

I POLIMERI

1. Caratteristiche dei polimeri

I **polimeri o macromolecole** sono caratterizzati da un elevato peso molecolare in quanto prodotti da una o più molecole semplici, dette **monomeri**. Il polimero è costituito da catene più o meno lunghe, lineari o variamente ramificate, in cui il monomero o i monomeri costituiscono l'**unità ripetitiva** che si ripete centinaia o migliaia di volte lungo la catena polimerica.

Esistono molti esempi di polimeri:

- **naturali**: sono presenti in natura, come cellulosa, proteine, acidi nucleici, ecc.;
- **sintetici**: ottenuti cioè per sintesi chimica dai monomeri;
- **artificiali**: ottenuti modificando chimicamente un polimero naturale.

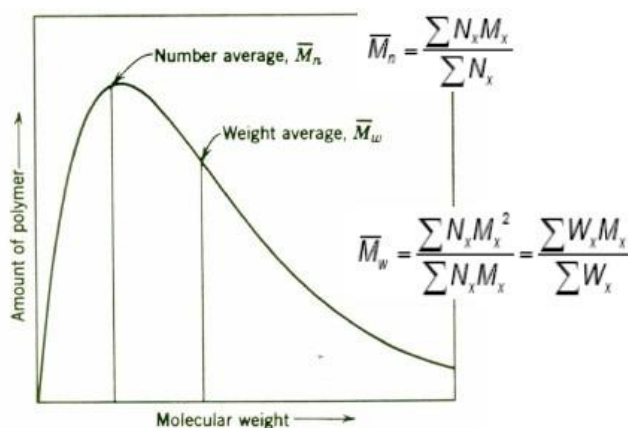
I materiali polimerici hanno vastissime applicazioni e sono insostituibili anche nella vita di tutti i giorni. Pongono comunque un problema ambientale, legato alla **rinnovabilità** delle loro fonti e al loro **riciclo e smaltimento**. La maggior parte dei polimeri sono derivati del petrolio e quindi provengono da materiali fossili non rinnovabili. Inoltre quasi tutti i polimeri non vengono facilmente attaccati dai microrganismi in tempi ragionevoli e ciò ha causato un grave problema di inquinamento da materie plastiche che interessa tutti gli ecosistemi. È nota la presenza di immensi accumuli di materiali plastici (bottiglie, sacchetti, ecc.) galleggianti nell'Oceano Pacifico e nel Mar dei Caraibi, vere e proprie isole con superfici da 700.000 km² a 15.000.000 di km² e concentrazioni di frammenti plastici stimate intorno a 20.000 per km²!

Caratteristiche e proprietà dei polimeri vengono descritte dalla **Chimica Macromolecolare**, nata nel 1920 grazie agli studi pionieristici del chimico tedesco H. Staundinger. Fu il primo a capire che le caratteristiche uniche dei polimeri sono legati al loro elevato peso molecolare e che per ottenere polimeri utili alle applicazioni tecnologiche è necessario controllare il processo di polimerizzazione.

Nel 1930 fu sintetizzato nei laboratori della DuPont dal chimico americano W. Carothers il Nylon 6.6, la prima fibra sintetica che imitava le caratteristiche delle fibre proteiche naturali come la lana, brevettata nel 1937 e commercializzata nel 1938. Oggi i polimeri sono centinaia e sono utilizzati nei campi più diversi; alcuni di essi, detti **tecnopolimeri** (arammidi come il Kevlar, le fibre di carbonio, ecc.), presentano caratteristiche di leggerezza e resistenza eccezionali, superiori ad esempio ai materiali metallici.

Il numero di unità ripetitive di monomero presenti nella catena di polimero è detta **grado di polimerizzazione**, in genere maggiore di 1000: determina la lunghezza della catena cioè il suo peso molecolare e quindi le caratteristiche del polimero. Se il grado di polimerizzazione è inferiore si hanno oligomeri e bassi polimeri, per distinguerli dagli alti polimeri, cioè dai polimeri veri e propri.

