

---

# La reticolazione dei sistemi polimerici

**MARIA PAOLA LUDA**

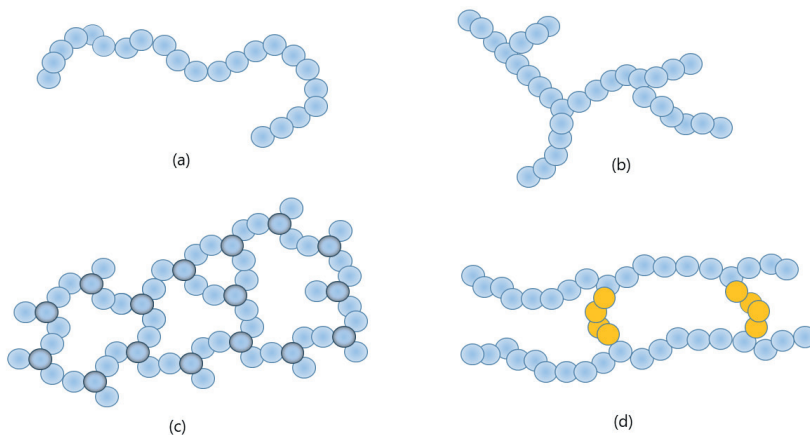
UNIVERSITÀ DI TORINO, DIPARTIMENTO DI CHIMICA

Via P. Giuria 7, 10125-Torino

e-mail: mariapaola.luda@unito.it

## 1 Introduzione

Generalmente i sistemi polimerici vengono suddivisi in base all'“architettura” molecolare in sistemi a catene lineari, a catene ramificate, reticolati e a legami incrociati (**Fig. 1**). Queste diverse architetture generano comportamenti assai differenti: i sistemi lineari o ramificati presentano in genere un comportamento viscoso, termoplastico mentre quelli reticolati o a legami incrociati appartengono alla classe dei termoindurenti (**Fig. 2**) sia pure con caratteristiche diverse.

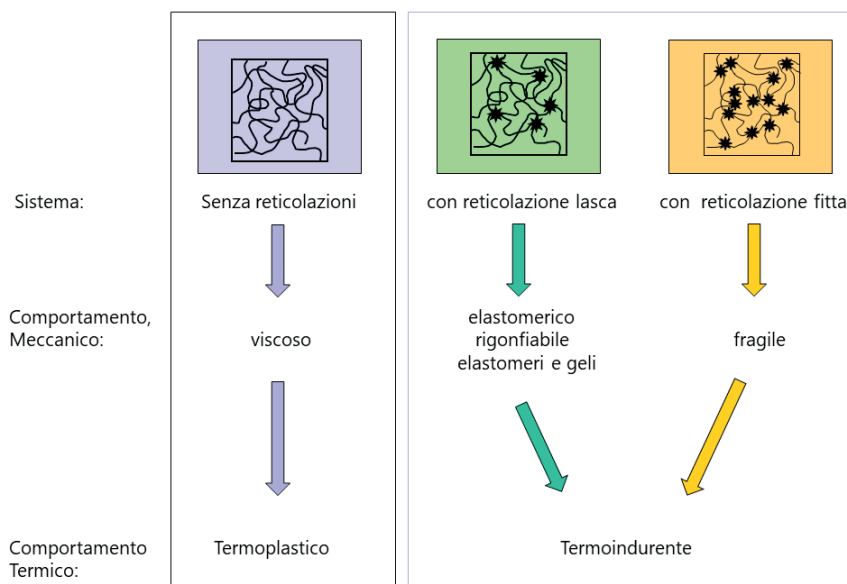


**Fig. 1** - Macromolecola lineare (a), macromolecola ramificata (b), sistema reticolato (c), sistema a legami incrociati (d)

Infatti un sistema reticolato è caratterizzato dalla lunghezza delle catene tra i punti di reticolazione ( $M_c$ ) e dalla densità dei punti di reticolazione nell'intero volume ( $n_{sw}$ ): in genere reticolazioni lasche impartiscono al sistema buone proprietà di deformazione e recupero elastico, al contrario densità di reticolazione elevate e  $M_c$  corte danno origine a rigidità e stabilità dimensionale (**Fig. 2**).

La reticolazione si può sviluppare durante la polimerizzazione stessa, in presenza di monomeri a funzionalità maggiore di due, o può avvenire in un secondo stadio, dopo la sintesi delle catene polimeriche, sfruttando reazioni chimiche e condizioni di trasformazione

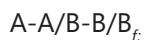
appropriate; in questo caso si parla di sistemi a legami incrociati. Un sistema reticolato è insolubile nei solventi ma può rigonfiare il "solvente" riuscendo a penetrare nel reticolo allargandone le maglie. Inoltre i sistemi reticolati sono infusibili e non sono suscettibili di cambiamenti di forma sotto l'azione della temperatura. Pertanto nella messa in forma di tali sistemi si devono adottare opportuni accorgimenti, in modo che lo sviluppo della struttura reticolata avvenga con il polimero già nella forma desiderata.



**Fig. 2** - Rappresentazione della struttura e comportamento meccanico/termico di sistemi polimerici con diverso grado di reticolazione (\* = reticolazione)

### 1.1 Reticolazione con monomeri plurifunzionali

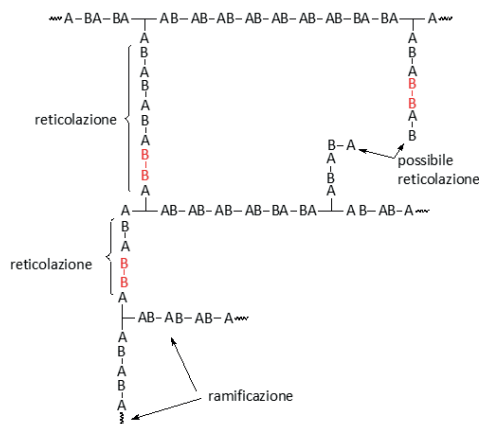
La reticolazione può avvenire in presenza di piccole quantità di monomeri plurifunzionali sia in polimerizzazioni a stadi che in polimerizzazioni a catena di monomeri vinilici. Tuttavia solo alcuni ~~seguenti~~ sistemi possono dare origine ad un reticolo bidimensionale e precisamente i seguenti:



dove A e B sono gruppi funzionali complementari in grado di reagire tra di loro ed  $f$  è la

funzionalità ( $>2$ ) del monomero polifunzionale. Esempi di sistemi del tipo A-A/B<sub>f</sub> sono le resine gliceroftaliche prodotte a partire da glicerina ( $f=3$ ) e acido ftalico o anidride ftalica ( $f=2$ ), i geli ottenuti da idrossietilmetacrilato ( $f=2$ ) ed esteri dimetacrilici ( $f=4$ ), utilizzate per le lenti a contatto soffici o quelli da acrilamide ( $f=2$ ) e metilene(bisacrilamide) ( $f=4$ ) o ancora le resine per scambio ionico da stirene ( $f=2$ ) e divinilbenzene ( $f=4$ ). In tutti i casi la densità di reticolazione e la lunghezza di reticolazione possono essere controllate dalle quantità relative di monomero polifunzionale e monomero/monomeri bifunzionali messi a reagire.

In **Fig. 3** è riportato un esempio per il sistema A-B/A<sub>3</sub>/B-B dove si evidenzia il ruolo del monomero polifunzionale nel creare il punto di reticolazione e dei monomeri B-B e A-B nel dare origine a catene di reticolazione più o meno lunghe; in particolare, solo in presenza di monomero B-B si può avere reticolazione. I sistemi di tipo A<sub>f</sub>/A-B, infatti, non danno origine a sistemi reticolati, bensì a sistemi iper-ramificati in quanto ogni catena può contenere al massimo un punto di ramificazione da cui si dipartono bracci che portano tutti lo stesso tipo di terminale.



**Fig. 3** - Esempio di reticolo per il sistema A-B/A<sub>3</sub>/B-B. Si noti la necessità di avere anche monomero B-B per poter avere reticolazione

## 1.2 Sistemi a legami incrociati

Nei sistemi a legami incrociati in genere il polimero viene prima sintetizzato ed i legami covalenti tra le varie catene vengono introdotti in un secondo stadio tramite addizione di opportune specie reattive. Tali legami incrociati creano una struttura tridimensionale che li rende insolubili. Benché possano essere classificate in questa categoria varie tipologie di resine, le resine epossidiche ad esempio, con il termine di sistemi a legami incrociati si fa riferimento principalmente agli elastomeri vulcanizzati, capaci di dare deformazioni istantanee pronunciate e reversibili. Dal punto di vista molecolare la deformabilità dipende

dalla flessibilità delle catene e la capacità di ricupero dalla presenza di alcuni punti di richiamo distribuiti nel sistema in modo lasco. Gli elastomeri si dividono in termoplastici e termoindurenti in base alla natura dei punti di richiamo. Nei sistemi termoplastici questi sono costituiti da segmenti cristallini o vetrosi stabili fino alla temperatura di fusione o di transizione vetrosa, al di sopra della quale il sistema si deforma in modo plastico; nei sistemi termoindurenti i punti di richiamo sono costituiti da reticolazioni chimiche permanenti tra le catene polimeriche. La vulcanizzazione è il processo con cui, al momento della trasformazione finale, un sistema viscoso costituito da catene polimeriche dotate di opportune flessibilità viene convertito in un sistema reticolato tramite aggiunta di speciali agenti di vulcanizzazione di natura chimica. La vulcanizzazione richiede che sulle catene polimeriche siano presenti gruppi funzionali in grado di reagire, nelle opportune condizioni, con l'agente reticolante che pertanto sarà specifico per quel tipo di catena. La densità di reticolazione è controllata, al solito, dai rapporti quantitativi tra i reagenti.

## 2 Punto di gelo

Durante l'accrescimento di un reticolo tridimensionale, ad un certo punto si verifica bruscamente una transizione del sistema dallo stato liquido allo stato *gel*, caratterizzato dalla perdita di fluidità e dalla formazione, visibile, di una fase insolubile (il *gel*). Questo fenomeno, detto gelazione, comporta evidenti variazioni fisiche del sistema e riveste un'importanza fondamentale nella progettazione dei processi di sintesi e trasformazione dei sistemi termoindurenti, in quanto deve avvenire quando il sistema polimerico è già nella sua forma finale. Il gelo si accresce poi a spese della frazione di polimero non ancora gelificata (fase *sol*) dispersa nella fase *gel*.

