

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.

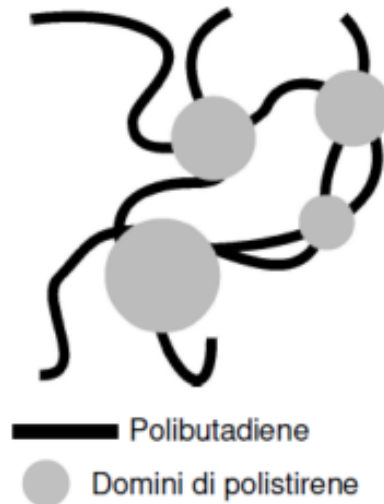


Figura 1: *Esemplificazione di un sistema Polibutadiene-Polistirene (PB-PS)*

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 professionali (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

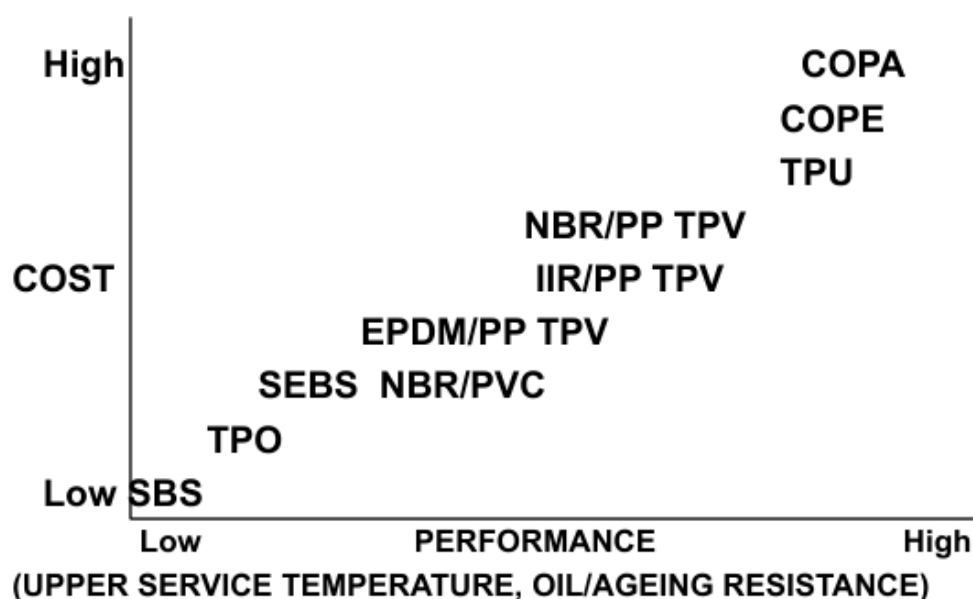


Figura 2: Diagramma costo/prestazioni/calcolate in temperatura massima di servizio e resistenza agli oli e invecchiamento) dei TPE. **NOTA** in industria comanda il prezzo di conseguenza i TPE più comuni sono quelli a costo più basso