Dal punto di vista della lunghezza della catena, non tutte le catene hanno la stessa lunghezza, perché durante il processo di polimerizzazione la crescita della catena risente di vari fattori, che agiscono in modo diverso sulle singole catene in crescita. Non si ha una peso (massa) molecolare unico e ben definito ma una **distribuzione delle masse molecolari** secondo una curva di distribuzione, che individua una **massa molecolare (o molare) media**.



Si distinguono due masse molecolari medie:

\bar{M}_n **massa molare media numerale**: esprime la media numerica delle masse molari

\bar{M}_w **massa molare media ponderale**: esprime la media pesata in base alle masse delle macromolecole presenti nel polimero.

\bar{M}_n è fortemente influenzata da molecole di piccole dimensioni, mentre \bar{M}_w dipende maggiormente da molecole di grandi dimensioni. Si ha sempre: $\bar{M}_w > \bar{M}_n$

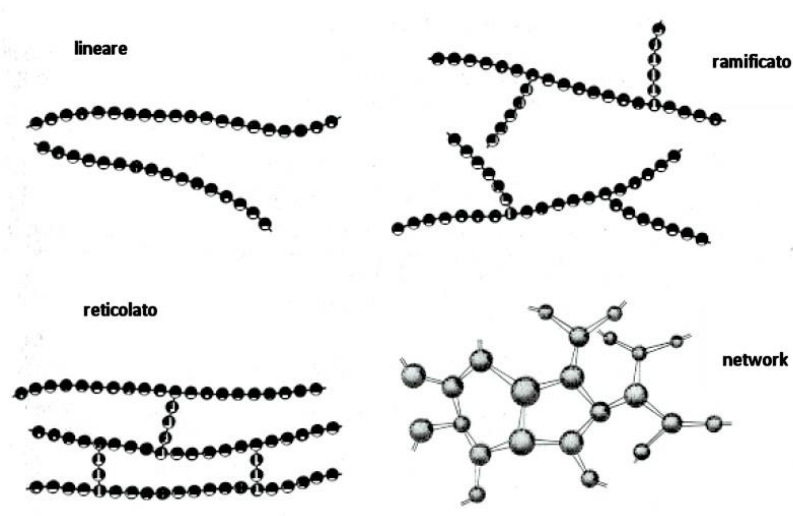
Nei polimeri commerciali il rapporto \bar{M}_w/\bar{M}_n è detto **indice di dispersione** e assume in genere valori compresi tra 1 (polimero monodisperso) e 3, ma a volte può arrivare fino a 10.

La distribuzione dei pesi molecolari influenza le caratteristiche del polimero: ad esempio polimeri con una distribuzione molto stretta, quindi con masse molecolari simili tra le diverse catene e basso indice di dispersione, hanno in genere migliori proprietà meccaniche di resistenza.

Dal punto di vista della costituzione della catena i polimeri si dividono in:

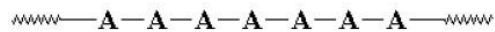
- polimeri **lineari**: costituiti da singole catene lineari
- polimeri **ramificati**: costituiti da catena che presentano ramificazioni laterali

- polimeri **reticolati**: costituiti da catene principali collegate da catene laterali che fanno da ponte (cross linked) con le catene principali. Sono ad esempio polimeri reticolati i termoindurenti dopo il riscaldamento e reticolazione. Polimeri reticolati nelle 3 dimensioni sono detti **network**



Dal punto di vista dei monomeri utilizzati per la produzione del polimero si distinguono:

- **omopolimeri**: costituiti da un solo monomero
 - **copolimeri**: costituiti da 2 monomeri che si ripetono in catena nei seguenti modi:
 - o copolimeri casuali: le unità monomeriche si susseguono casualmente nella catena (polimeri random)
 - o copolimeri a blocchi: nella catena si alternano blocchi piuttosto lunghi costituiti da un singolo monomero
 - o copolimeri a innesto (o graffati): nella catena principale, costituita da un singolo monomero, si innesta lateralmente una seconda catena costituita dal secondo monomero
- Ogni tipo di copolimero ha le sue proprietà specifiche.