La gelazione avviene con meccanismo simile sia nel caso di polimerizzazioni a stadi che a catena, tuttavia nel primo caso l'accrescimento di tutte le catene avviene gradualmente durante la polimerizzazione, mentre nel secondo si è in presenza di molecole ad elevata massa molecolare sin dai primi istanti di polimerizzazione. Ciò ha qualche riflesso sulla velocità con cui la gelazione si manifesta. Il controllo della reticolazione è critica prima e dopo la gelazione. Una reticolazione troppo veloce o troppo lenta può portare a prodotto con scarse o nulle proprietà: se la reticolazione è tardiva, ad esempio, una schiuma può collassare, se è troppo precoce può diminuire le proprietà di adesione di un collante.

Nel caso di materiali termoindurenti la trasformazione ha inizio a partire in genere da un sistema a massa molecolare relativamente bassa (prepolimero, liquido o solido), che viene immesso in uno stampo di forma desiderata e sottoposto a riscaldamento fino ad indurire la reticolazione ed il consolidamento.

Il grado di avanzamento di una reazione al tempo  $t$  ( $p$ ) è definito come la frazione di gruppi funzionali di un certo tipo consumata al tempo  $t$  ed è un parametro misurabile in tempo reale durante la polimerizzazione; al momento della gelazione il grado di avanzamento avrà un valore critico  $p_c$ . Nei sistemi termoindurenti si distinguono tre diversi casi a seconda della relazione del grado di avanzamento attuale della reazione  $p$  e il grado

di avanzamento critico della stessa  $p_c$ :

1. polimero stadio A  $p < p_c$  il sistema è solubile e fusibile
2. polimero stadio B  $p \sim p_c$  il sistema è poco o nulla solubile, parzialmente fusibile
3. polimero stadio C  $p > p_c$  il sistema è insolubile e infusibile

Nella prima fase di sintesi (polimerizzazione) si ottiene un polimero stadio A o stadio B; nella successiva fase di trasformazione, a partire dal polimero stadio A, o più frequentemente stadio B, si ottiene il polimero stadio C (processo di "cura").

Si possono distinguere due diverse tipologie di processi di trasformazione a seconda che la reazione di polimerizzazione (stadio A e B) ed il processo di cura (stadio C) avvengano o no attraverso le stesse reazioni chimiche. Quando le reazioni chimiche per polimerizzazione e cura sono le stesse, la polimerizzazione viene arrestata tramite raffreddamento ad un opportuno valore di  $p \leq p_c$  e la polimerizzazione e la reticolazione vengono completate in un secondo stadio tramite riscaldamento. Il secondo caso si verifica quando il polimero, lineare, contiene alcuni gruppi funzionali inattivi nella fase di polimerizzazione che vengono attivati nella fase di reticolazione tramite opportuni reattivi. Questo secondo caso è preferibile, quando possibile, perché consente un miglior controllo della reazione di reticolazione con possibilità di ottenere materiali con migliori proprietà.

Conoscere il grado di avanzamento della reazione al momento in cui la gelazione ha inizio consente di poter controllare la reticolazione ed evitare che questa avvenga completamente prima che il sistema sia sottoposto alla messa in forma finale. Il grado di avanzamento "critico" della reazione al momento in cui si manifesta la gelazione (punto di gelo,  $p_c$ ) è stato messo in relazione con le variabili del sistema con diversi approcci, meccanicistici e statistici, di cui vengono riportate qui sotto le conclusioni per i sistemi più comuni.

## 2.1 Punto di gelo nelle policondensazioni

### 2.1.1 Sistemi stechiometrici

Per le reazioni di policondensazione, Carothers nel 1936 [1] dimostrò che il fenomeno della gelazione corrispondeva alla formazione di un reticolo infinito, in cui tutte le molecole erano collegate a formare un'unica macroscopica molecola. Egli partì dal concetto di funzionalità media di una miscela di  $i$  monomeri ( $f_{av}$ ).

$$f_{av} = \frac{\text{gruppi funzionali}}{\text{numero di molecole}} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

Dove  $N_i$  è il numero di molecole dell' $i$ -esimo monomero avente funzionalità  $f_i$ .

Se nel sistema i gruppi funzionali complementari A e B sono presenti in quantità

equivalente e  $N_0$  è il numero totale di molecole di monomero, il numero di gruppi funzionali presenti inizialmente sarà  $N_0 f_{av}$ . Poiché per ogni reazione scompaiono due gruppi funzionali, quando il numero di molecole presenti ad un certo punto della polimerizzazione da  $N_0$  scende a  $N$ , il grado di avanzamento  $p$  ed il grado di polimerizzazione medio in numero  $X_n$  saranno rispettivamente:

$$p = \frac{\text{gruppi scomparsi}}{\text{gruppi iniziali}} = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \cdot f_{av}} \quad (2)$$

$$X_n = \frac{\text{numero di monomeri}}{\text{numero di molecole}} = \frac{N_0}{N} \quad (3)$$

da cui discende

$$X_n = \frac{2}{2 - p \cdot f_{av}} \quad p = \frac{2}{f_{av}} - \frac{2}{X_n \cdot f_{av}} \quad (4)$$

$$X_n \rightarrow \infty \quad p = p_c \quad p_c \rightarrow \frac{2}{f_{av}} \quad (5)$$

Si ha formazione del gelo quando il grado di polimerizzazione  $X_n$  tende ad infinito e ciò accade quando il grado di avanzamento della reazione tende ad un valore limite  $p_{gel}$  dato dalla **eq. 5**. Ad esempio per un sistema glicerina/acido ftalico in rapporto molare stechiometrico 2:3  $f_{av}$  vale  $12/5 = 2.4$  (12 funzionalità e 5 molecole) e la gelazione avviene quando il grado di avanzamento è 0.833 ( $2/2.4$ ).

### 2.1.2 Sistemi non stechiometrici

In questo caso bisogna ridefinire la funzionalità media data dall'**eq. 1**, che è valida solamente per sistemi stechiometrici. Nei sistemi non stechiometrici vi è un eccesso di una delle due funzionalità, A o B, che non ha possibilità di reagire. Per una miscela ternaria contenente  $N_A$  moli di monomero  $A_{f_A}$  a funzionalità  $f_A$ ,  $N_C$  moli di monomero  $A_{f_C}$  a funzionalità  $f_C$ ,  $N_B$  moli di monomero  $B_{f_B}$  a funzionalità  $f_B$ , dove i gruppi funzionali A sono in difetto rispetto al monomero B l'**eq. 1** deve essere corretta come segue [2]

$$f_{av} = \frac{\text{gruppi funzionali potenzialmente attivi}}{\text{numero di molecole}} = \frac{2(N_A f_A + N_C f_C)}{N_A + N_B + N_C} \quad (6)$$

Lo sbilanciamento stechiometrico tra gruppi A e gruppi B ( $r, < 1$ ) e la frazione di gruppi

funzionali A appartenenti al monomero polifunzionale ( $\rho$ ) sono dati rispettivamente da

$$r = \frac{\text{numero di gruppi funzionali A}}{\text{numero di gruppi funzionali B}} = \frac{N_A f_A + N_C f_C}{N_B f_B} \quad (7)$$

$$\rho = \frac{N_C f_C}{N_A f_A + N_C f_C} \quad (8)$$

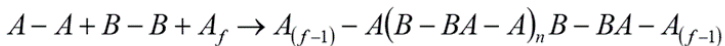
L'eq. 6 può essere riscritta in funzione di  $f_a, f_b, f_c$ , di  $r$  e di  $\rho$

$$f_{av} = \frac{2r \cdot f_A f_B f_C}{f_A f_C + r \cdot \rho \cdot f_A f_B + r(1 - \rho) f_B f_C} \quad (9)$$

Usando questa definizione di  $f_{av}$  il grado di avanzamento al momento della gelazione è ancora calcolabile con l'eq. 5. Ne risulta che la gelazione è tanto più accelerata tanto più  $f_{av}$  è grande; ciò succede quando il rapporto tra i reattivi è vicino alla stechiometricità ( $r \rightarrow 1$ ), quando si è in presenza di monomeri a funzionalità elevata e quando la quantità di reattivo polifunzionale è alta ( $\rho \rightarrow 1$ ).

### 2.1.3 Approccio statistico

Il metodo statistico masso a punto da Flory [3] e successivamente da Stockmaier per calcolare il grado di avanzamento della reazione al punto di gelo si basa sul concetto di "coefficiente critico di ramificazione",  $\alpha_c$ . Esso è definito come la probabilità che almeno un segmento che si diparte da un punto di ramificazione a  $f$  bracci sia collegato ad un altro punto di ramificazione come rappresentato in **Fig. 4**:



**Fig. 4** Esempio di un segmento di macromolecola tra due punti di reticolazione per un sistema A-A/B-B/A<sub>f</sub>

Ciò succede se almeno uno dei bracci residui che si irradiano dal punto di ramificazione incontra nella sua crescita un monomero polifunzionale; la probabilità che ciò avvenga è data da

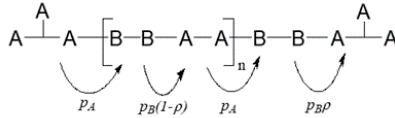
$$\alpha_c = \frac{1}{(f - 1)} \quad (10)$$

Ad esempio nel caso di un sistema in cui il monomero polifunzionale abbia funzionalità 3, il presupposto per la formazione di un *network* infinito è che almeno uno dei due bracci residui che si dipartono dal punto di ramificazione incontri e reagisca con un secondo monomero trifunzionale e tale probabilità è pari a 1/2. Si può esprimere il grado di

avanzamento al raggiungimento di  $\alpha_c$  in funzione del grado di avanzamento rispetto al monomero A ( $p_A$ ) e al monomero B ( $p_B$ ).

