1 Additivi e riempitivi

La grande variabilità delle proprietà disponibili nei polimeri può essere ampliata aggiungendo 2 categorie di sostanze.

Quelle che entrano a far parte della molecola sono chiamati additivi, quelli che danno luogo a una seconda fase ben definita sono detti riempitivi.

L'intima miscelazione di additivi e riempitivi è un aspetto critico del processo.

2 Additivi

Hanno la funzione di cambiare le proprietà.

 Gli antiossidanti agiscono anche come stabilizzatori al calore e ai raggi UV.
Nel PVC e in altri polimeri contenenti cloro debbono essere aggiunti stabilizzatori specifici perché la liberazione di HCl dà luogo a una reazione a catena distruttiva.

3 2. I ritardanti alla fiamma sono importanti perché tutti i polimeri a base di carbonio supportano la combustione.

L'obiettivo può essere aumentare la temperatura alla quale viene supportata la fiamma, rallentare la velocità di propagazione della fiamma, generare un'atmosfera che non supporti la fiamma, eliminare o ridurre le emissioni di fumi nocivi.

È disponibile una varietà di test per valutare l'infiammabilità dei polimeri; codici e regolamenti sono stati progressivamente resi più restrittivi.

4 Le plastiche non possono mai essere ininfiammabili come i ceramici e la maggior parte dei metalli, ma il loro comportamento può essere molto variabile.

Alcune plastiche (p. es. quelle contenenti cloro) sono più resistenti alle fiamme ma possono rilasciare fumi tossici.

I polimeri con gruppi laterali a più bassa resistenza meccanica non supportano la fiamma ma vengono ridotti a un solido carbonizzato.

In altri polimeri la rottura dei legami primari provoca la formazione di composti liquidi o gassosi a minore peso molecolare che prendono fuoco.

5 3. i plasticizzatori rendono flessibile un termoplastico altrimenti rigido.

Dalla plasticizzazione di nitrocellulosa e canfora si ricava la celluloide, la prima plastica stampabile.

Attualmente la principale applicazione è il PVC.

Normalmente un plasticizzatore è un fluido con peso molecolare superiore a 300, le cui molecole vengono disperse tra le molecole del polimero, allentando la struttura, diminuendo $T_{\rm q}$ e consentendo maggiore flessibilità.

6 4. i solventi sono sostanze organiche con piccola lunghezza di catena.

Le loro molecole entrano tra quelle del polimero, rompendo i legami secondari, perciò si cerca di evitarne il contatto in servizio.

I polimeri vengono scelti per la capacità di resistere a specifici solventi. I legami secondari prevengono la liquefazione, al più, le molecole di solvente provocano rigonfiamenti.

7 I polimeri fortemente interconnessi sono resistenti a molti solventi. Questi possono essere utili in produzione consentendo lavorazioni allo stato fluido; in seguito vengono rimossi per evaporazione.

Alcuni solventi, come il cloruro di metilene, attaccano i polimeri amorfi termoplastici come il polistirene, il PMMA, il policarbonato e l'ABS, perciò vengono usati nelle giunzioni. I polimeri cristallini, come il PP e il PTFE, sono molto più resistenti.

8 5. molte plastiche colate o stampate sono trasparenti, come il PMMA e i policarbonati (PC), altre sono traslucidi (PE, PP), altre sono opache o possono avere un colore naturale. I coloranti organici (solubili nei solventi) e i pigmenti organici e inorganici (sostanze organiche finemente suddivise, come gli ossidi) vengono aggiunte per impartire il colore desiderato.

Per esempio, il biossido di titanio è un eccellente pigmento bianco; gli ossidi di ferro danno il giallo, il marrone o il rosso; il carbone nero non è solo un pigmento ma anche un assorbitore di raggi UV.

Il carbonato di calcio finemente suddiviso diluisce i colori ed è usato in grande quantità come riempitivo di basso costo.

9 6. lubrificanti e promotori del flusso sono aggiunti soprattutto a PVC, PS e ABS per facilitare il flusso negli stampi.

Distaccanti possono essere aggiunti al polimero o alla superficie della matrice.

10 Riempitivi

I riempitivi possono essere aggiunti per migliorare le proprietà meccaniche, in tal caso sono chiamati agenti rinforzanti.

Altre volte lo scopo principale è la riduzione del costo del materiale, ridurre i coefficienti di ritiro e di espansione termica, aumentare la conducibilità elettrica o termica, facilitare il processo produttivo.

Poiché molti sono strutturalmente o chimicamente diversi in modo rilevante dal polimero di base, il loro effetto dovrebbe essere studiato facendo riferimento alle proprietà delle strutture bifasiche.

11 1. I riempitivi che non vengono bagnati e danno luogo a un'interfaccia debole agiscono come innalzatori di tensione, riducendo la resistenza e la tenacità del polimero (casi 4 e 5).

- 2. l'efficacia dei riempitivi bagnati dal polimero dipende dalla loro forma, dimensione e distribuzione.
- a. se sono circa equiassici e grandi semplicemente aumentano la massa, con poco effetto sulle proprietà (caso 3a).

Se sono finemente distribuiti viene ridotta la lunghezza di legame tra particelle, aumentando la rigidezza della struttura (caso 3b).

I riempitivi particolati includono particelle minerali (tra 0.5 e 30 micron) come $CaCO_3$, argilla, talco, quarzo, diatomee (fossili silicei di alghe); ossidi metallici, come Al_2O_3 , polveri metalliche, carbone, riempitivi organici naturali + grandi (70-500 micron), riempitivi naturali organici come farina di legno e polimeri sintetici.

12 b. Si ottiene un effetto maggiore quando il riempitivo è a forma di lamelle, perché i corti legami sviluppati su una grande superficie (caso 2d) sono più forti; un tipico esempio è la mica.

Durante il processamento, le lamelle spesso si allineano e la struttura acquisisce proprietà direzionali.

c. L'effetto di rafforzamento massimo è ottenuto quando la fase secondaria è una fibra forte, con modulo elastico elevato e con un rapporto "lunghezza/diametro di almeno 50" La resistenza della plastica aumenta in trazione perché le tensioni vengono trasferite, attraverso il legame di interfaccia, alla fibra.

La resistenza aumenta anche in compressione perché il cedimento della fibra è impedito dal polimero circostante.