omopolimero

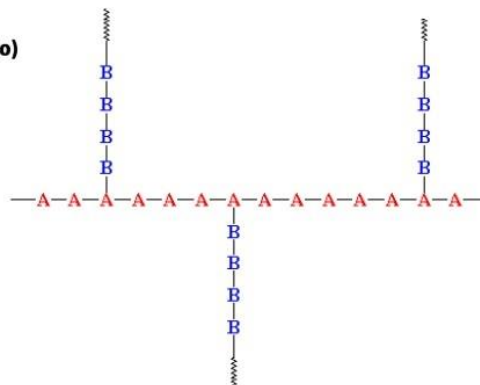


copolimero casuale

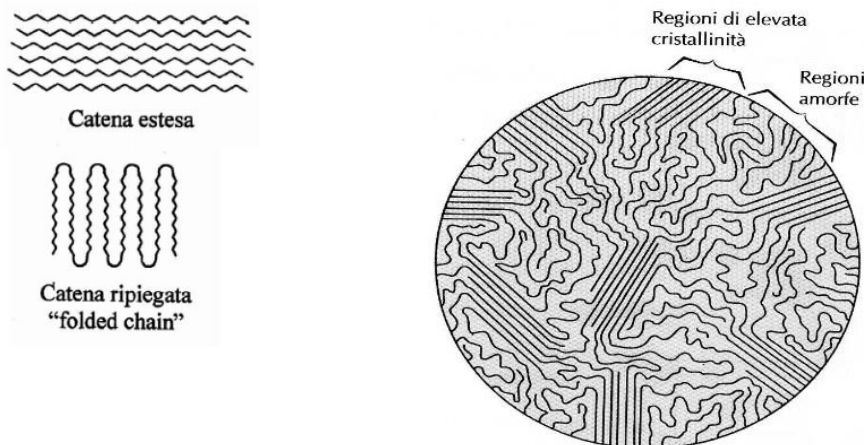
copolimero a blocchi



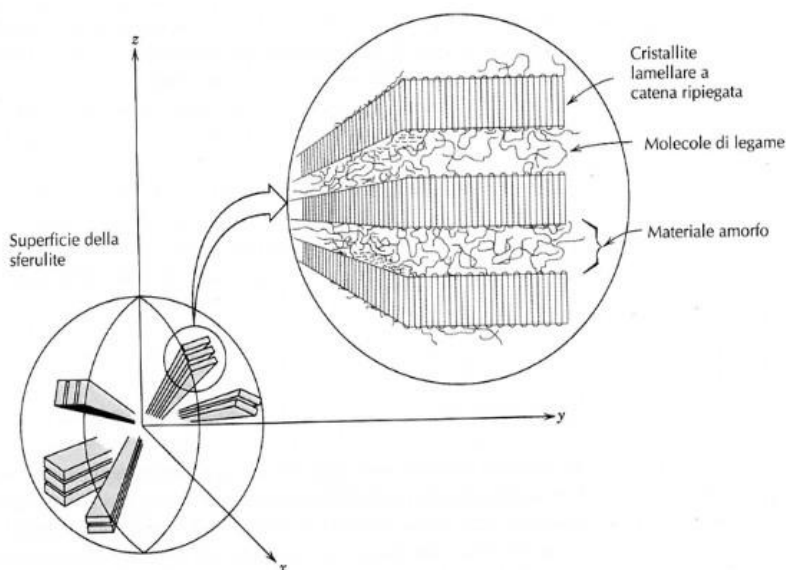
copolimero a innesto (graffato)