Tenendo in conto la frazione di gruppi funzionali A appartenenti al monomero polifunzionale ( $\rho$  come definito in **eq. 8**), la probabilità che un gruppo B abbia reagito con un gruppo A del monomero polifunzionale è  $\rho \cdot p_B$  mentre la probabilità che un gruppo B abbia reagito con un gruppo A del monomero bifunzionale è  $(1-\rho)p_B$ .

La probabilità di formazione di un segmento quale quello rappresentato in **Fig. 5** è data dal prodotto della probabilità delle varie reazioni (**eq. 11**) come indicato nella figura stessa



**Fig. 5** - Segmento di macromolecola tra due punti di reticolazione per un sistema A-A/B-B/A<sub>3</sub> e probabilità delle singole reazioni

$$p_A \cdot [p_B(1 - \rho) \cdot p_A]^n p_B \rho \quad (11)$$

Il coefficiente di ramificazione  $\alpha$  è dato dalla somma di queste probabilità per tutte le possibili lunghezze  $n$  dei segmenti e, introducendo il coefficiente di sbilanciamento stechiometrico  $r$  ( $r=p_B/p_A$ ), si può esprimere  $\alpha$  in funzione del solo  $p_A$  o del solo  $p_B$

$$\alpha = \frac{r(p_A^2)\rho}{1 - r(p_A^2)(1 - \rho)} = \frac{(p_B^2)\rho}{r(p_B^2)(1 - \rho)} \quad (12)$$

Al punto di gelo  $\alpha=\alpha_c$  ed eguagliando le **eq. 10** e **12** si ottiene il grado di avanzamento al punto di gelo  $p_c$  (rispetto al monomero A) in funzione di  $r$ ,  $\rho$  e delle funzionalità dei monomeri.

$$p_c = \frac{1}{\{r[1 + \rho(f - 2)]\}^{1/2}} \quad (13)$$

Questa equazione tuttavia non si applica al caso in cui sia presente monomero monofunzionale, dove si devono applicare equazioni più complesse.

## 2.2 Punto di gelo nelle polimerizzazioni a catena

Per la particolare cinetica delle polimerizzazioni a catena nel sistema di reazione sono presenti molecole ad elevata massa molecolare già nei primissimi istanti di polimerizzazione; ciò ha effetto sul processo di gelazione che in genere si verifica a bassi valori di  $p_c$ .

Statisticamente per raggiungere il punto di gelo deve essere presente in media almeno una reticolazione per catena elementare. La densità di reticolazione  $d_p$  è definita come il



rapporto tra il numero di monomeri polifunzionali (divinilici) che ha reagito due volte e il numero totale di vinili che ha reagito (**eq.14**). Posto  $N_0$  il numero iniziale di gruppi reattivi,  $\rho$  la frazione di gruppi vinilici appartenenti al monomero polifunzionale,  $X_n$  il grado di polimerizzazione medio in numero delle catene che contribuiscono alla formazione del gel (dipende dalle costanti cinetiche del sistema) e  $p$  la frazione di gruppi vinilici che ha reagito, si può scrivere:

$$\begin{aligned} \text{Numero divinili che ha reagito 2 volte} &= (N_0 \rho p) p = N_0 \rho^2 p \\ \text{Numero vinili che ha reagito} &= N_0 p \\ (d_p) &= \frac{\text{Numero divinili reagiti}}{\text{Numero vinili reagiti}} = \frac{N_0 \rho^2 p}{N_0 p} = \rho p \\ (d_p)_c &= \frac{1}{X_n} \end{aligned} \tag{14}$$

$(d_p)_c$  rappresenta la densità di reticolazione a gelazione incipiente. Il grado di avanzamento critico  $p_c$  a gelazione incipiente può essere ricavato uguagliando le due espressioni per la densità di reticolazione e ponendo in **eq.14**  $p=p_c$

$$p_c = \frac{1}{X_n \rho} \tag{15}$$

Dall'**eq. 15** si ricava che per un sistema con  $\rho = 1\%$  e  $X_n = 1000$  la gelazione incomincia al 10% di conversione ( $p_c = 0.1$ ).

In questo modello si assume che la reattività di tutti i gruppi vinilici sia equivalente, ma è questo un requisito essenziale per avere geli uniformi: se la reattività del reticolante fosse troppo bassa rispetto a quella del monomero vinilico esso verrebbe incorporato nel sistema troppo tardivamente o se la sua reattività fosse maggiore, troppo precocemente; in entrambi i casi ciò produrrebbe effetti deleteri sulle proprietà del gelo. L'agente di reticolazione deve essere scelto quindi appositamente con reattività simile a quella del monomero vinilico, ad esempio divinilbenzene per lo stirene, esteri bis-metacrilici per i metacrilati etc.

La reattività dell'agente di reticolazione può diminuire ~~anche~~ se questo è coinvolto in reazioni non efficaci dal punto di vista della reticolazione. Quando il primo gruppo vinilico del monomero polifunzionale ha reagito, il secondo gruppo vinilico ancora attivo e ancorato alla catena tende a reagire con il radicale appena formatosi, dando origine a cicli intramolecolari inattivi ai fini della reticolazione. Per questo motivo si prediligono monomeri polifunzionali con strutture piuttosto rigide in modo da diminuire la probabilità che esso reagisca intramolecolarmente. Alcuni esempi per i monomeri metacrilici sono raffigurati in **Fig. 6**.



**Fig. 6** - Esempio di agenti di reticolazione per monomeri metacrilici

## 2.4 Misura sperimentale del punto di gelo

Poiché al punto di gelo si verifica una forte variazione delle proprietà del sistema, è possibile misurare sperimentalmente il grado di avanzamento critico  $p_c$  monitorando una di queste proprietà. Generalmente si segue la capacità del sistema di far affluire in superficie le bolle di un gas in esso insufflato: al punto di gelo le bolle rimangono intrappolate nel gelo e non riescono ad affiorare.

Nella tab. 1 sono riportati i valori di  $p_c$  per varie polimerizzazioni da acido 1,2,3 propantricarbossilico ( $f=3$ ), glicole dietilenico ( $f=2$ ) e acido adipico o succinico ( $f=2$ ) misurati sperimentalmente [3] o calcolati rispettivamente con le **eq. 5** (Carothers) o **11**.

**Tab. 1** - Valori sperimentali e calcolati del grado di avanzamento critico  $p_c$  per poliesterificazioni con diversa composizione della miscela iniziale

Il valore sperimentale è intermedio tra quello calcolabile con i due diversi approcci, in particolare l'approccio di Carothers sovrastima in punto di gelo, mentre l'approccio statistico lo sottovaluta. La sottovalutazione è dovuta al fatto che nell'approccio statistico non si tiene conto della possibile diversa reattività dei gruppi funzionali (ad esempio -OH primari e secondari) e della possibilità di ciclizzazioni intramolecolari in cui una parte dei gruppi funzionali viene consumata in modo non efficace ai fini della costituzione del reticolo. La sopravvalutazione dell'approccio di Carothers è dovuta al fatto che in esso si considerano come partecipanti al gelo incipiente allo stesso modo tutte le molecole, sia quelle grandi con molte ramificazioni e probabilità elevata di reagire che quelle molto corte che invece, avendo un minor numero di gruppi terminali, vengono in genere incorporate nel gelo tardivamente. Dal punto di vista pratico è preferibile utilizzare il calcolo statistico che permette di fermare la polimerizzazione prima della messa in forma finale a gelazione non ancora avvenuta.

## 2.3 Distribuzione delle masse molecolari nei processi di gelazione

Durante la polimerizzazione di sistemi contenenti monomeri a funzionalità  $> 2$  la polidispersità aumenta con la conversione in modo più pronunciato rispetto ai sistemi lineari e la distribuzione diventa via-via più larga, a parità di conversione, all'aumentare della funzionalità dei reagenti. Infatti, ogni qualvolta un monomero polifunzionale viene

incorporato in una molecola ne aumenta il numero di ramificazioni e di gruppi terminali e di conseguenza la probabilità di reazione.

Per questa aumentata probabilità di reazione le molecole a massa maggiore crescono più velocemente delle altre, aumentando il loro numero di terminali reattivi fino a costituire il gelo; al contrario, le molecole a massa più bassa restano confinate nella fase sol e vengono incorporate nel gelo solo quando la gelazione è già avvenuta.

### **3. Le principali resine termoindurenti**

I sistemi termoindurenti di importanza industriale non sono molto numerosi, tra questi si devono annoverare le resine poliestere nelle loro varie forme, le resine fenoliche, le amino resine, le resine epossidiche, le resine poliuretaniche e silossaniche.

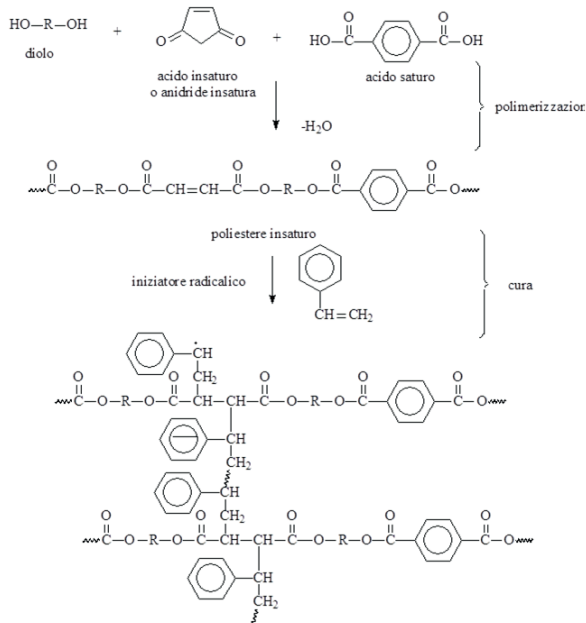
#### **3.1 Resine poliestere**

I principali sistemi termoindurenti di importanza industriale che contengono la funzionalità **estera** sono i poliesteri insaturi, le resine vinilestere e le resine alchiliche.

