, tubi, infissi, cavi e pavimentazioni vengono già riciclati e trasformati in nuovi prodotti.

È **economico**:

Il PVC è di per sé un materiale a basso costo e questa prerogativa ne aumenta ulteriormente i vantaggi.

COMPOUNDING

I compound di PVC si preparano mescolando il PVC polimero con gli additivi, che includono plastificanti, stabilizzanti, lubrificanti, filler, modificatori di impatto e pigmenti, e rendono il PVC rigido o flessibile.

I compound di PVC vengono prodotti in due forme fisiche:

Granuli: La miscela di PVC polimero viene inviata verso l'impianto di fusione o gli estrusori. La miscela fusa viene quindi tagliata in granuli e raffreddata per ottenere compound di PVC in forma granulare.

Dry blend: Il polimero viene miscelato con gli additivi necessari, setacciato e imballato in forma di polvere asciutta.



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLIVINILCLORURO



Mentre gli altri materiali termoplastici sono quasi tutti reperibili sul mercato come masse da stampaggio pronte per l'uso, i polimeri VC vengono composti in conformità alle esigenze di lavorazione e impiego, **miscelando le varie materie prime in polvere e gli additivi necessari**. Questo tipo di preparazione è molto economica e permette di salvaguardare le caratteristiche delle **materie prime**, che sono **termicamente molto sensibili**. La grandezza e la forma definitiva del granulo in polvere sono determinate dalle condizioni di lavorazione (essiccamento).

Il polimero **E-PVC** contiene fino al **2,5% di emulsionante** e in parte anche degli additivi inorganici. In dipendenza dal tipo e dalla quantità di questi additivi, la trasparenza, l'assorbimento di acqua e l'isolamento elettrico sono in genere inferiori in confronto ai PVC S-o M-. Il polimero E-PVC presenta il vantaggio di essere più **facile da lavorare**, e i manufatti hanno **superfici lisce** e continue e maggiore **tenacità**. In base al processo di produzione, i polimeri **S-PVC e M-PVC**, sono prodotti estremamente **puri** e con una ridotta stabilizzazione sono indicati per la produzione di **manufatti trasparenti di alta qualità**, che sopportano forti sollecitazioni meccaniche o elettriche, con un buon comportamento anche per quanto riguarda la stabilità alla corrosione e all'invecchiamento. I tipi a **granuli porosi** sono adatti per **PVC-P**, quelli a **granuli compatti per PVC-rigido**.

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLIVINILCLORURO



TRASFORMAZIONE

I polimeri VC **non possono essere lavorati senza stabilizzanti**, che impediscono l'invecchiamento e la degradazione termica del prodotto. Essi permettono di ridurre la colorazione e i danni causati dall'**ossidazione e dalla scissione di HCl** sia durante la lavorazione a temperature elevate che in caso di esposizione al calore e alla luce durante l'uso. A essi si aggiungono a seconda delle varie applicazioni, diverse tipologie di additivi quali:

agenti di scorrimento, i **lubrificanti**, e gli **assorbitori di UV**: essi servono per facilitare la lavorazione della miscela nelle macchine trasformatrici o per conferire ai manufatti particolari caratteristiche, ad esempio la resistenza alla luce e all'atmosfera.

Plastificanti per conferire al prodotto flessibilità ed elasticità

Pigmenti per colorare.

I principali processi di lavorazione sono: **estrusione** di tubi o altri profilati e lastre, **calandratura** e **stampaggio a compressione** di lastre e inoltre sono abbastanza comuni anche lo **stampaggio a iniezione** e la **soffiatura**.

La lavorazione deve avvenire più lentamente che per gli altri materiali termoplastici onde **evitare il surriscaldamento**. La corretta **configurazione di viti e stampi per il flusso**, evitando i punti morti, è particolarmente importante allo scopo di evitare la decomposizione e di conseguenza la liberazione di acido cloridrico. A questo scopo è consigliabile anche una **dotazione resistente alla corrosione**.

Il PVC-U può essere **saldato** con i metodi comuni a tutti i termoplastici (fusione del materiale): saldatura con gas caldo, con elemento riscaldatore, a ultrasuoni e ad alta frequenza.

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLIVINILCLORURO-U



Il PVC-U appartiene ai termoplastici che presentano un'**elevata resistenza e un elevato modulo di elasticità**, ma bassa **resistenza all'abrasione, bassa resilienza a basse temperature e scarsa resistenza meccanica**. Anche le temperature di impiego sono relativamente basse: a breve fino a ca. 75 °C, a lungo fino a ca. 65 °C. Con degli stabilizzanti o additivi adeguati si possono ottenere delle caratteristiche elettriche eccezionali, soprattutto nel campo delle basse tensioni e frequenze.

