

Prodotti Polimerici Industriali

Docenti

Loris Giorgini (Modulo 1), Elisabetta Salatelli (Modulo 2),
Massimiliano Lanzi (Modulo 3)

Appunti di lezione

Redattore

Alessandro Suprani

alessandro.suprani@studio.unibo.it

Laurea Magistrale in Chimica Industriale
Anno Accademico 2024/2025

Parte I

Modulo 1

1 Elastomeri termoplastici

I TPE (ThermoPlastic Elastomers) sono polimeri che possiedono caratteristiche meccaniche intermedie tra le gomme e la plastica. Le reticolazioni presenti nelle gomme termoplastiche sono date da vincoli di tipo fisico che fungono da tale a Tamb e vengono inibiti all'aumentare della temperatura, permettendo alle macromolecole di scorrere tra loro e comportarsi come un materiale termoplastico fluido. Questo tipo di polimeri è ampiamente utilizzato in industria in quanto è possibile scaldare e successivamente modellare per ottenere al prodotto la forma desiderata. Le gomme termoplastiche possiedono una buona flessibilità e ampia gamma di morbidezza, buona elasticità e resistenza alla fatica, una limitata resistenza alla temperatura, facile colorabilità, possibilità di riciclaggio, bassi costi di trasformazione e ridotti tempi di processo ampiamente inferiori alle gomme vulcanizzate, che richiedono diversi passaggi con diversi tipi di scarto che non sono riciclabili, in quanto è possibile riscaldare il materiale e dargli la forma desiderata, ottenendo il prodotto finale e scarti riciclabili. Per loro stessa natura, gli elastomeri termoplastici non resistono bene alla temperatura, diminuendo quindi il loro range di utilizzo. La durezza dei TPE infatti diminuisce all'aumentare della temperatura, a differenza delle gomme vulcanizzate che invece rimane invariata.

Tabella 1: Tabella riassuntiva delle differenze tra gomme vulcanizzate e termoplastiche

Gomme Vulcanizzate	Gomme Termoplastiche
Morbide e flessibili	Flessibili e morbidezza dipendente dai copolimeri
Eccellente elasticità, res alla fatica e alte T	Buona elasticità e resistenza alla fatica, ridotta res T
Lunghi tempi di processo ed elevati costi	Ridotti tempi di processo e costi
Prodotti non riciclabili	Perfettamente riciclabili e saldabili
Ridottissime modifiche estetiche	Facile colorabilità

I TPE sono un gruppo di gomme altamente utilizzate in industria e ne esistono diversi tipi, ognuno con proprietà meccaniche, applicazioni e costi diversi. Si dividono in

- [TPE-S:] a base Stirenica
- [TPE-V:] Vulcanizzati
- [TPE-O:] a base Olefinica
- [TPE-U: a base poliUretanica]
- [TPE-E o COPE:] a base di COPoliEsteri
- [TPE-A o COPA:] a base di COPoliAmidi

1.1 Elastomeri Termoplastici Stirenici a blocchi, TPE-S

Questi copolimeri a blocchi danno luogo ad elastomeri termoplastici composti da una fase rigida stirenica e una fase elastomerica (in genere butadiene). A Tamb il polistirene si trova sotto la Tg e di conseguenza risultano rigidi, mentre il polibutadiene matriciale è morbido in quanto si trova al di sopra della Tg. Se la T sale sopra ai 100°C, superando la Tg del polistirene, il materiale diventa termoplastico. La morfologia del materiale è influenzata dall'immiscibilità tra i due componenti (PS e PB), nonostante il legame covalente tra i blocchi. Questa immiscibilità porta a una separazione di fase, formando topologie specifiche che variano a seconda della percentuale relativa dei componenti. Questi copolimeri a blocchi generano elastomeri termoplastici, caratterizzati da una fase continua elastomerica (con Tg = -90°C) e una fase dispersa rigida di natura plastica (con Tg = 100°C), che origina una reticolazione fisica sotto la Tg.