##### **3.1.1 Poliesteri insaturi [4,5]**

Il prepolimero è costituito da un poliestere sintetizzato a partire da un acido/anidride insaturo (prevalentemente anidride maleica) ed un diolo (etilene o dietilene glicole anche in miscela) a cui spesso viene aggiunto un acido saturo (prevalentemente acido isoftalico o tereftalico) con lo scopo di controllare la densità di reticolazione e di migliorare le proprietà meccaniche del prodotto finito. Il prepolimero, lineare e a basso peso molecolare (qualche migliaio di u.m.a), contiene doppi legami lungo le catene, che in un tempo successivo vengono utilizzati per la reticolazione.

Per convertire il prepolimero poliestere allo stadio C esso viene miscelato con il monomero vinilico, tipicamente lo stirene, in presenza di un iniziatore radicalico e la miscela viene introdotta nello stampo per la reticolazione. La reazione di reticolazione può essere considerata una sorta di copolimerizzazione tra lo stirene ed il poliestere, dove il poliestere gioca il ruolo di monomero polifunzionale (**Fig.6**). La temperatura di reticolazione dipende dal sistema iniziatore, scelto in base ad esigenze tecnologiche: in caso di pezzi di grandi dimensioni la reticolazione deve poter avvenire a T ambiente e si utilizzano quindi iniziatori con bassa temperatura di decomposizione ed opportuni acceleratori.

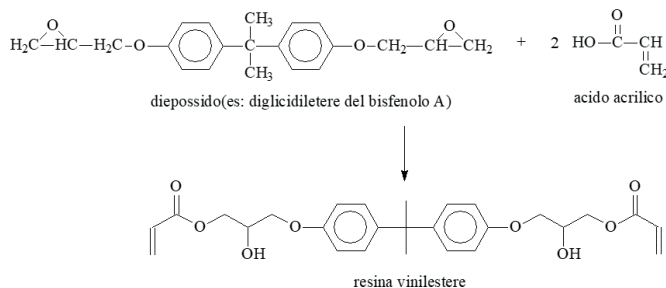


**Fig. - 7.** Reazioni di sintesi e di reticolazione di poliesteri insaturi

I poliesteri insaturi trovano applicazione come matrice in compositi con fibre di vetro ed altri riempitivi a basso costo per applicazioni strutturali, in particolare nelle costruzioni e nei trasporti.

### 3.1.2 Resine vinilestere

Le resine vinilestere sono costituite da un prepolimero epossidico modificato, alle cui estremità sono introdotti doppi legami per la successiva reticolazione. Il prepolimero si ottiene per reazione di un diepossido con un acido carbossilico insaturo, spesso acido acrilico (**Fig. 7**). La reticolazione avviene in un secondo stadio con stirene in modo simile alle resine poliesteri insature. Queste resine combinano le buone proprietà delle resine epossidiche con la versatilità di reticolazione delle resine poliesteri insature.

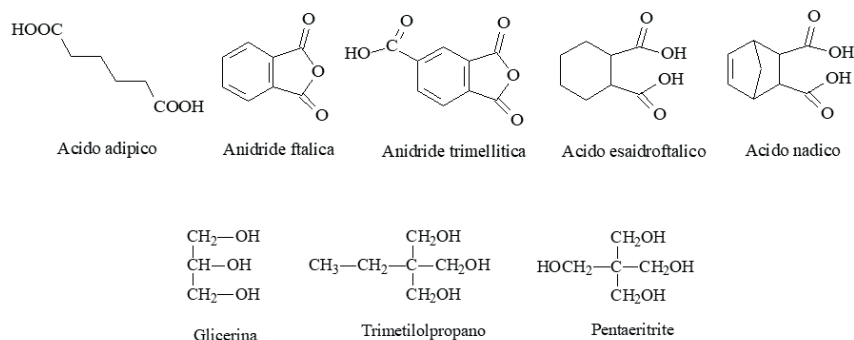


**Fig. 8 -** Formazione del prepolimero nelle resine vinilestere

### 3.1.3 Resine alchidiche

Le resine alchidiche sono poliesteri insaturi con insaturazioni collocate sui terminali di catena. Nello stadio di reticolazione questi doppi legami reagiscono con l'ossigeno atmosferico e formano un reticolo tridimensionale. Trovano impiego essenzialmente nel campo dei ricoprimenti e delle vernici.

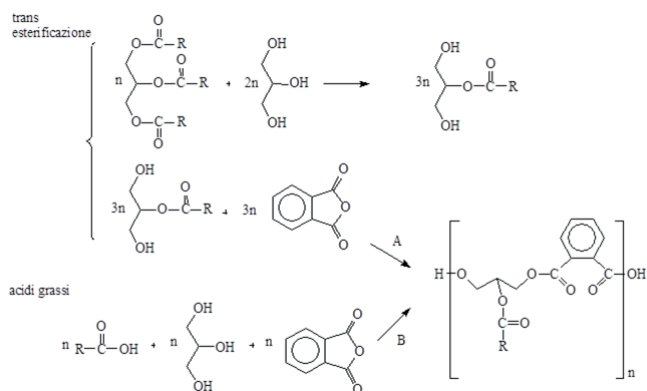
Per la preparazione del prepolimero si parte da un acido o un'anidride bifunzionale, un alcol polifunzionale, principalmente la glicerina e acidi grassi monofunzionali saturi ed insaturi; questi ultimi permettono di introdurre nel sistema i doppi legami necessari per la reticolazione. Alcuni dei monomeri utilizzati sono rappresentati in **Fig. 9**.



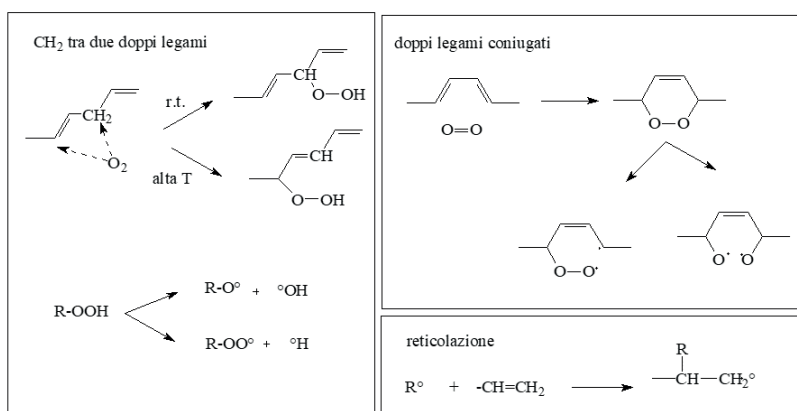
**Fig. 9** - Principali monomeri impiegati per la sintesi delle resine alchidiche

La polimerizzazione può avvenire via transesterificazione a partire da un trigliceride e glicerina (**Fig. 10A**) o per sintesi diretta a partire da acidi grassi e glicerina (**Fig. 10B**).

Il processo di reticolazione, comunemente denominato essiccazione, avviene per azione dell'ossigeno atmosferico. Si svolge in due fasi: la prima coinvolge la formazione di perossidi/idroperossidi su gruppi metilenici isolati o su doppi legami coniugati e la loro decomposizione radicalica, la seconda coinvolge invece la reticolazione per reazione di addizione sui doppi legami residui. La reazione globale è catalizzata da carbossilati di Co o Mn che favoriscono la decomposizione degli idroperossidi. Le principali reazioni sono schematizzate in **Fig. 11**.



**Fig. 10** - Principali processi di polimerizzazione delle resine alchiliche: via trans esterificazione (A) e con processo agli acidi grassi (B)



**Fig. 11** - Principali processi di ossidazione delle resine alchiliche. r.t. = temperatura ambiente.

### 3.2 Resine fenoliche

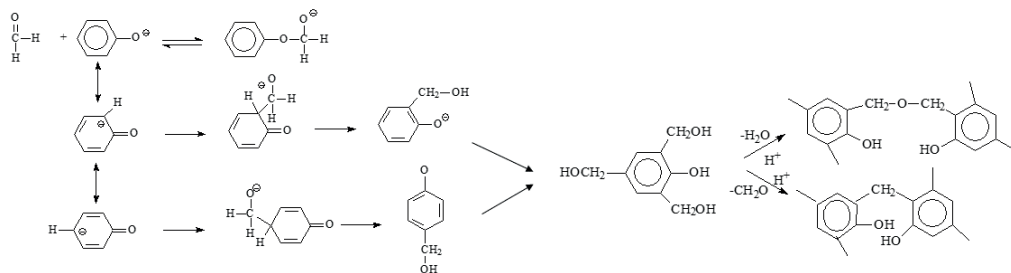
Le resine fenoliche sono il prodotto di condensazione del fenolo con la formaldeide. I prodotti di reazione sono resoli o novolacche a seconda del rapporto fenolo/formaldeide e del pH a cui viene condotta la policondensazione. Successivamente su resoli e novolacche vengono condotte specifiche reazioni di reticolazione.

#### 3.2.1 Resoli

I resoli si ottengono per polimerizzazione di fenolo e formaldeide in ambiente basico

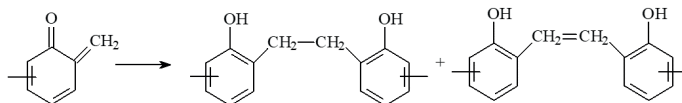
ed in eccesso di formaldeide, (rapporto ottimale 1.2:1). Si tratta di una reazione di addizione nucleofila al carbonile della formaldeide in cui il fenolo agisce come nucleofilo a funzionalità tre, essendo 3 le posizioni attive orto-para dell'anello aromatico (**Fig.12A**). Si usa formaldeide in soluzione acquosa e la reazione di polimerizzazione viene condotta a 80-95 °C per 2-3 ore. Si ottengono miscele di metilolfenoli mono e polinucleari con masse molecolari medie tra 500-5000 u.m.a. che trovano impiego essenzialmente come adesivi in laminati e truciolati ed in schede di circuiti stampati.

I metilolfenoli possono ulteriormente reagire con la formaldeide e formare di- e tri- metilolfenoli. Il grado di sostituzione dei metilolfenoli dipende dalla composizione dell'alimentazione. Il rapporto di sostituzione orto/para dipende anche dal pH e passa da 1.1 a pH 8.7 a 0.38 a pH 13. I metilolfenoli possono condensare e formare ponti eterei o metilenici. Il resolo è quindi una miscela di metilolfenoli a vario grado di sostituzione e metilolfenoli polinucleari (**Fig.12**).



