Biblioteca Tecnica Hoepli

GIUSEPPE GOZZELINO

Materie plastiche

Struttura, proprietà e applicazioni dei materiali polimerici industriali

HOEPLI

A mio padre

He aprendido que cuando un recién nacido aprieta con su pequeño puño por primera vez el dedo de su padre lo tiene atrapado por siempre.

(arbitrariamente attribuito a Gabriel Garcia Marquez)

Giuseppe Gozzelino

MATERIE PLASTICHE

Struttura, proprietà e applicazioni dei materiali polimerici industriali

EDITORE ULRICO HOEPLI MILANO

Copyright © Ulrico Hoepli Editore S.p.A. 2007
via Hoepli 5, 20121 Milano (Italy)
tel. +39 02 864871 – fax +39 02 8052886
e-mail hoepli@hoepli.it

www.hoepli.it

Tutti i diritti sono riservati a norma di legge
e a norma delle convenzioni internazionali

ISBN 978-88-203-3717-9

Ristampa:

4 3 2 1 0 2007 2008 2009 2010 2011

Realizzazione editoriale, Mo-net Srl, Firenze-Milano

Copertina: MN&CG S.r.l., Milano

Stampa: Legoprint S.p.A., Lavis (TN)

Printed in Italy

Indice

PREFAZIONE IX

1 MATERIALI POLIMERICI

1.1 Polimeri 3
1.1.1 Nomenclatura 6
1.1.2 Classificazione 8
1.1.3 Formazione dei polimeri 12
1.1.4 Conformazione della catena polimerica 17
1.1.5 Configurazione della macromolecola 18
1.1.6 Polimeri reticolati 22
1.1.7 Pesi molecolari 24

1.2 Applicazioni dei polimeri come materiali solidi 29
1.2.1 Trasporti 30
1.2.2 Edilizia 31
1.2.3 Imballaggio 32
1.2.4 Elettronica 34
1.2.5 Medicina 37
1.2.6 Separazione e purificazione 39

1.3 Applicazioni dei polimeri come materiali liquidi 41
1.3.1 Vernici e pitture 41
1.3.2 Colle e adesivi 43

1.4 Bibliografia 44

2 POLIMERI INDUSTRIALI TERMOPLASTICI

2.1 Polimeri di massa 51
2.1.1 Polietilene (PE) 51
2.1.2 Polipropilene (PP) 53
2.1.3 Copolimeri olefinici 55
2.1.4 Polistirene (PS) e copolimeri dello stirene 57
2.1.5 Polivinilcloruro (PVC) 61

2.2 Tecnopolimeri e polimeri speciali 63
2.2.1 Polimetilmetacrilato (PMMA) 63

2.2.2 Polietilentereftalato (PET) 64
2.2.3 Polibutilentereftalato (PBT) 65
2.2.4 Poliammidi (PA) 66
2.2.5 Poliacetali 67
2.2.6 Polifenilensolfuro (PPS) 68
2.2.7 Policarbonato (PC) 69
2.2.8 Polimmidi (PI) 70

2.3 Bibliografia 71

3 SOLIDI POLIMERICI

3.1 Stato amorfo 73
3.1.1 Peso molecolare critico 74
3.1.2. Transizione vetrosa 76

3.2 Stato cristallino 83
3.2.1. Velocità di cristallizzazione 87

3.3 Determinazione delle temperature di transizione 89

3.4 Determinazione del contenuto cristallino 91
3.4.1 Densimetria 93
3.4.2. Diffrattometria RX 96
3.4.3. Calorimetria 98

3.5 Bibliografia 102

4 PROPRIETÀ MECCANICHE DEI MATERIALI POLIMERICI

3.1 Valutazione delle proprietà meccaniche 105
4.1.1 Comportamento a velocità di deformazione costante 106
4.1.2. Comportamento con sforzo o deformazione costante nel tempo 113
4.1.3. Comportamento a impatto 115
4.1.4. Comportamento a fatica 117
4.1.5. Norme per la caratterizzazione meccanica 119

4.2 Viscoelasticità dei solidi polimerici 121
4.2.1. Analisi della viscoelasticità 123
4.2.2. Tecniche di misura del modulo dissipativo ed elastico 125
4.2.3. Principio di sovrapposizione tempo-temperatura 129