La **permeabilità** all'aria e all' N₂, O₂ e CO₂ è inferiore a quella delle poliolefine, mentre la permeabilità al vapore acqueo è più alta. Fino a temperature di 60 °C il PVC-U è stabile alla maggior parte degli acidi diluiti o concentrati, alle soluzioni alcaline e saline diluite o concentrate. Il cloro gassoso forma uno strato protettivo di materiale clorurato, mentre gli alogeni liquidi lo attaccano. È stabile agli alcoli bassi, alla benzina, agli oli minerali e ad altri oli e grassi. Esteri, chetoni, idrocarburi clorurati e aromatici lo rigonfiano o lo sciolgono in varia misura.

Il PVC presenta una buona stabilità alla formazione di fessurazioni sotto sforzo (crazing) . Il PVC-U adeguatamente stabilizzato è adatto per l' impiego in esterni (profilati di finestre ecc.)

Il **PVC-U è inerte dal lato fisiologico** e la possibilità di impiegare i prodotti nel settore alimentare dipende esclusivamente dal tipo di stabilizzazione.

La maggior parte dei manufatti in PVC-U senza additivi antincendio brucia con difficoltà ed è **autoestinguente**.

POLIVINILCLORURO-U



A seconda del tipo di polimerizzazione, il PVC può essere opaco, trasparente e facilmente colorabile. Solitamente nel PVC le **cariche** vengono impiegate come diluenti, per lo più particelle solide minerali (**silicati**, **carbonati**, etc), sostanzialmente chimicamente inerti che vengono incorporate nel PVC per migliorare alcune proprietà (scorrevolezza, miscibilità, resistenza all'urto, brillantezza superficiale, caratteristiche antifiama, etc) e, talvolta, permettono di ottimizzare i costi formulativi, raramente vengono impiegate delle fibre di vetro come rinforzanti. In conformità con l'entità delle sollecitazioni meccaniche di tubi e profilati (tubi in pressione, scarichi, drenaggi, profilati parasole), si possono aggiungere **cariche fino al 40%**.

Il **caolino** aumenta la resistenza di volume, e di conseguenza viene impiegato nelle masse per cavi in PVC-P. L' **idrossido di alluminio** aumenta la resistenza alla fiamma (p. es. substrati di tappeti). Il **bario ferrito** viene utilizzato come carica per profilati isolanti magnetici in frigoriferi e simili.

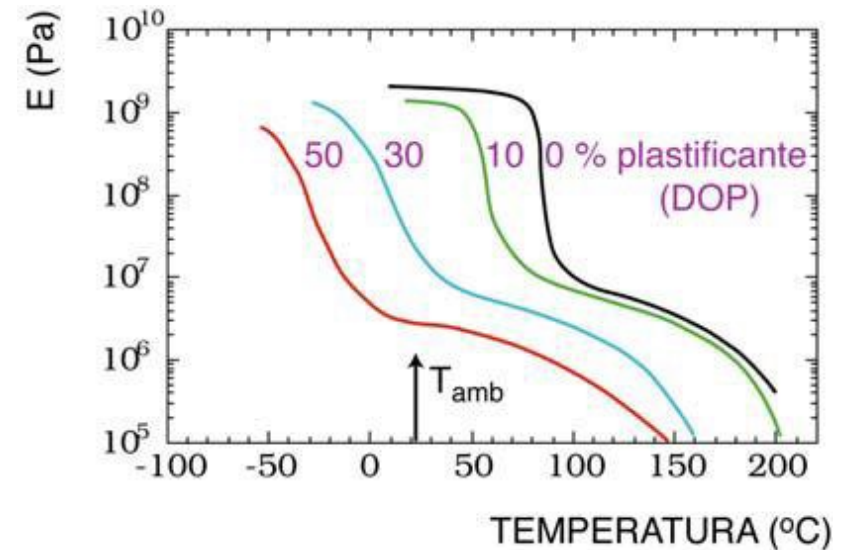
Il **PVC-HI** ad alta resilienza «high impact» è addizionato con il 5-12% di agenti per aumentare la resistenza all'urto ed è bifase. Questi tipi di PVC-HI sono resistenti agli agenti atmosferici per lungo tempo e quindi adatti per usi all'esterno.

Tab. 4.17 - Caratteristiche del PVC caricato e rinforzato.