**Fig. 12** - Formazione dei metilolfenoli e formazione di ponti eterei e metilenici nella produzione dei resoli

La reazione di reticolazione avviene in un secondo stadio scaldando a temperature di 130-150 °C dopo aver leggermente acidificato il sistema. Le reazioni sono le stesse di quelle della **Fig. 12** ma le condizioni di temperatura e pH portano in questo caso a una diversa distribuzione dei ponti eterei e metilenici nel sistema reticolato: i ponti metilenici sono favoriti da temperature attorno a 150 °C; a 130 °C aumenta la quantità relativa di ponti eterei. A T>150°C ancora si possono avere reazioni collaterali che portano alla formazione di strutture chinonmetidiche che per polimerizzazione danno luogo a prodotti colorati indesiderati (**Fig 13**).



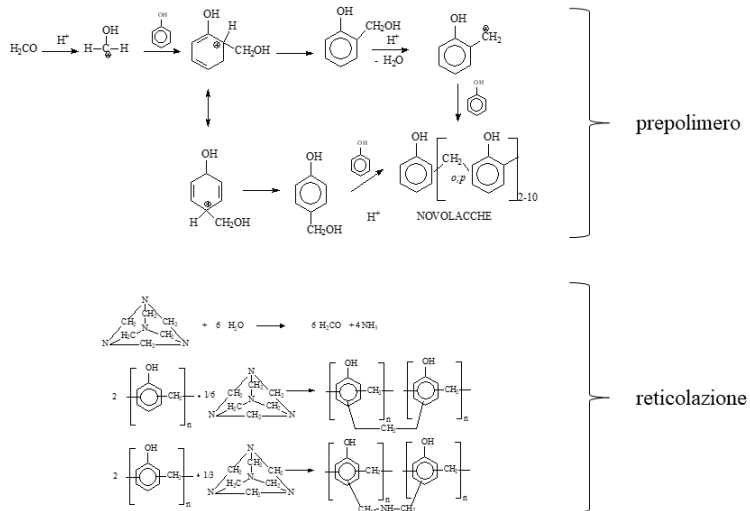
**Fig. 13** - Formazione prodotti colorati nella produzione dei resoli

### 3.2.2 Novolacche

Le novolacche trovano impiego essenzialmente come resine da stampaggio, si ottengono per polimerizzazione di fenolo e formaldeide in ambiente acido ed in difetto di formaldeide (0.75:1). Si tratta di una reazione di sostituzione elettrofila aromatica in cui la formaldeide, protonata, può attaccare le 3 posizioni *o*, *p* del fenolo (**Fig. 14**). La reazione di polimerizzazione viene inizialmente condotta scaldando a refluxo per 2-4 ore.

Il difetto stechiometrico di formaldeide porta alla formazione di oligomeri essenzialmente lineari e terminanti con gruppi fenolici. La percentuale di orto-sostituzione aumenta in presenza di carbossilati di metalli divalenti (Zn, Ca, Mn, Co), che possono formare un chelato nello stato di transizione. Dopo la polimerizzazione il prepolimero è disidratato a 160 °C, raffreddato, frantumato e addizionato di 10-15% di esametenetetrammina (HEXA).

Questa miscela viene successivamente reticolata per riscaldamento. La reazione avviene a spese della formaldeide rilasciata da HEXA, la reticolazione avviene velocemente con formazione di ponti eterei e benzilamminici. (**Fig. 15**). La quantità di azoto presente nel polimero reticolato dipende dal rapporto HEXA/ fenolo e diminuisce all'aumentare della temperatura di reticolazione.



**Fig. 14** - Formazione delle novolacche e Reticolazione in presenza di HEXA

### 3.3 Resine amminiche

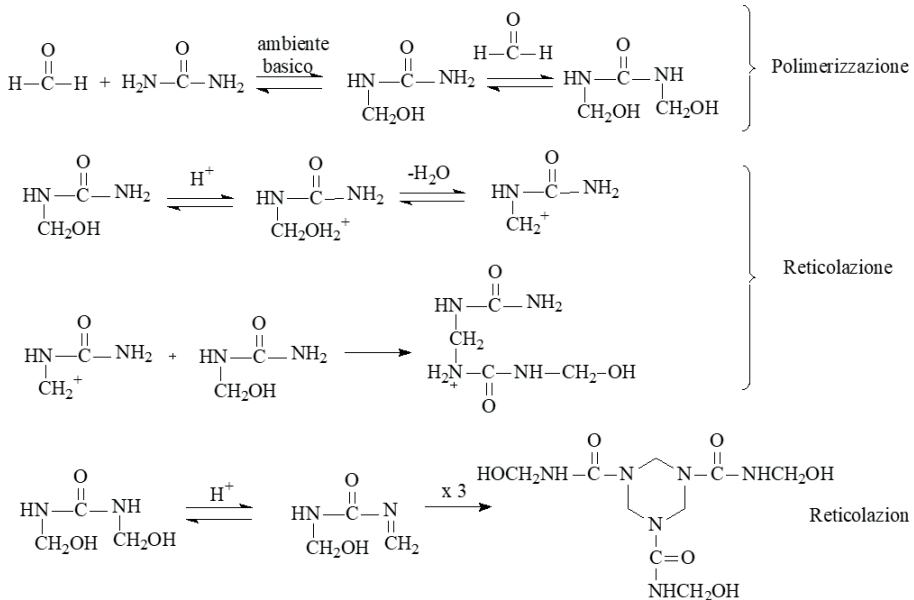
Le resine amminiche si ottengono per policondensazione della formaldeide con



composti azotati quali urea e melammina. La reazione di formazione del prepolimero è simile a quella descritta per i resoli e porta a metilol derivati variamente sostituiti, i quali, in un secondo tempo, vengono fatti reticolare con formazione di ponti eterei e metilenici. Le amino resine trovano impieghi simili a quelli delle resine fenoliche, ma a differenza di queste non danno luogo alle reazioni collaterali che causano la colorazione della resina.

### 3.3.1 Resine ureiche

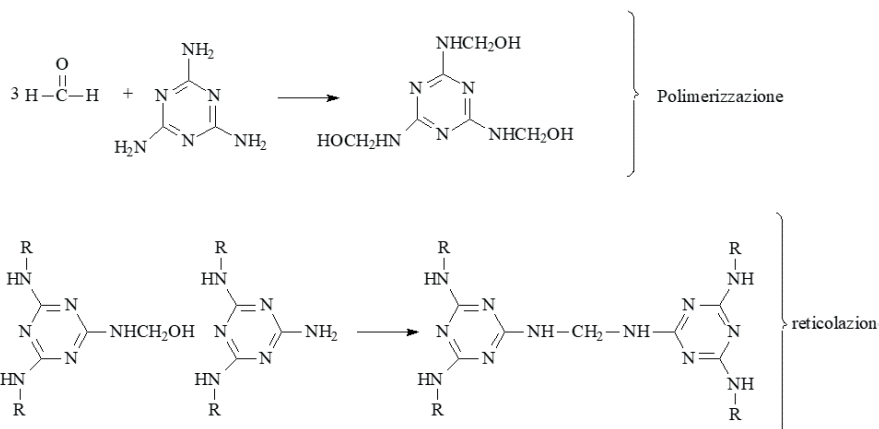
La reazione di formazione del prepolimero avviene in ambiente alcalino e con formazione essenzialmente di mono- e di-metilolurea (**Fig. 15**). In ambiente acido la reazione è molto veloce e porta immediatamente alla formazione di un sistema insolubile, fenomeno che deve essere evitato nello stadio di polimerizzazione. Lo stadio di reticolazione viene invece condotto in condizioni blandamente acide. I meccanismi coinvolti nei due processi sono riportati in **Fig. 15**. Si può avere reticolazione se nella polimerizzazione si sono formate alcune unità trimetiloliche o attraverso la formazione e ciclizzazione di basi di Schiff. In ambiente debolmente acido è anche possibile la formazione di ponti eterei per condensazione di due metiloli.



**Fig. 15** - Reazioni di formazione delle resine ureiche

### 3.3.2 Resine melamminiche

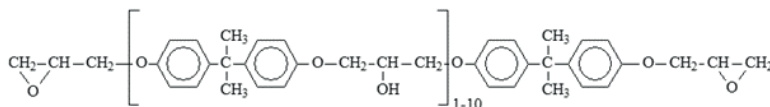
In condizioni basiche la melammina e la formaldeide condensano formando miscele di metilol derivati. La reticolazione è condotta per riscaldamento e coinvolge in modo predominante la formazione di ponti metilenici (**Fig. 16**).