4.3 Bibliografia 131

5 INFLUENZA DELLE LAVORAZIONI E DEI RINFORZANTI SULLE PROPRIETÀ

5.1 Influenza delle lavorazioni sulle proprietà 134
5.1.1. Effetti termici 134
5.1.2. Effetto del flusso 139
5.1.3. Alterazione della struttura molecolare 142

5.2 Polimeri rinforzati 143
5.2.1. Modulo elastico 144
5.2.2. Curve sforzo-deformazione 149
5.2.3. Resistenza all'impatto 151
5.2.4. Temperatura di deflessione 152
5.2.5. Espansione termica 153

5.3 Bibliografia 153

6 FLUIDI POLIMERICI

6.1 Movimento dei liquidi 156
6.1.1 Liquidi pseudoplastici 159
6.1.2 Liquidi dilatanti 163
6.1.3 Liquidi plastici 163

6.2 Reologia dei liquidi polimerici 164
6.2.1 Viscosità e peso molecolare 166
6.2.2 Viscosità e temperatura 168
6.2.3 Viscosità e pressione 168
6.2.4 Liquidi polimerici con solidi in sospensione 169
6.2.5 Flusso di liquidi polimerici in condotti cilindrici 171

6.3 Misura della viscosità dei fluidi polimerici 173
6.3.1 Reometria capillare 173
6.3.2 Reometro cono-piatto 176
6.3.3 Curve reologiche 176

6.4 Viscoelasticità dei liquidi polimerici 178

6.5 Bibliografia 181

7 POLIMERI IN SOLUZIONE

7.1 Solubilità dei polimeri 184
7.1.1 Relazione tra solubilità e *CED* 185
7.1.2 Solubilità dei polimeri e parametro di solubilità 188

7.2 Viscosità delle soluzioni polimeriche 190

7.3 Determinazione del peso molecolare di polimeri in soluzione 192
7.3.1 Peso molecolare medio viscosimetrico 192
7.3.2 Peso molecolare medio numerico 196
7.3.3 Peso molecolare medio ponderale 199

7.4 Bibliografia 203

8 MATERIALI POLIMERICI E AMBIENTE

8.1 Materiali polimerici e rifiuti 206

8.2 Degradazione delle materie plastiche 208
8.2.1 Calore 212
8.2.2 Azioni meccaniche 213
8.2.3 Ossigeno e radiazioni ambientali 213
8.2.4 Contatto con liquidi 216

8.3 Riciclo dei polimeri di massa 217
8.3.1 Polietilene 218
8.3.2 Polipropilene 219
8.3.3 Polistirene 219
8.3.4 Polivinilcloruro 220
8.3.5 Considerazioni sul riciclo dei materiali polimerici 220

8.4 Bibliografia 221

a APPENDICI

1 Determinazione del volume specifico dei materiali polimerici 223

2 Viscosità mediante reometria a cilindri coassiali 227

3 Viscosità mediante reometria a capillare 230

4 Dissipazione di energia nella deformazione di un polimero 233

5 Analisi di deformazione, scorrimento e rilassamento delle materie plastiche mediante modelli viscoelastici 234

Prefazione

Questo volume è un testo tecnico-scientifico di carattere introduttivo indirizzato a lettori - studenti e operatori del settore - interessati a produzione, trasformazione o applicazione dei materiali polimerici che vogliano conoscere gli aspetti chimici e fisici che stanno alla base delle proprietà dei polimeri di origine industriale.

Un titolo in grado di rispecchiare i contenuti del testo in modo sufficientemente divulgativo sarebbe potuto essere semplicemente e solamente "Materie Plastiche", con chiaro riferimento a quei materiali che, seppure profondamente diversi per composizione e proprietà, nel loro insieme sono individuati nel linguaggio comune con il nome di "plastica".

Le materie plastiche sono infatti accomunate dall'avere una costituzione chimica di natura organica e macromolecolare, cioè formata da molecole di grandi dimensioni, macromolecole o polimeri, e sono lavorabili mediante stampaggio. Una definizione tecnica appropriata potrebbe essere quella di "materiali di natura polimerica trasformabili in manufatto per deformazione a caldo".