Cariche per PVC-U	Percentuale in peso	Resistenza alla trazione MPa	Allungamento per carico massimo %	Modulo E MPa	Temperatura Vicat °C	Densità g/cm ³
Nessuna	-	60	6-10	2.700	85	1,36
CaCO ₃ nat.	30	46	8	3.200	94	1,53
	100	-	-	-	116	1,78
CaCO ₃ precipitato	15	30-47	6	3.100	87	1,45
Gesso	20	34	6	3.500	-	1,48
Farina di quarzo	20	38	-	3.100	-	-
Fibre di vetro	40	25	3	8.000	85	-
Wollastonite	20	25	5,4	-	-	1,47

Struttura

La durezza e la fragilità del PVC possono essere ampiamente modificate aggiungendo dei plastificanti. Molti prodotti devono le loro caratteristiche di flessibilità e morbidezza proprio ai plastificanti utilizzati nella loro produzione. Essi aumentano la distanza tra le catene di molecole di PVC e, di conseguenza, riducono la forza di legame. Con la «**plastificazione interna**» si inserisce nella catena un polimero compatibile, con una temperatura di transizione vetrosa bassa. Con la «**plastificazione esterna**» nel PVC viene immesso un plastificante a basso peso molecolare, che provoca una sorta di rigonfiamento. In questo caso vi è il pericolo di **essudazioni**, soprattutto a temperature elevate e per esposizioni di lunga durata. I plastificanti sono tra le sostanze chimiche più studiate da un punto di vista ambientale e tossicologico e sono soggetti ad una strettissima regolamentazione che ne assicura l'utilizzo in tutta sicurezza.



1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

POLIVINILCLORURO-P



I gruppi più usati di plastificanti primari del PVC sono:

- **I plastificanti ftalici**, soprattutto il plastificante per tutti gli usi **DOP**, costituiscono il 65-70% della quantità usata. Per campi di impiego particolari vengono usati soprattutto ftalati di alcoli a catena corta.
- *Gli esteri dell'acido fosforico*, vengono utilizzati di preferenza nella produzione di prodotti tecnici con elevate proprietà antifiamma.
- **Gli esteri dell'acido citrico**, sono plastificanti speciali per determinati prodotti soggetti alla regolamentazione per **prodotti alimentari**.
- **I trimellitati**, vengono impiegati per prodotti destinati a un uso prolungato a **T elevate**.
- *I prodotti epossidici*, vengono aggiunti al PVC-P, se impiegati da soli in grandi quantità possono provocare dei fenomeni di essudazione (migrazione).
- **I plastificanti poliestere**, come plastificanti oligomerici e polimerici, offrono un vasto assortimento sia grazie alla scelta dei componenti di esterificazione sia grazie ai vari pesi molecolari. In aggiunta alla loro bassa volatilità, essi sono caratterizzati anche da una buona resistenza all'estrazione nei confronti di grassi, oli e carburanti. Con questi plastificanti si possono risolvere i problemi di migrazione in caso di contatto con altri materiali, dove i prodotti scelti devono essere compatibili.
- **Bioplastificanti**: sta prendendo sempre più piede negli ultimi anni una nuova famiglia di plastificanti prodotti da materie prime vegetali. I bio-plastificanti stanno sempre più offrendo un'alternativa atossica ed ecosostenibile ai plastificanti tradizionali come gli ftalati a basso peso molecolare, assicurando prestazioni simili.