**Fig. 16** - Reazioni di formazione delle resine melamminiche

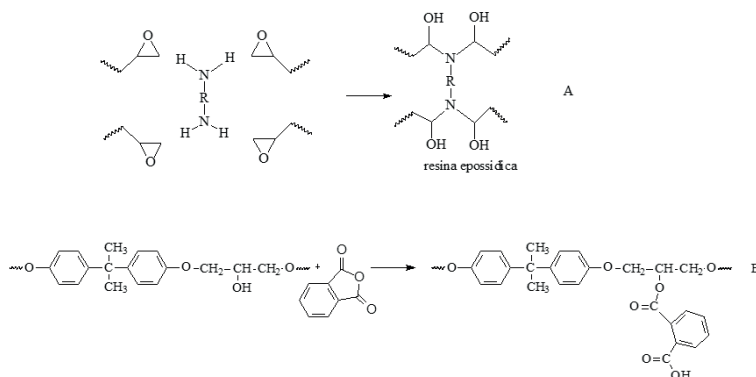
### 3.4 Resine epossidiche

Le resine epossidiche hanno un grande interesse commerciale e trovano applicazione in particolare nel campo dei compositi e in quello dei ricoprimenti e prodotti vernicianti. Si ottengono a partire da un prepolimero contenente alle estremità due gruppi epossidici e formatosi per reazione di addizione del bisfenolo A all'anello epossidico dell'epicloridrina in ambiente basico. L'epicloridrina, tra i vari epossidi, garantisce la riformazione dell'anello epossido nel prodotto di reazione. Il prepolimero può essere solido e liquido a seconda della sua massa molecolare, controllata variando il rapporto bisfenolo A/epicloridrina. La reazione è condotta a 50-95°C e quando il rapporto epicloridrina/bisfenolo A è maggiore di 2 si forma essenzialmente diglicidil etero del bisfenolo A (**Fig 17**,  $n=0$ ); quando questo rapporto diminuisce il bisfenolo A in eccesso può reagire come estensore di catena collegando i gruppi epossidici di due catene differenti e formando un prepolimero a massa molecolare maggiore contenente oltre ai gruppi epossidici terminali anche gruppi ossidrilici secondari (**Fig. 18**)



**Fig. 17** - Prepolimero epossidico ottenuto da epicloridrina e bisfenolo A

La reticolazione avviene in un secondo stadio sfruttando la reattività dei gruppi epossidici e degli ossidrili del prepolimero. Ammine e anidridi sono i reticolanti più comuni. Tipicamente le ammine sono in grado di addizionarsi all'anello epossidico e, pur essendo la funzionalità primaria più attiva della secondaria, entrambe sono in grado di aprire l'anello epossidico. Le ammine più comunemente utilizzate (dielentriammina, 4,4' diamminodifenilmetano) sono quindi reattivi polifunzionali (**Fig. 18 A**). Le anidridi (ftalica, nadica) reagiscono inizialmente con gli ossidrili del prepolimero; l'estremità acida che si è venuta così a creare è in grado di reagire anche con i gruppi epossidici (**Fig. 18 B**). La diciandiammide è un altro reticolante che reagisce con il prepolimero attraverso un meccanismo complesso che porta alla formazione di un azoto terziario.



**Fig. 18** - Meccanismi di reticolazione di prepolimeri epossidici con ammine (A) e con anidridi (B)

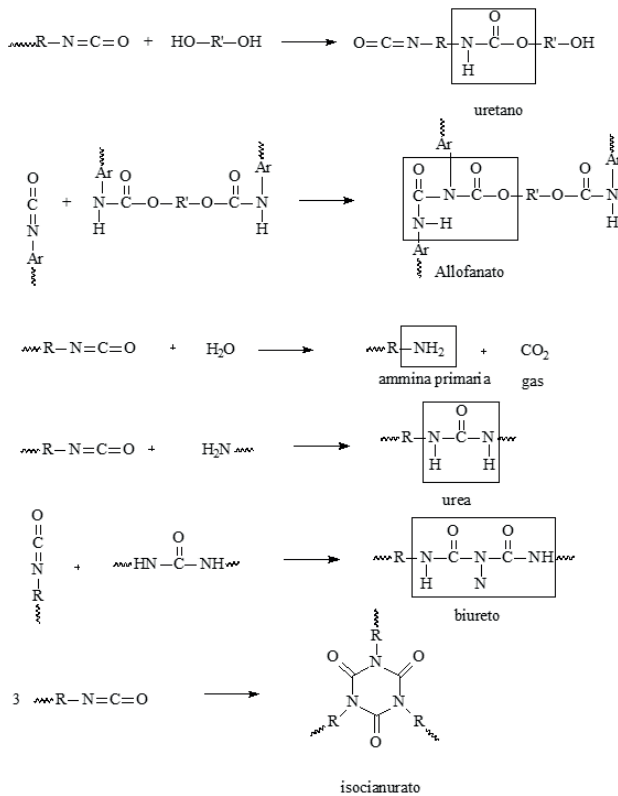
### 3.5 Poliuretani

I polimeri uretani sono sistemi molto versatili le cui applicazioni spaziano dai materiali compatti ai più differenti tipi di espansi, ad elastomeri morbidi o rigidi, ai ricoprimenti e ai prodotti vernicianti. Il gruppo uretano si ottiene per reazione di un isocianato e un alcool. Nella produzione dei poliuretani si impiegano isocianati a ed alcoli a varia funzionalità:

- gli isocianati più comunemente usati sono aromatici (toluendiisocianato,TDI; difenilmetano diisocianato ,MDI) in miscele di isomeri. La reattività dei gruppi isocianato dipende dalla loro posizione reciproca sull'anello aromatico, in quanto l'ingombro sterico gioca un ruolo fondamentale nel determinarne la reattività. A causa dell'elevata tossicità dei monomeri di isocianato spesso, ad esempio nel campo dei prodotti vernicianti, vengono utilizzati addotti a più alta massa molecolare e minor volatilità.
- Gli alcoli utilizzati sono polioli a varia funzionalità (glicerina, trimetilolpropano, 1,2,3-butantriolo, polivinilalcol e poliesteri o polieteri OH terminati) ed a massa molecolare più o meno elevata.

A causa dell'elevata reattività del gruppo isocianato nei sistemi poliuretanicici si ritrovano, oltre al legame uretanico, altri gruppi funzionali dovuti a reazioni secondarie. Le principali reazioni secondarie sono riportate in **Tab. 2** ed in **Fig. 19**. A seconda della temperatura di reazione si possono formare biureto, allofanati e anelli isocianurato che ugualmente portano a reticolazione.

**Tab. 2.** Reattività del gruppo isocianato [6]



**Fig. 19** - Principali reazioni del gruppo uretanico

I sistemi poliuretanicici sono prodotti con processi ad un unico stadio o a due stadi. Nel primo caso i reattivi (isocianato e poliolo) vengono miscelati al momento dell'uso e fatti reticolare immediatamente. Nel secondo il processo inizia con la reazione del poliolo con un eccesso di isocianato per formare un prepolimero con gruppi terminali  $-\text{NCO}$ ; successivamente, nel secondo stadio, viene aggiunto al prepolimero un estensore di catena

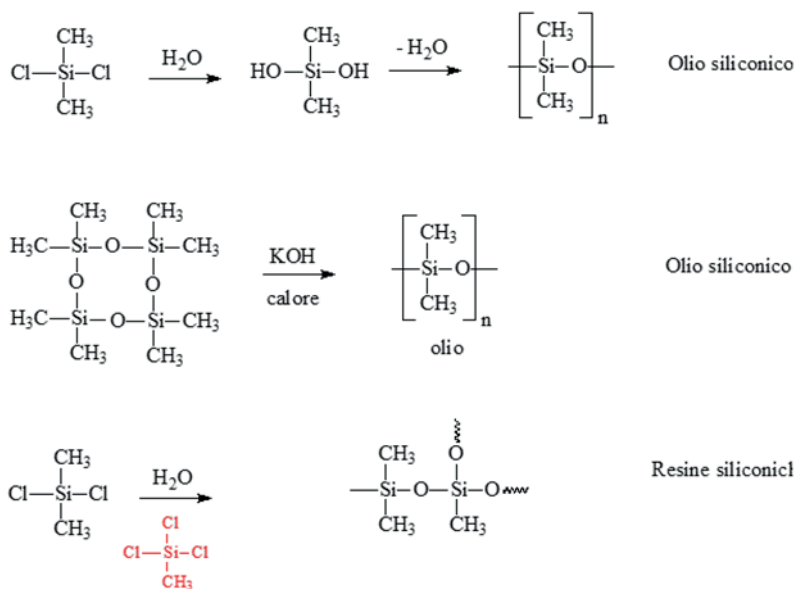
(un diolo o una di ammina) formando quindi poliuretani o poliuretani/urea. In altri casi il gruppo isocianato nel prepolimero viene "mascherato" per reazione con opportuni agenti bloccanti (alcoli, lattami, ossime), i reattivi possono essere mescolati e commercializzati in questa forma senza che avvenga la reticolazione a temperatura ambiente. La reattività del gruppo -NCO viene poi ripristinata per riscaldamento al momento dell'applicazione, con contestuale sviluppo del sistema reticolato.

Nella produzione di espansi, polimerizzazione e reticolazione avvengono in un unico stadio, a temperature moderate, al massimo di 100-120°C per evitare reazioni di degradazione del gruppo uretanico (Resin Injection Molding, RIM). È necessario bilanciare i fenomeni fisici (svolgimento di gas) e chimici (reticolazione) coinvolti nel processo: il gas si deve svolgere quando la viscosità del mezzo è tale da non lasciar fuoriuscire le bolle. Tipicamente per espansi flessibili si sfrutta la reazione di idrolisi del gruppo isocianato ed il contestuale svolgimento di CO<sub>2</sub>; per questo motivo nelle schiume poliuretaniche all'acqua si ritrova anche una quantità considerevole di gruppi ureici dovuti a reazioni del gruppo isocianato con i gruppi amminici formati nella reazione di idrolisi. Nella reazione dell'isocianato con l'acqua e il poliolo possono essere utilizzati vari catalizzatori: i catalizzatori amminici (ammine terziarie) accelerano la reazione tra isocianato ed acqua mentre quelli organometallici (carbossilati di Sn) catalizzano la reazione tra isocianato e poliolo. La scelta di un opportuno pacchetto di catalisi può indirizzare la sintesi verso le caratteristiche desiderate per il prodotto.

### 3.6 Polisilossani

I legami Si-O- costituiscono lo scheletro delle catene polimeriche dei polisilossani e conferiscono a questi polimeri inerzia chimica, buona resistenza termica e flessibilità, in particolare alle basse temperature. I polisilossani sono utilizzati sotto forma di fluidi, resine ed elastomeri. I fluidi trovano applicazione come lubrificanti, liquidi termostatici e idraulici e sono costituiti da catene lineari. Le resine e gli elastomeri trovano applicazione del campo dei rivestimenti, degli adesivi e dei materiali da stampaggio e presentano una struttura reticolata.

Per idrolisi del diclorosilano si ottengono i silandioli che successivamente condensano tra di loro dando origine alle catene silossaniche. Per la grande tendenza a formare di cicli, le miscele ottenute contengono una grande quantità di oligomeri ciclici (in particolare il tetramero, **Fig 20**). Tuttavia i cicli possono essere aperti in presenza di basi e di acidi e polimerizzare con meccanismo ionico. Le condizioni basiche favoriscono l'ottenimento di alte masse molecolari. La reattività dei gruppi terminali silanolicci può essere controllata con l'aggiunta di trimetil clorosilano che stabilizza le estremità di catena.