Dal punto di vista dell'organizzazione strutturale delle catene all'interno del materiale, la maggior parte dei polimeri sono **materiali semicristallini**, cioè non sono né completamente cristallini né completamente amorfi. Nel materiale vi sono zone cristalline, detti **cristalliti**, in cui le catene di polimero sono ripiegate a lamella, ordinate e fortemente interagenti, mentre altrove si hanno **zone amorse**, in cui le catene sono distese, disordinate e scarsamente interagenti. La stessa catena di polimero può trovarsi alternativamente in zone cristalline e amorse, in modo da conservare l'integrità della struttura. Questo modello strutturale di polimero è detto a **micelle frangiate** ed è rappresentato di seguito:



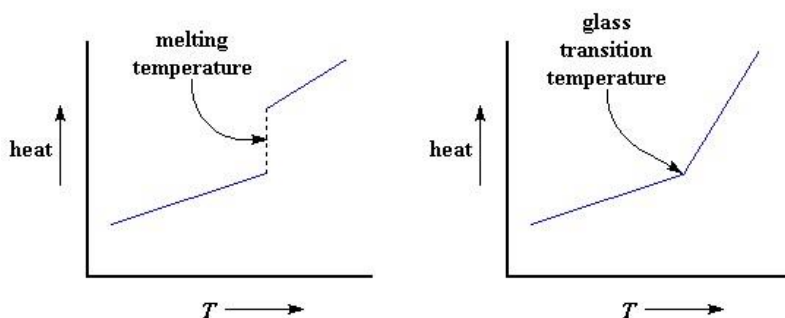
La maggior parte dei polimeri termoplastici, quando solidifica dallo stato fuso allo stato solido, forma delle **sferuliti**, particelle solide di forma circa sferica, in cui si evidenziano con tecniche di diffrazione ai raggi X la presenza dei cristalliti e delle zone amorse, in accordo con il modello a micelle frangiate:



Le sferuliti sono analoghe ai cristalli che si formano dalla solidificazione di un materiale cristallino fuso o dalla precipitazione di un sale da una sua soluzione satura. Osservando una sferulite al microscopio, si evidenziano sotto forma di striature più chiare i cristalliti lamellari, dove le catene di polimero assumono una conformazione ripiegata, alternate a zone più scure dove è presente il materiale amorpho, costituito da catene che passano da un cristallite all'altro e che garantiscono l'integrità strutturale al materiale solido.

Se prevale il volume occupato dai cristalliti il polimero avrà proprietà tipiche dei **materiali cristallini** (rigidità, elevata resistenza meccanica, fragilità, opacità) mentre se prevale il volume occupato dalle zone amorse il polimero presenterà caratteristiche tipiche dei **materiali amorphi** (sofficità, bassa resistenza meccanica, elasticità, trasparenza).

Dal punto di vista del comportamento al riscaldamento, si verifica sperimentalmente un comportamento diverso per i diversi polimeri, a seconda del loro grado di cristallinità.



I **polimeri cristallini**, con % di cristallinità superiore al 80%, presentano una **temperatura di fusione T_m** (melting temperature) alla quale i cristalliti fondono e permettono alle catene, inizialmente ripiegate e interagenti nelle micelle, di muoversi liberamente e di scorrere plasticamente. Come nei comuni materiali cristallini, la fusione è una transizione termodinamica: fornendo il calore, durante la fusione si ha un arresto termico con assorbimento del calore latente, cioè la temperatura non aumenta fino a fusione completa, perché il calore viene utilizzato per rompere i legami all'interno dei cristalliti.

I **polimeri amorfi**, con percentuale di cristallinità inferiore al 20%, non fondono ma rammolliscono a causa della transizione vetrosa, che avviene **alla temperatura di transizione vetrosa T_g (T_{glass})**. Al di sotto di T_g il materiale è vetroso e rigido e i movimenti delle catene sono impediti; al di sopra di T_g le catene sono più libere di muoversi: il materiale diventa gommoso, senza fondere, e si comporta come un liquido di elevata viscosità. Non si tratta di una transizione termodinamica ma cinetica: infatti non viene assorbito calore latente durante la transizione vetrosa e non si verifica arresto termico ma si modifica solo il calore specifico del materiale, ovvero la pendenza della retta di riscaldamento.