POLIVINILCLORURO-P

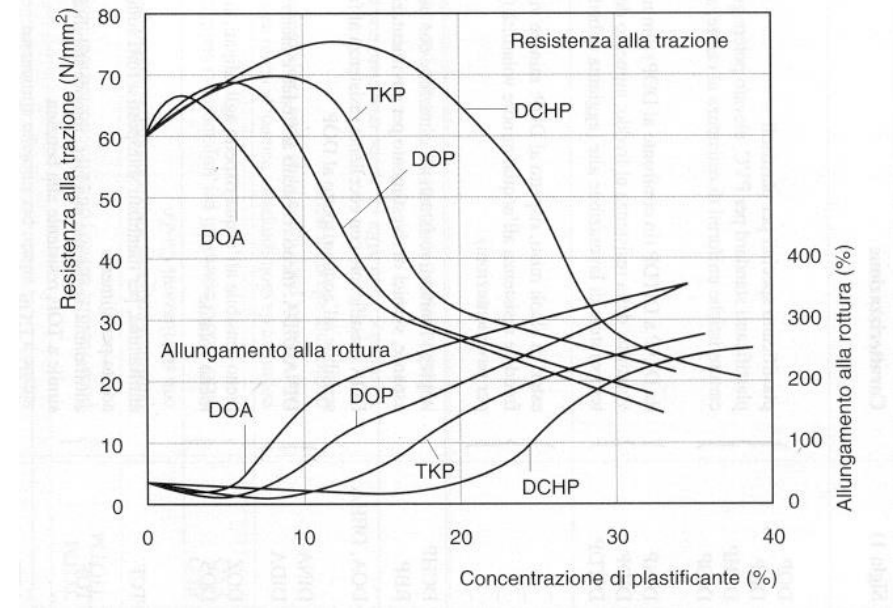


Le masse da stampaggio di PVC-P contengono dal **20 al 50% di plastificanti**. L'aggiunta di plastificanti in quantità insufficiente a ottenere una plastificazione omogenea porta ad un infragilimento del materiale, cioè la solidità aumenta mentre l'allungamento a rottura può diminuire. Oltre questo limite, aumentando la percentuale di plastificante il PVC-P si comporta in modo simile alla gomma.

L'infragilimento a bassa temperatura dipende dal tipo e dalla quantità di plastificante impiegato.

La temperatura di impiego massima per lunghi periodi è di circa 80 °C, senza sollecitazione, in quanto al di sopra di essa si hanno una forte perdita di plastificante e un' altrettanto forte perdita di solidità.

Se entrano in contatto con altri materiali, quali materiali termoplastici, gomma o vernici, i plastificanti monomerici possono danneggiarli mediante migrazione. Le conseguenze possono essere un infragilimento del PVC-P e un eventuale danneggiamento del materiale in cui migrano (formazione di fessure sotto sollecitazione).



-Resistenza alla trazione e allungamento alla rottura di PVC-P a 23 °C, in funzione del tipo e della quantità di plastificante:
 DOP = diottilftalato TCP = tricresilfosfato
 DOA = diottiladipato DCHP = dicioesilftalato

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

PVAc e PVA



Polivinilacetato (PVAc) PVAc (densità = 1,17 g/cm³, MM = 35.000 fino a 2.000.000 g/mol) sono **resine trasparenti come il vetro**, da tenere a dure, non idonee come materiali da stampaggio a causa della **scarsa resistenza alla temperatura**, ma facilmente solubili nella maggior parte dei solventi (fatta eccezione per gli idrocarburi alifatici e gli alcoli anidri). Essi formano film resistenti alla luce, alla benzina, all'olio e all'acqua, che rigonfiano leggermente in acqua (assorbimento d'acqua fino al 3%) con elevato potere legante dei pigmenti e limitatamente compatibile con nitrocellulosa e plastificanti. Il PVAc è saponificabile. **Campi di applicazione:** vernici, adesivi, appretti, rivestimenti, anche sotto forma di dispersioni.

Polivinilalcol (PVA o PVAL e PVOH) Il PVA deriva dalla **saponificazione** dell'acetato di polivinile; si tratta di una polvere da bianca a giallognola, insolubile in solventi organici. I tipi parzialmente saponificati con ca. 13% di PVAc si dissolvono bene in acqua, meglio del PVA totalmente saponificato. **Campi di applicazione:** pellicole trasparenti; il PVA con alcoli polivalenti idrofili, quali glicerina, usati come plastificanti può essere lavorato termoplasticamente per la produzione di manufatti simili al cuoio, resistenti all'invecchiamento: tubi resistenti agli oli, ai solventi, ai carburanti, membrane, guarnizioni, fogli separatori (p. es. per la lavorazione di resine); PVA con aggiunta di bicromati e sottoposto ai raggi UV diventa impermeabile all'acqua e viene impiegato nell'industria grafica. I **campi di applicazione** generali **delle soluzioni** sono: colloidali di protezione per dispersioni e stabilizzazioni, **agenti addensanti** nell'industria delle materie plastiche, nelle industrie cosmetica e chimico-farmaceutica, nell'apprettatura di tessuti nelle colle per carta, nei leganti per mine di matite colorate, per vernici e inchiostri da stampa, per adesivi e materiali di rivestimento.

EVA, EVAL



La copolimerizzazione dell' etilene con (propilene, butadiene-1) vinilacetato, ecc. provoca un'interruzione della struttura lineare della catena metilenica, **riducendo anche la cristallinità**. Di conseguenza, anche la temperatura di fusione diminuisce. Le forze intramolecolari e la temperatura di transizione vetrosa dipendono dal tipo e dalla polarità dei copolimeri.

Etilene-vinil acetato (EVA): Aumentando il tenore di VA aumenta anche la permeabilità ai gas, e, diminuendo la cristallinità, i prodotti diventano **sempre meno rigidi**. Rispetto ai prodotti in PE-LD, quelli con un tenore di VA superiore al 10% sono più trasparenti, duttili e più facili da saldare a caldo. Inoltre sono **ammessi per l'uso alimentare**.