**Fig. - 20** Polimerizzazione dei polisilossani

Per la sintesi delle resine è necessario introdurre dei punti di reticolazione attraverso l'aggiunta di metil triclorosilano (**Fig. 20**). Il prodotto così ottenuto viene separato dallo strato acquoso e successivamente, nello stadio di formatura, ulteriormente riscaldato per aumentare la massa molecolare.

La reticolazione può essere effettuata a temperatura ambiente (per sistemi a grado di polimerizzazione 250-1500) o a più alta temperatura (per sistemi a grado di polimerizzazione 2000-5000). La reticolazione a temperatura ambiente può avvenire in un unico stadio ed in questo caso si miscelano un prepolimero-OH terminato con un agente di reticolazione in forma "inerte" e si mantiene questa miscela al riparo dall'umidità. Generalmente si utilizza come agente di reticolazione il metil triacetossisilano che in fase di applicazione reagisce con l'umidità dell'aria idrolizzandosi e liberando, insieme ad acido acetico, l'agente di reticolazione in forma "attiva", il metil trisilanolo (**Fig 21 A e B**).

Alternativamente la reticolazione a temperatura ambiente può essere effettuata in un processo a due stadi dove l'agente reticolante ed il prepolimero sono mantenuti separati e mescolati solo al momento dell'uso. Il prepolimero è un polisilossano -OH terminato oppure un polisilossano in cui alcuni gruppi metilici sono stati sostituiti da gruppi vinilici (utilizzando nella sintesi accanto al dimetil diclorosilano una piccola quantità di vinil metil diclorosilano). L'agente reticolante è in questo caso un silano che può reagire sia con il doppio legame che con i gruppi silanoliche. Si utilizzano di catalizzatori a base di Pt per la reazione con il vinile e catalizzatori a base di Sn per la reazione con i silanoli. (**Fig 21 C**)

Infine la reticolazione ad alta temperatura (50-100 °C) si può effettuare per via radicalica con iniziatori tipo benzoin perossido su prepolimeri che contengono gruppi vinilici.

Una delle applicazioni più comune dei siliconi è quella dei *gel siliconici*, elastomeri siliconici con un basso grado di reticolazione, generalmente rigonfiati con fluidi siliconici. Trovano applicazione in campo medico come protesi ed impianti di tessuti molli. Gli *idrogel siliconici* sono ottenuti invece da monomeri siliconici polimerizzati in presenza di esteri metacrilici ossidrilati (2-idrossietil metacrilato (HEMA) e idrossipropil metacrilato (HPMA) che facilitano il rigonfiamento con acqua. Vengono impiegati per lenti a contatto morbide grazie all'elevata permeabilità all'ossigeno e al favorevole indice di rifrazione.

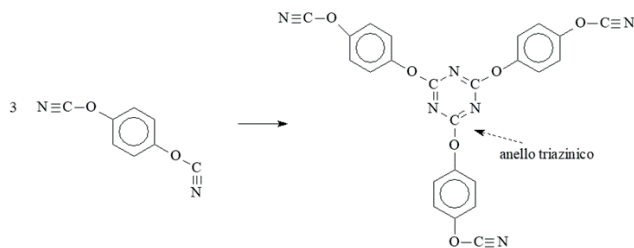
**Fig. 21** Reticolazione di sistemi polisilossanici

### 3.7 Gel di poliacrilammide

Il gel si prepara per copolimerizzazione di una soluzione di acrilammide (monomero vinilico bifunzionale,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ), e N,N'-metilen-bis-acrilammide (monomero divinilico, tetra funzionale,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Si può attivare la copolimerizzazione con iniziatori radicalici o effettuare una fotopolimerizzazione. Il gel che si ottiene ha una porosità omogenea e riproducibile. La dimensione media dei pori è determinata sia dalla concentrazione totale dei monomeri in soluzione che dalla percentuale di monomero tetrafunzionale rispetto ai monomeri totali. I *gel* di poliacrilammide, potendo assorbire acqua, sono adatte per la realizzazione di lenti a contatto morbide e supporti per elettroforesi e cromatografie.

### 3.8 Resine Cianato-estere

Una nuova classe di resine termoindurenti in grado di estendere la gamma di materiali impiegabili in condizioni di temperature estreme è rappresentata dalle matrici ftalonitriliche. Il monomero contiene più gruppi cianato ( $-\text{OCN}$ ) e la reticolazione avviene per riscaldamento ad alte temperature o a temperature più basse in presenza di catalizzatori quali complessi dei metalli di transizione (Co, Cu, Mn, Zn). La reazione di reticolazione è una trimerizzazione dei gruppi nitrili che porta alla formazione di un anello triazinico (**Fig. 22**). Scegliendo opportuna struttura chimica tra i gruppi cianato si possono ottenere matrici termoindurenti per applicazioni aeronautiche, con  $T_g$  estremamente elevate, anche  $T > 400^\circ\text{C}$ ; costante dielettrica molto bassa ed ottime prestazioni in termini di stabilità dimensionale e comportamento al fuoco:



**Fig 22** - Reticolazione di resine cianato-estere

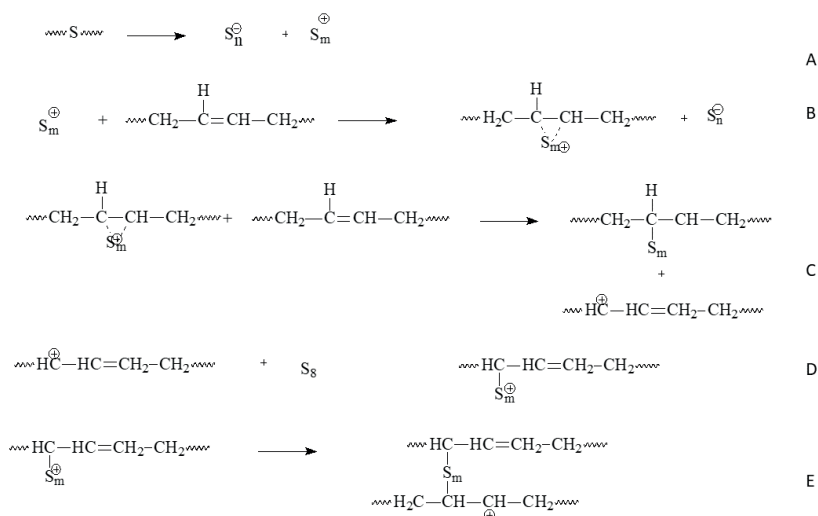
## 4 Vulcanizzazione degli elastomeri

I sistemi elastomerici rispondono alle sollecitazioni con deformazioni istantanee pronunciate e reversibili. Dal punto di vista molecolare la deformabilità dipende dalla flessibilità delle catene che li costituiscono e la capacità di ricupero dalla presenza di alcuni punti di richiamo distribuiti nel sistema in modo lasco; nei sistemi termoindurenti i punti di richiamo sono costituiti da reticolazioni chimiche permanenti tra le catene polimeriche. La vulcanizzazione è il processo che introduce queste reticolazioni nell'elastomero al momento della trasformazione finale e può essere ottenuta con zolfo, perossidi, radiazioni o con altri reattivi.

### 4.1 Vulcanizzazione con zolfo

La vulcanizzazione con zolfo degli elastomeri, scoperta da Goodyear nel 1839, è ora utilizzata essenzialmente per i polimeri di 1,3 dieni (1,4-polibutadiene, 1,4-polisoprene, i copolimeri etilene-propilene-diene, i copolimeri del butadiene con stirene (SBR), acrilonitrile (NBR) e isobutene (BR)) che contengono doppi legami vinilenici lungo la catena; il doppio legame viene "attivato" ed utilizzato per la creazione di legami incrociati.

Il meccanismo della vulcanizzazione con il solo zolfo è stato oggetto di dibattito, le teorie più moderne propendono per un meccanismo ionico implicante la formazione di uno ione solfonio  $S^+$  che attacca un doppio legame della catena polimerica (**Fig. 23 A, B**). Il meccanismo procede a catena con estrazione di uno ione idruro (**Fig. 23 C**) e formazione di un carbocatione allilico che, reagendo con altro zolfo, forma un macrocations solfonio il quale, attaccando un doppio legame di un'altra catena, dà luogo alla reticolazione (**Fig. 23 C, D, E**).

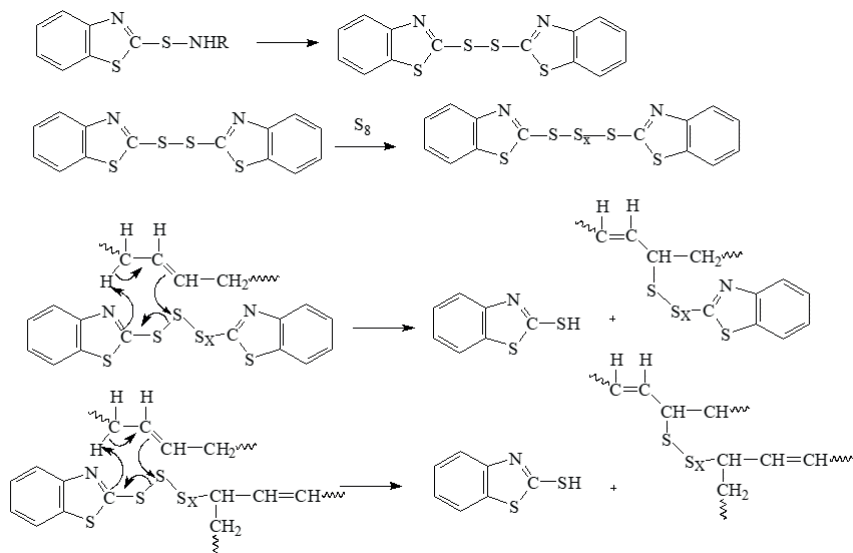


**Fig. 23** Vulcanizzazione con zolfo



La vulcanizzazione con solo zolfo non è molto efficiente in quanto introduce 40-50 atomi di zolfo per reticolazione con conseguente perdita di zolfo nelle catene polisolfuriche e formazione di cicli intramolecolari.