La T_g dipende dalla struttura chimica del materiale e determina il suo **campo di applicazione**. Il polietilene ha una T_g di -120°C (alcuni autori indicano -30°C) per cui a temperatura ambiente è morbido, deformabile e facilmente lavorabile; il polistirene ha una T_g di 95°C per cui nelle stesse condizioni si comporta come un vetro, duro e fragile.

Gli elastomeri devono avere una T_g inferiore alla temperatura di utilizzo, altrimenti non sarebbero elastici. In alcuni casi vengono addizionati al polimero appositi additivi, detti plastificanti, che hanno proprio lo scopo di abbassare la sua T_g e quindi renderlo più facilmente lavorabile e/o migliorare le sue caratteristiche d'uso.

I **polimeri semicristallini** nei quali non prevalgono nettamente né i cristalliti né le zone amorfe, possono possedere entrambe le temperature: le zone amorfe danno solo la transizione vetrosa a T_g , le zone cristalline danno solo la fusione a T_m . I valori di T_g e di T_m sono importanti anche per valutare quale sia il processo di formatura a caldo più adatto del polimero per la produzione dei manufatti nei quali è impiegato.

2. Classificazione dei polimeri

Esistono molte **classificazioni dei polimeri**; una di quelle possibili è in base al loro campo di applicazione:

- materie plastiche
- elastomeri
- fibre

2.1. Materie plastiche

Le materie plastiche o **plastomeri** sono materiali con i quali si producono oggetti di ogni genere per effetto della temperatura e/o della pressione, con processi detti **formatura**. Vengono anche chiamati **resine** anche se il termine andrebbe utilizzato solo per indicare i materiali allo stato grezzo o in polvere per la produzione di pitture, vernici, adesivi, ecc.

A seconda della provenienza si distinguono:

- resine **sintetiche**: ottenute per sintesi chimica dai loro monomeri;
- resine **artificiali**: ottenute modificando chimicamente un materiale polimerico naturale.

A seconda del comportamento al calore si distinguono in:

- resine **termoplastiche**: se riscaldate fondono, possono essere sagomate in stampi, dove solidificano per raffreddamento. Il ciclo fusione/solidificazione può essere ripetuto più volte poiché si tratta di un processo reversibile
- resine **termoindurenti**: se riscaldate fondono ma contemporaneamente reticolano, a causa di reazioni chimiche con formazione di legami covalenti tra catene di polimero diverse. La reticolazione produce solidificazione permanente e il materiale diventa rigido e infusibile. I termoindurenti possono essere lavorati

per fusione una sola volta perché, una volta reticolati, per riscaldamento non fondono più ma si decompongono.

E' evidente che le tecniche di lavorazione di un polimero termoplastico saranno diverse da quelle di un polimero termoindurente, così come le sue applicazioni tecnologiche.

2.2. Elastomeri

Gli **elastomeri o gomme** sono polimeri, naturali o sintetici, caratterizzati da una **deformazione reversibile**: si possono allungare sotto sforzo (anche di 10 volte) senza rompersi e quindi riprendere le dimensioni originarie quando lo sforzo cessa.

Devono avere una **struttura amorfa ma con catene flessibili** (libera rotazione attorno ai legami C-C) e vincolate in alcuni punti tra loro, mediante reticolazioni, per evitare lo scorrimento plastico del materiale sotto sforzo e la conseguente deformazione permanente. Gli elastomeri devono ovviamente presentare una T_g nettamente inferiore alla temperatura alla quale vengono utilizzate, per avere una adeguata mobilità delle catene polimeriche.

2.3. Fibre

Le fibre sono materiali che si presentano sotto forma di filamenti e come tali possono essere intrecciate per formare fili e tessuti, mediante opportune lavorazioni ed in questo caso si parla di **fibre tessili**. Le catene di polimero costituenti la fibra sono orientate mediamente nella stessa direzione e ciò impartisce al materiale le necessarie proprietà di resistenza meccanica lungo l'asse maggiore della fibra.