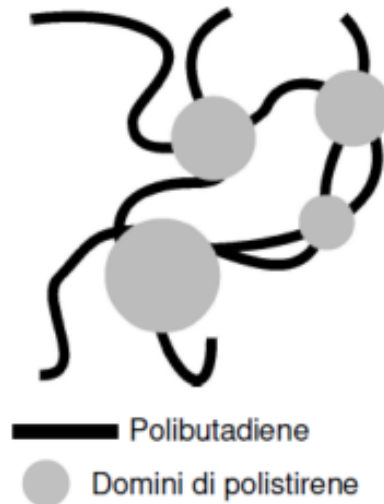


Figura 1: *Esemplificazione di un sistema Polibutadiene-Polistirene (PB-PS)*

A livello di mercato, i TPE-S sono gli elastomeri termoplastici più utilizzati in quanto i più economici. Esistono diversi tipi di TPE-S

- **SBS e SIS (Stirene-Butadiene-Stirene e Stirene-Isoprene-Stirene):**
 - Temperatura massima di esercizio: 50-60°C
 - Resistenza all'abrasione e alto coefficiente di frizione
 - Facili da colorare e riciclare, economici, facilmente trasformabili
 - Sensibilità ai raggi UV e ozono (necessità di additivi)
 - Usati per la suola delle scarpe, tappetini, supporto per le doghe, parte esterna della ruote per le sedie e la parte ruvida dei manici
- **SEBS e SEPS (Stirene-(Etilene-Butilene)-Stirene e Stirene-(Etilene-Propilene)-Stirene):**
 - Temperatura massima di esercizio: -50 a oltre 100°C
 - Resistenti ad ozono, raggi UV, agenti atmosferici, acidi, basi, detergenti, solventi polari, soluzioni acquose
 - Facilmente colorabili e riciclabili
 - Usati per tappi sintetici sostitutivi al sughero, parte ruvida dei rasoi e degli spazzolini, pinne per nuotare, guarnizioni per finestre.

1.2 Elastomeri Termoplastici a base Olefinica, TPE-O

Sono composti da due fasi, una plastica (polipropilene PP) e una gommosa (Etilene-Propilene EPM o EPDM se addizionati ad un terzo diene. Sono le olefine più economiche). Il PP viene polverizzato e inserito nella matrice di EPM. Le due fasi sono libere di muoversi tra loro quando si trovano allo stato fuso

- Ottima flessibilità a freddo (può raggiungere anche i -60°C)
- Facilmente processabile e riciclabile
- Resiste all'ozono e UV (senza doppi legami), ai solventi polari e alle soluzioni acquose
- Poco resistente ad alta T
- Usati per tubi e componentistica per auto (paraurti, pannelli, guarnizioni)

1.3 Elastomeri Termoplastici Vulcanizzati, TPE-V

Sono composti da due fasi, una plastica (Polipropilene PP) e dei microdomini di gomma vulcanizzata (EPDM vulcanizzato oppure gomma nitrilica NBR). La gomma viene frantumata e inserita nella matrice polipropilenica. La reticolazione avviene attraverso lo zolfo e i perossidi contenuti nelle catene.

- Buone Proprietà meccaniche, con un ottimo ritorno elastico
- Ottima resistenza all'UV e ozono
- Inerte ad acidi, basi, soluzioni acquose, detergenti
- Usati in campo dell'edilizia(per tubi di scarico), elettrotecnico (guaine dei cavi), per rivestire il tubo della benzina e condotti d'aria.

1.4 Elastomeri Termoplastici Poliuretani, TPE-U

I poliuretani sono composti da un diisocianato e un diolo. Questi formano la fase plastica del polimero mentre la fase gommosa è composta da un macroglicole(Polietilenglicole PEG, Polipropilenglicole PPG, Politetrametilenetereglicole PTMEG). Dipendentemente dalla natura del glicole si hanno polimeri diversi:

- **Il macroglicole è un Poliestere:**
 - Ottime proprietà meccaniche
 - Ottima resistenza agli oli
 - Limitata resistenza all'idrolisi
 - Sensibilità ai raggi UV e ozono (necessità di additivi)
- **Il macroglicole è un Polietere:**
 - Proprietà meccaniche inferiori agli esteri
 - Resistenza minore agli oli rispetto agli esteri
 - Essendo un etere, migliore resistenza all'idrolisi

A livello di mercato, i TPE-U sono utili per applicazioni specifiche in quanto rappresentano un costo maggiore a fronte di migliori prestazioni, e sono impiegati per:

- Suole sportive, scarponi da sci
- Guaine, tubi e protezioni per gli stessi,
- Cinghie di trasmissione per auto
- Guarnizioni idrauliche

1.5 Elastomeri Termoplastici Poliestere, TPE-E o COPE

A livello strutturale sono identici ai TPE-U ma viene sostituito il poliuretano con un poliestere. I domini plastici sono composti da poliestere (Polibutilene tereftalato, PBT) mentre quelli gommosi da glicole polieterico. Dimostrano

- Buona resistenza alla temperatura (fino a 150°C, i nuovi arrivano anche a 180°C)
- Eccellente resistenza alla fatica e abrasione
- Eccellente resistenza agli oli, fluidi idraulici e solventi

Vengono impiegati per

- Airbag
- Supporto doghe del letto
- Ganci per scarponi da sci

1.6 Elastomeri Termoplastici Ammidi, TPE-A o COPA

Analogo del COPE ma più rigidi, ma al posto del poliestere c'è una poliamide (Il Polyether block amide PEBA, marchio registrato Arkema e Evonik). La poliamide è la parte plastica mentre il polietere quella gommosa. Presentano

- Ottima resistenza alla temperatura e all'invecchiamento
- Buona flessibilità, elasticità, resistenza all'abrasione, all'olio e agli urti (a bassa T)

Nonostante sia igroscopico, è ampiamente utilizzato in diverse applicazioni specifiche:

- Articoli sportivi professionistici (scarponi da sci, suole di scarpe)
- Settore medico (sonde endovenose)
- Tubi idraulici e pneumatici
- Rivestimento supporto della lavastoviglie

1.7 Mercato

Il mercato delle TPE è già molto ampio, attestandosi ad un consumo mondiale di circa 6,5 milioni di tonnellate l'anno, statistica destinata ad aumentare grazie alla possibilità di riciclare questi elastomeri.

Type/TPE	SBC	TPO	TPV	TPU	COPE	COPA
Prezzi in euro	1-5	1.5-2.5	2.5-4	3-6	6	6

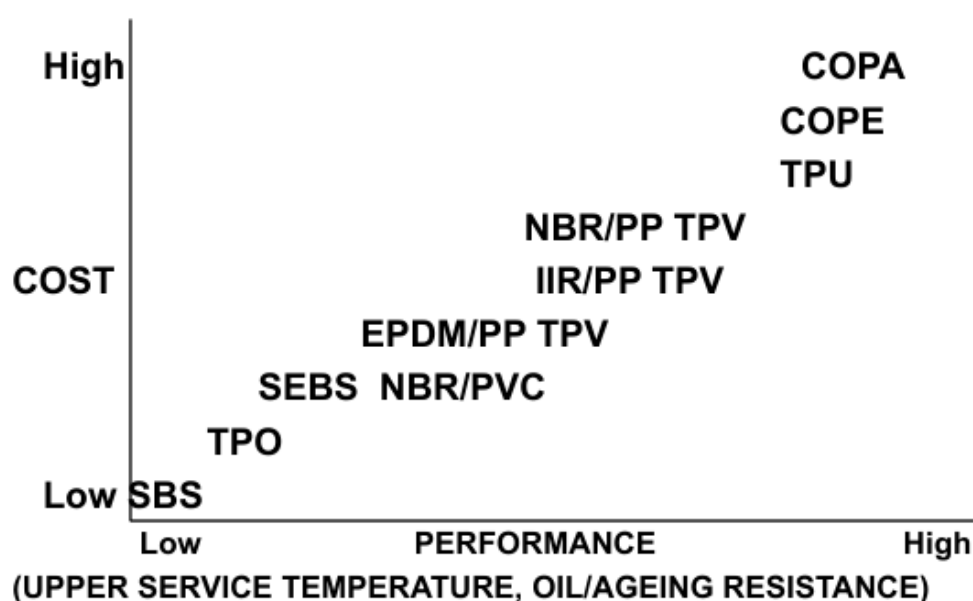


Figura 2: Diagramma costo/prestazioni (calcolate in temperatura massima di servizio e resistenza agli oli e invecchiamento) dei TPE. **NOTA** in industria comanda il prezzo di conseguenza i TPE più comuni sono quelli a costo più basso