Nella vulcanizzazione commerciale si utilizzano acceleratori (derivati sulfenamidici del 2-mercaptobenzotiazolo) e attivatori (ZnO e acido stearico) che ne aumentano la velocità e l'efficienza. L'effetto dell'acceleratore è di aumentare la sostituzione dello zolfo nelle posizioni alliliche della catena e di diminuire la lunghezza dei ponti-zolfo (**Fig. 23**). Lo zinco agisce formando un chelato con l'attivatore [7].

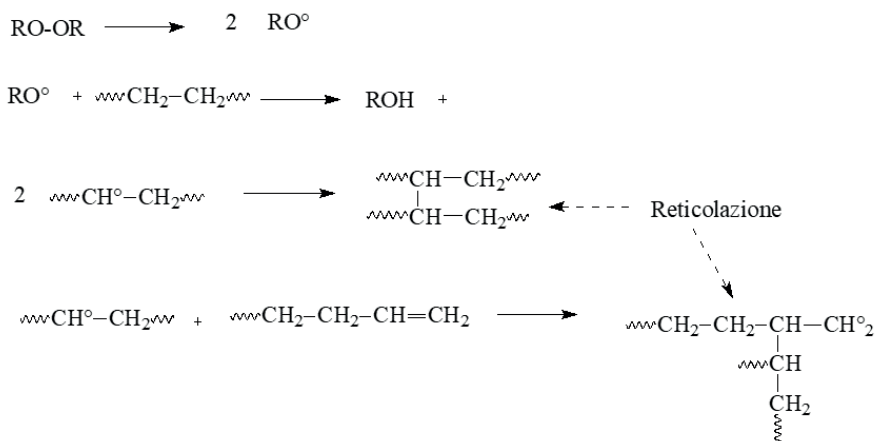


**Fig.24** - Vulcanizzazione con zolfo e in presenza di acceleratori

Altri acceleratori commercialmente utilizzati sono i dialchil ditiocarbammati di zinco

## 4.2 Vulcanizzazione con perossidi

La vulcanizzazione degli elastomeri può essere ottenuta per miscelazione del polimero con perossidi come il dicumilperossido o il *t*-butilperossido e successivo riscaldamento della mescola. La reticolazione procede con meccanismo radicalico; per estrazione di un idrogeno del polimero da parte del radicale perossidico formatisi per decomposizione termica e successivo accoppiamento intermolecolare dei radicali polimerici (**Fig. 25**).

**Fig.25 - Vulcanizzazione con perossidi**

In teoria ogni mole di perossido dovrebbe dare origine ad una mole di reticolazioni, in pratica l'efficienza è molto minore a causa di reazioni secondarie a carico dei radicali perossidici e del polimero e della difficoltà di accoppiamento dei radicali polimerici in un sistema ad elevata viscosità. L'efficienza di reticolazione è aumentata in presenza di doppi legami vinilici presenti naturalmente nel polimero (polietilene) o introdotti appositamente nelle catene polimeriche per copolimerizzazione con piccole quantità di comonomeri contenenti questi gruppi: in tal caso si hanno addizioni radicaliche a catena, sia pur con una catena cinetica molto corta, che portano alla reticolazione del polimero. La reticolazione con perossidi è più efficiente di quella con zolfo e dà sistemi termicamente più stabili ma non è economicamente competitiva per l'alto costo dei perossidi e pertanto viene utilizzata nei casi in cui la reticolazione con zolfo non sia possibile (polietilene, copolimeri etilene-propilene, polisilossani)

### 4.3 Vulcanizzazione con radiazioni

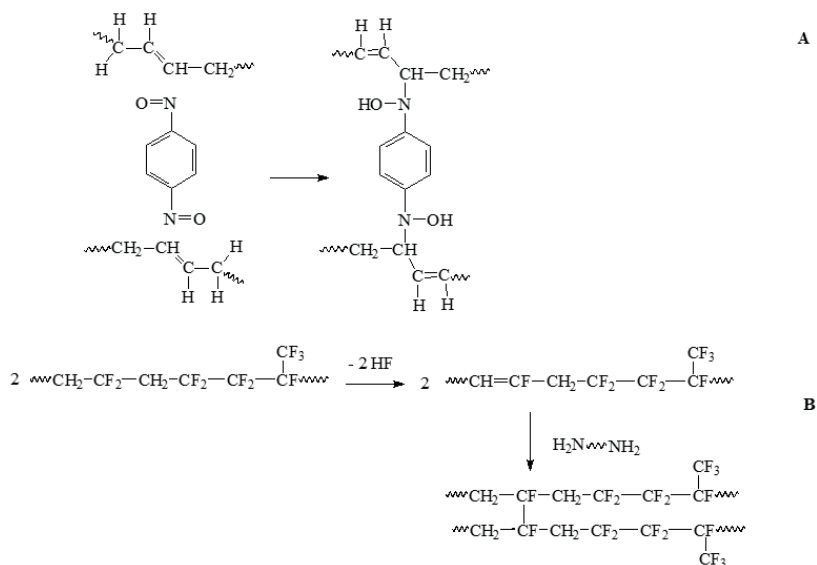
La vulcanizzazione con radiazioni è simile a quella con perossidi ma in questo caso i radicali nel polimero si formano per interazione con la radiazione. L'utilizzo di radiazioni UV è limitata dalla scarsa capacità di penetrazione di queste nel polimero rispetto a radiazioni a più alta energia. L'efficienza di reticolazione migliora in presenza di monomeri multifunzionali come ad esempio allil-metacrilato.

Commercialmente la reticolazione con radiazioni è stata utilizzata per polietilene ed altre poliolefine in applicazioni quali isolamento dei cavi e prodotti termorestringibili. È largamente impiegata nella tecnologia dei resist per la produzione di circuiti stampati.

#### 4.4 Altre vulcanizzazioni

La vulcanizzazione di 1,3 dieni può essere realizzata con *p*-dinitroso benzene (**Fig. 26 A**). Questa tecnica è utilizzata quando è necessaria una elevata stabilità termica, maggiore di quella ottenibile nella vulcanizzazione con zolfo.

Gli elastomeri alogenati possono essere reticolati in presenza di diammine primarie e un ossido basico come MgO o ZnO. La reticolazione procede via deidroalogenazione e addizione dell'ammina ai doppi legami così formati nelle catene. L'ossido basico funge da accettore dell'acido (**Fig. 26 B**). Il policloroprene viene commercialmente vulcanizzato con un ossido basico in assenza di diammina con un meccanismo che non è stato ancora ben chiarito.



**Fig. 26** - Vulcanizzazione *p*-dinitroso benzene (A) e con ammine (B)

#### 4.5 Misura del grado di reticolazione

Poiché le proprietà degli elastomeri, particolarmente quelle meccaniche e la capacità di rigonfiamento, sono determinate dal grado di reticolazione, esso può essere determinato dalla misura di queste proprietà. Ad esempio il modulo di taglio di un elastomero è direttamente correlato con il numero di reticolazioni del sistema, mentre la % di rigonfiamento in un determinato liquido è correlato alla lunghezza delle catene tra i punti di reticolazione.

Un elastomero vulcanizzato introdotto in un liquido con esso compatibile può rigonfiare assorbendone una quantità più o meno elevata a seconda della sua densità di

reticolazione: le molecole di liquido si inseriscono nel *network* principalmente per effetti entalpici, estendendo le catene tra i punti di reticolazione e questa estensione genera una forza di richiamo elastica. All'equilibrio queste due forze opposte si controbilanciano. Il rigonfiamento di un *network* polimerico in un liquido è stato studiato da Flory [9] all'inizio degli anni '40 del XX secolo. Partendo da questo assunto è possibile descrivere quantitativamente il processo di rigonfiamento ricavando la densità di reticolazione ( $n_{sw}$ ) in funzione della frazione in volume della gomma nel campione rigonfiato ( $\varphi_r$ ), del parametro di interazione polimero/liquido ( $\chi$ ), della densità dell'elastomero ( $\rho_r$ ), e del volume molare del liquido  $V_s$  (**eq. 16**)

$$n_{sw} = \frac{\ln(1 - \varphi_r) + \varphi_r + \chi\varphi_r^2}{\rho_r \cdot V_s \left(1 - \frac{2}{f}\right) \varphi_r^{1/3}} \quad (16)$$

Alternativamente, avendo a disposizione campioni di geometria ben definita, è possibile misurare il modulo di taglio  $G$ , che è direttamente collegato al numero di catene elasticamente efficaci presenti nel campione [10].

$$G = k_B N T \quad (17)$$

### Riferimenti bibliografici

1. Carothers, W. H., (1936) *Polymers and polyfunctionality* Trans Faraday Soc. 32 39-49
2. Pinner, S. H., (1956) *Functionality of non-equivalent mixtures* J. Polym Sci. 21 153-157
3. Flory, P.J., (1941) *Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. I. Gelation* J. Am. Chem. Soc. 63 3083-3090
4. Kia, H.G., (1993) *SMC, Sheet moulding compounds, Science and Technology*, Hanser Publishers
5. Turco, A. and Turco F., (1997) *Resine Poliesteri, compositi e plastici rinforzati* Biblioteca tecnica Hoepli Milano
6. Reale, M.J. and Jacobs B.A., (1978) *A Rapid Protective Test for Urethane Foam Scorch* J. Cell. Plast. 14(5) 273-276
7. Grassie, N. and Scott G., (1985) *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press.
8. Ramirez, M.L., Walters, R., Lyon R.E., Savitski P. (2002) *Polymer Degradation and Stability* 78 73-82
9. Flory, P., Rehner, J. (1943). "Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling". J. Chem. Phys. 11 (11): 521-526.
10. Munk, P., Aminabhavi T.M, (2002) "Macromolecular Science" Wiley Interscience 2nd ed. New York

### Testi di riferimento

Odian, G. (2004) "Principles of Polymerization" 4th ed. Wiley Interscience  
Lenz, R.W. (1967) "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers" Interscience Publisher John Wiley and Sons