Vi sono **fibre naturali** costituite da cellulosa come il cotone e il lino, altre costituite da proteine come lana e seta; esistono poi moltissime **fibre sintetiche** ottenute da derivati petroliferi, come le poliammidi, i poliesteri, ecc.

Negli ultimi anni sono state prodotte le **tecnofibre**, materiali fibrosi con caratteristiche eccezionali di leggerezza e resistenza, come: fibre di carbonio, fibre di vetro, microfibre.

3. Reazioni di sintesi dei polimeri

Esistono diversi **processi di polimerizzazione** cioè di formazione delle catene polimeriche:

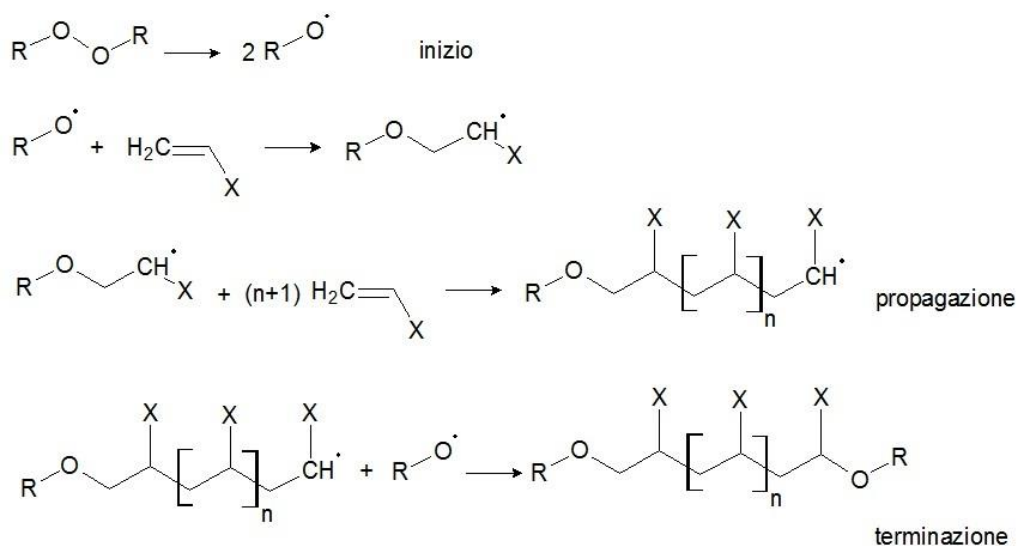
- poliaddizione/polimerizzazione
- policondensazione

3.1. Poliaddizione

La poliaddizione si effettua su **singoli monomeri** insaturi con doppi legami o ciclici, oppure su **due monomeri diversi**, uno saturo con gruppi in grado di dare addizione a doppi legami presenti sull'altro insaturo. Nel primo caso la reazione si può anche chiamare **polimerizzazione vera e propria**. Quindi il termine "polimerizzazione" indica una qualunque reazione in grado di produrre un polimero a partire dal/dai monomero/i e anche una particolare di tali reazioni.

In questo tipo di polimerizzazione si forma inizialmente un intermedio reattivo, che reagisce velocemente con una seconda molecola di monomero, trasferendo il centro reattivo all'estremità di catena, che cresce molto rapidamente per addizioni successive di ulteriori molecole di monomero, fino al suo esaurimento o alla distruzione del centro reattivo. Viene anche detta **polimerizzazione per crescita a catena** poiché il polimero si genera mediante un processo iterativo di addizione del monomero alla catena polimerica in crescita.