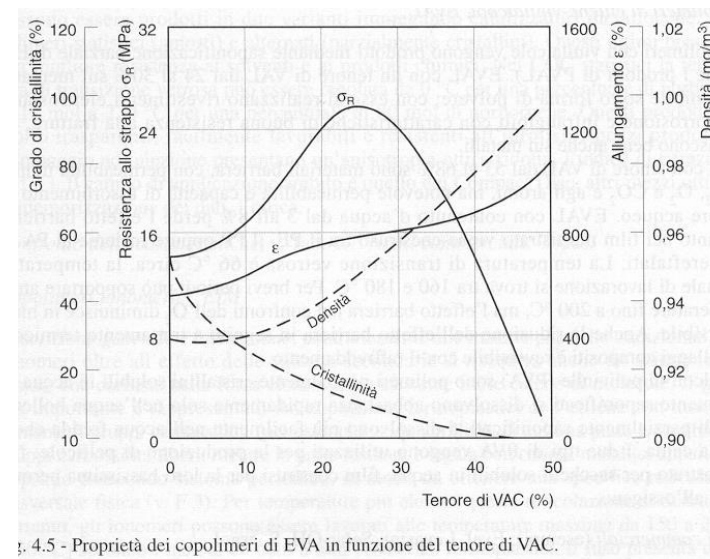
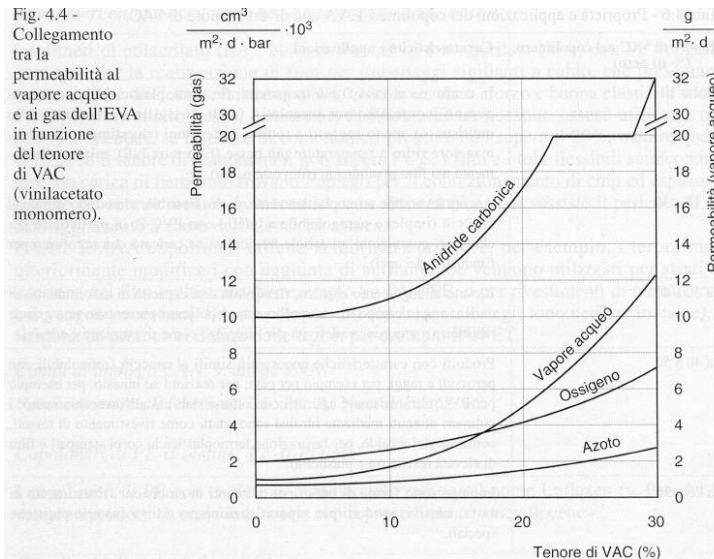


Fig. 4.5 - Proprietà dei copolimeri di EVA in funzione del tenore di VAC.

1222·2022
800
ANNI



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

EVA, EVAL



Campi di impiego: tubi flessibili, profilati, rivestimenti di cavi e fili, film per sacchetti guarnizioni, mascherine anti-polvere o per uso medico, film per imballaggi e serre, giocattoli pieghevoli o modellabili, materiali per compound. I polimeri EVA vengono lavorati con paraffine, cere e resine sintetiche per ottenere prodotti lucidanti, adesivi a caldo e masse di rivestimento e in parte vengono reticolati con perossidi. Altri EVA modificati, parzialmente saponificati, vengono utilizzati come strati intermedi nei **vetri antisfondamento**.

Etilene-vinil alcol (EVAL): I copolimeri con vinilalcol vengono prodotti mediante **saponificazione parziale** di EVA. EVAL con un tenore di VAL dal **24 al 30%** sul mercato è disponibile sotto forma di polvere; con esso si realizzano rivestimenti elettrostatici, anticorrosione e infrangibili con caratteristiche di buona resistenza alla frattura, che aderiscono bene anche sui metalli. I tipi con tenore di VAL dal **53 al 68%** sono **materiali barriera**, con permeabilità minima al N₂, O₂ e CO₂ e agli aromi, ma notevole **permeabilità** e capacità di assorbimento del **vapore acqueo**. EVAL con contenuto d'acqua dal 3 all'8% perde l'effetto barriera e pertanto nei film multistrato viene coestruso tra il PE o il PP. La **Tg è 66°C** circa, la temperatura di lavorazione si trova tra 160 e 180 °C. Per brevi periodi può sopportare anche temperature fino a 200 °C, ma l'effetto barriera nei confronti dell'O₂ diminuisce in modo reversibile.