Nel senso comune non sono considerati "di plastica", pur essendo costituiti da macromolecole, le gomme, i rivestimenti e i prodotti vernicianti, le fibre e i tessuti sintetici, in quanto i corrispondenti manufatti hanno aspetto e applicazioni molto particolari nettamente distinguibili dai prodotti ottenuti per semplice stampaggio. Anche sotto il profilo tecnologico si escludono questi manufatti dal settore delle materie plastiche in quanto ottenuti attraverso tecnologie di trasformazione specifiche di particolari comparti industriali. Inoltre al termine plastica, come materiale, è associato un aspetto di carattere negativo, quello di essere un materiale di basso costo ma inaffidabile e di scarso pregio. Questa associazione è nata, ed è purtroppo rimasta, dal tempo in cui i polimeri e le tecnologie utilizzate per la loro trasformazione non erano ancora ben conosciuti ed effettivamente i prodotti in materiale plastico denunciavano vistose carenze sia dal punto di vista estetico che funzionale.

Oggi l'idea che alle materie plastiche siano associate prestazioni scadenti è completamente fuorviante e non più rispondente all'importanza che questi materiali hanno acquisito nel settore economico e ancor più in quello tecnologico dove spesso ricoprono un ruolo che non é sostituibile da altri materiali. Se negli anni '60 i polimeri industriali rappresentavano solo una piccola frazione del consumo annuo di materiali, negli anni '80 già superavano i materiali metallici in termini di volumi consumati. A fine secolo la produzione mondiale annua di materiali polimerici ha superato i 150 milioni di tonnellate, di cui più dell'80% costituito da polimeri termoplastici cioè da materiale considerabile come " plastica" .

I polimeri pervadono ogni aspetto della vita civile in qualunque paese, industrializzato e non, dalla conservazione degli alimenti (imballaggio alimentare) agli indumenti (tessuti di fibre sintetiche), dai trasporti terrestri e aerei (tecnopolimeri e compositi strutturali a matrice polimerica) alle attrezzature per ufficio (computer, stampanti, arredi), dalla salute (strumenti diagnostici e medicali, protesi artificiali) alla cultura (componenti per audio e video riproduzione) e al tempo libero (attrezzature sportive) e così via. È facilmente prevedibile che in futuro le applicazioni dei polimeri, sia come prodotti di massa a basso costo che come prodotti ad alte prestazioni, continueranno ad espandersi a spese di materiali più tradizionali come vetro, metalli, ceramici e legno. Dal momento che il testo intende trattare i componenti principali di materiali che, pur concepiti per applicazioni in settori merceologici nettamente differenziati, sono però descrivibili da principi unificanti, il sottotitolo "Struttura, proprietà e applicazioni dei materiali polimerici industriali" è parso, seppure poco conciso, sicuramente più pertinente all'obiettivo che il testo stesso si prefigge. Lo scopo è infatti fornire, attraverso una trattazione scientifica che non trascuri gli aspetti pratici, una conoscenza di base sufficiente a comprendere le relazioni esistenti tra la struttura dei polimeri, che costituiscono materie plastiche, gomme,

fibre e tessuti, e le proprietà possedute dal materiale che ne condizionano le modalità di trasformazione e le potenziali applicazioni. I materiali polimerici hanno infatti caratteristiche peculiari che possono, e devono, indurre a una certa cautela nel loro impiego per la realizzazione di progetti ingegneristici, come ad esempio: una significativa variazione delle proprietà al cambiare della temperatura, una elevata fragilità a bassa temperatura, un comportamento liquido non-Newtoniano allo stato fluido e inoltre proprietà meccaniche che cambiano nel tempo e che sono proprie sia di un liquido viscoso che di un solido elastico.

Ho scritto questo testo di introduzione ai materiali polimerici con la convinzione che la diffusione della conoscenza su questi materiali sia decisamente importante nella prospettiva dello sviluppo della produzione industriale del nostro Paese, confidando che possa essere utile per soddisfare le necessità professionali di un allievo ingegnere anche in ragione del fatto che non sono molti i libri su tale argomento in lingua italiana che non siano stati concepiti specificatamente per studenti di chimica o di scienza dei materiali. Nelle mie intenzioni questo vorrebbe essere un testo che, oltre a fornire una conoscenza di base dei materiali che rappresentano uno dei settori di successo della produzione industriale del ventesimo secolo, possa anche essere di ausilio nella soluzione di problemi che nascono nel corso della trasformazione delle materie plastiche e che permetta di comprenderne la potenzialità di impiego.