La poliaddizione può essere: radicalica, cationica, anionica, a seconda della natura del centro reattivo in crescita. La più comune è la **poliaddizione radicalica**, nella quale si lavora in presenza di iniziatori radicalici come i perossidi, che si frammentano in modo omolitico per effetto del riscaldamento liberando radicali e iniziando la polimerizzazione, come ad esempio nella produzione di un generico **polimero vinilico**, dove $X = H, CH_3, Cl, OH$, ecc., che avviene con un tipico meccanismo radicalico (omolitico) a catena, costituito dalle classiche fasi di inizio, propagazione e terminazione:



Si ottiene una catena di polimero costituita dal monomero vinilico che si ripete n volte e che termina alle due estremità con i frammenti dell'iniziatore radicalico.

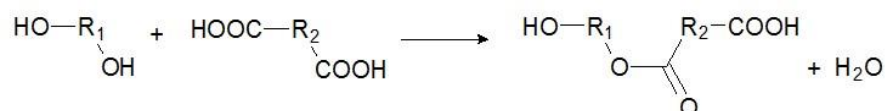
3.2. Policondensazione

In questo caso si parte da **due monomeri diversi**, con opportuni gruppi reattivi in grado di reagire eliminando sostanze secondarie (acqua, ecc.): la reazione produce la formazione di legami covalenti tra i due monomeri che si alternano regolarmente nella catena in crescita. Questo tipo di reazione è detta **polimerizzazione per crescita a stadi** in quanto prevede due stadi successivi:

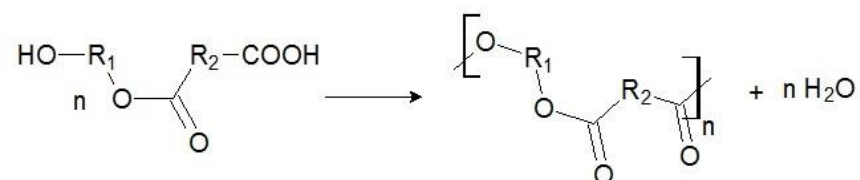
- in un primo stadio di reazione si forma il prodotto di condensazione tra i due monomeri;
- in un secondo stadio successivo, i vari prodotti di condensazione reagiscono tra loro con allungamento della catena.

Come esempio si considera la formazione di un **poliestere** partendo da un glicole e da un biacido, con eliminazione di acqua come sostanza secondaria:

1) formazione del prodotto di condensazione tra il glicole e il biacido:



2) policondensazione vera e propria, con formazione del poliestere:



4. Tipi di polimero

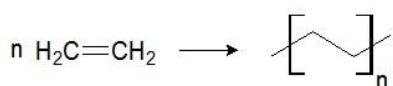
I diversi tipi di polimero vengono caratterizzati con **sigle** che li identificano in modo univoco; seguono alcuni **esempi**:

| | | | |
|------|------------------------|------|-----------------------|
| PA | Poliammidi | PS | Polistirene |
| PAN | Poliacrilonitrile | PMMA | Polimetilmetacrilato |
| PC | Policarbonato | PU | Poliuretano |
| PTFE | Politetrafluoroetilene | PVC | Polivinilcloruro |
| PE | Polietilene | SAN | Stirene-acrilonitrile |

| | | | |
|-----|---------------|----|------------------|
| PP | Polipropilene | SI | Siliconi |
| PIB | Polisobutene | UF | Urea-formaldeide |

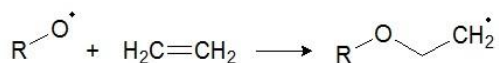
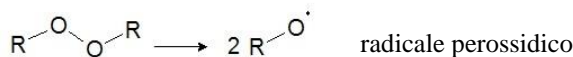
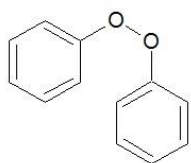
4.1. Polietilene

Si ottiene mediante polimerizzazione dall'etilene monomero, prodotto mediante steam-cracking dall'industria petrolchimica, partendo da frazioni leggere come benzine lineari ottenute dal topping del petrolio:



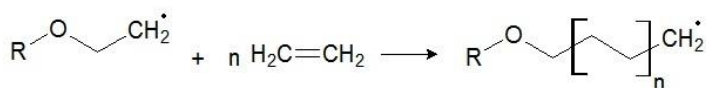
La reazione di polimerizzazione si attua in presenza di iniziatori radicalici (perossidi) ed avviene con un tipico meccanismo radicalico per crescita a catena, con le 3 fasi di inizio, propagazione e terminazione.