1.7.1 principali fibre tessili utilizzate industrialmente

per fibre si intende principalmente le fibre tessili, divise in fibre naturali (animali vegetali, minerali) e tecnofibre (artificiali, sintetiche). il 10 per cento dei polimeri finiscono nel settore tessile quindi sono importanti. le fibre naturali animali sono lana e seta che contengono proteine fibrose derivanti dalla policondensazione di amminoacidi. la lana contiene tanta cisteina che ha un tiolo che permette di essere calda e soffice ma quando viene bruciata forma disolfuri, che reticola la lana che comporta la contrazione e aumenta la rigidità (possibile ritornare indietro con degli iniziatori radicalici attivati a caldo) le fibre vegetali provengono principalmente da cellulosa, il più comune è il cotone le fibre artificiali sono l'acetato

di cellulosa(rayon) fibre sintetiche (polietilene, polipropilene, nylon etc) pp: costa poco,fibroso, fila bene (buono per mass production) fibre di poliacrilonitrile, resistente ai solventi, sostituto sintetico della lana, usato per ottenere fibre di carbonio le fibre sintetiche si fondono e si fanno passare in una filiera, lo tiro verso il basso per orientarlo. si raffredda velocemente buttando il polimero in acqua, poi viene essiccato (processo della filatura ad umido) se il polimero non può essere fuso(Acrilonitrile, acetato di cellulosa, kevlar) si fa la filatura da soluzione (così abbasso la viscosità) ma costa un sacco perchè la gestione impaintistica del solvente è complicata e molto costosa. poliuretani sono elastici. il cotone è piatto, colorato con coloranti organici in solvente poliesteri: polietilene tereftalato(polimero semicristallino) costa poco e buone proprietà meccaniche. entrambe le vie del PET vanno bene, dipende dal brevetto usato in impianto

1.8 stampe

per film più spessi si utilizza la calandratura cioè un sistema di rulli riscaldati che portano avanti il pezzo e diminuiscono lo spessore del pezzo. si può usare anche la spalmatura: il rotolo viene srotolato viene porato avanti su un nastro, lo faccio diventare fuso o riscaldo se soluzione, il supporto viene impregnato e gli si dà lo spessore desiderato grazie all'alacra, poi si passa al forno dove si reticola o il solvente evapora. processi discontinui: processo di stampaggio ad iniezione. si inietta il polimero in uno stampo, si aspetta che si raffreddi, si eietta il prodotto e si ricomincia. è un processo discontinuo perchè devo attendere che il polimero si raffreddi. devo sempre avere un riscaldamento (nel caso della vite è il movimento in avanti) in modo tale che il polimero sia infusibile. per i termoindurenti si inietta in uno stampo caldo si aspetta la reticolazione, si apre lo stampo ed esce l'oggetto. si chiama RIM. altra tecnica di formatura, per oggetti di grosse dimensioni, è la termoformatura. si fa la lastra (con la calandratura per esempio), la riscaldo nuovamente, metto la lastra sopra al pezzo, si fa il vuoto da sotto e il polimero aderisce. facendo così non posso avere angoli a meno o uguale a 90° perchè altrimenti il polimero si taglia. c'è la soffiatura che si dividono in per estrusione e per iniezione estrusione, continuo, costa di meno, meno performante, estrusore che dalla testa di estrusione viene fuori un tubo, scende in uno stampo, lo stampo si chiude, taglia la testa, si soffia e si fa aderire allo stampo (le bottiglie si fanno così) soffiatura ad iniezione, si inietta il polimero caldo, prende la forma dello stampo, si apre lo stampo, sparo aria, prende la forma dello stampo, si fa uscire. così si fanno oggetti di forme particolari. soffiatura per stiramento. si ha uno stampo particolare, si riscalda un po' il polimero, si soffia e poi si stira facendo aderire stampaggio per compressione: goccia dentro lo stampo, si schiaccia il polimero, si fa uscire, si raffredda dopo stampaggio rotazionale: si mette dentro il polimero solido dentro lo stampo, riscaldo e faccio roteare: il polimero si scioglie e aderisce omogeneamente a tutto, poi si raffredda e hai il pezzo. la saldatura di due polimeri consiste nel scaldare vicino al punto di fusione e pressione oppure uso degli adesivi.

2 Rinforzo dei polimeri