Nei primi due capitoli vengono fornite le conoscenze di chimica macromolecolare indispensabili per familiarizzare con le strutture, i nomi, le classificazioni e l'origine industriale dei polimeri. Viene fornita una panoramica sui settori dove essi trovano le principali applicazioni come materiali solidi e liquidi e viene fatta una rassegna sui sistemi di produzione e sulle proprietà dei singoli polimeri di origine industriale. Le caratteristiche chimiche essenziali di un polimero, il suo peso molecolare medio e la distribuzione dei pesi molecolari, sono approfondite nel Capitolo 7, dove vengono anche dettagliati i sistemi impiegati per effettuare queste caratterizzazioni su campioni reali di polimero.

Nel Capitolo 3 viene analizzata la struttura fisica dei solidi polimerici e vengono fornite le metodologie per la misura della loro costituzione morfologica.

Nel Capitolo 4 sono prese in considerazione le proprietà meccaniche dei solidi polimerici con illustrazione dei sistemi con cui si può misurare il loro comportamento sia elastico che viscoso. Nel Capitolo5 viene analizzata l'influenza che le operazioni di trasformazione a caldo e gli agenti di rinforzo hanno su queste proprietà.

Il Capitolo 6 è devoluto al comportamento dei polimeri quando sono allo stato liquido, stato nel quale sono trasformati in manufatti mediante stampaggio.

Nel Capitolo 8 sono forniti dettagli sulle problematiche ambientali di questi materiali e sono presentati alcuni esempi di riciclo di manufatti alla fine del loro ciclo di utilizzo.

Lo scrivente ha cercato di mantenere il necessario rigore scientifico nell'approfondimento degli argomenti senza perdere di vista gli aspetti pratici che devono completare il bagaglio conoscitivo dell'allievo ingegnere. Questo rende il volume idoneo ad essere utilizzato come libro di testo per allievi che vogliono essere introdotti nel mondo delle materie plastiche, sia che seguano percorsi formativi di specializzazione sulle materie plastiche di Istituti tecnici o che frequentino corsi universitari nel settore dei materiali nelle Facoltà di Ingegneria o Architettura.

Il testo si avvale di schemi, grafici ed esercizi numerici che ne facilitano la comprensione ed esemplificano l'applicazione pratica degli argomenti trattati ed è stato realizzato grazie all'esperienza più che decennale in corsi sui processi di produzione e sulle proprietà dei materiali polimerici da me tenuti presso la Facoltà di Ingegneria del Politecnico di Torino.

Gli studenti di ingegneria chimica e di ingegneria dei materiali che hanno seguito tali corsi hanno fornito un fondamentale supporto alla stesura di questo testo e con la loro attività professionale sono stati un ottimo banco di prova per testare la validità formativa di questo scritto. A loro va il mio più vivo ringraziamento.

Giuseppe Gozzelino

1 Capitolo

MATERIALI POLIMERICI

Con *materiale polimerico* si intende una sostanza costituita da molecole organiche di grandi dimensioni, cioè da *macromolecole* o *polimeri*, miscelate eventualmente ad altri componenti, disciolti o dispersi, ma nella quale le macromolecole costituiscono la fase continua Nel linguaggio comune il materiale polimerico prende il nome di *materia plastica* o più semplicemente di *plastica*.

Si tratta di materiali di fondamentale e crescente importanza nella produzione industriale di beni di consumo e il loro impiego è spesso sostitutivo dell'impiego di materiali di natura metallica o ceramica. Le proprietà dei materiali polimerici li possono rendere competitivi con i materiali più tradizionali sia in termini di prestazioni che di costo.

Il vantaggio che deriva dal loro impiego è legato alla semplicità della trasformazione in un manufatto, alla varietà di proprietà applicative che i materiali polimerici possono avere e alla possibilità di ottenere un manufatto con proprietà mirate all'applicazione definendo in modo opportuno la composizione del materiale.

La versatilità nella produzione di manufatti risulta unica: nel caso dei polimeri si può letteralmente parlare di una loro progettazione chimica per renderli idonei all'applicazione prevista. Anche la resistenza termica, che rappresenta l'aspetto debole intrinseco