1. Inizio: decomposizione termica del perossido utilizzato come iniziatore, ad esempio il perossido di benzoile:



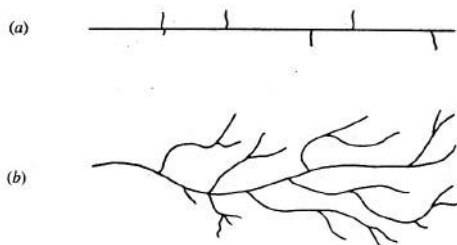
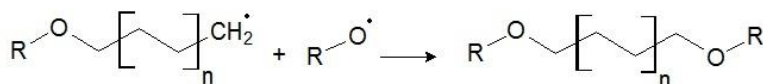
intermedio reattivo all'estremità di catena

2. Propagazione: sulla terminazione radicalica della catena si aggiungono uno dopo l'altro i vari monomeri, producendo un progressivo allungamento della catena stessa, che mantiene al termine il centro reattivo:



catena polimerica di polietilene

3. Terminazione: quando la catena è diventata molto lunga, diventa probabile la sua terminazione, cioè la catena smette di crescere perché sparisce il centro reattivo grazie a vari meccanismi di accoppiamento radicalico, come reazione con un radicale libero, accoppiamento con un'altra catena in crescita, ecc.:



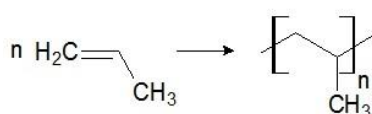
Il polietilene (PE) è un termoplastico, insolubile a freddo nei solventi, inattaccabile da acidi e basi e dotato di buone proprietà isolanti. A seconda delle condizioni operative della reazione di polimerizzazione, si ottengono materiali diversi. Il polietilene a **bassa densità** (LDPE) (b): è un solido soffice e flessibile, prevalentemente amorfo, con un peso molecolare medio tra 150.000 e 200.000 Da (Dalton = uma). Viene utilizzato per film protettivi di ricoprimento e imballaggi di piccolo spessore e film isolanti.

Il polietilene ad **alta densità** (HDPE) (a): è un materiale più duro del precedente, ad elevata cristallinità (60-80%) grazie alle catene quasi del tutto lineari e può raggiungere pesi molecolari di 200.000 Da. Ha buona resistenza meccanica e chimica e quindi viene usato per costruire oggetti di vario genere e pellicole di elevato spessore, tubi e raccordi per l'acqua, cassonetti e contenitori, taniche per la benzina.

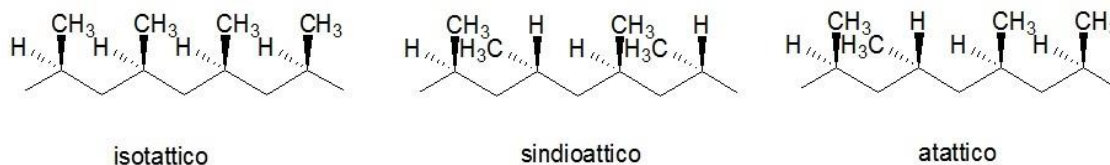
Recentemente sono stati prodotti PE ad **altissimo peso molecolare UHMWPE** (Ultra High Molecular Weight PolyEthylene) con pesi molecolari da 3 a 6 milioni di Da, utilizzati per fibre ad altissima resistenza che hanno rimpiazzato il Kevlar e lastre ultra-resistenti, utilizzate ad esempio come pista da pattinaggio.

4.2. Polipropilene

Il polipropilene (PP) si ottiene dalla polimerizzazione del propilene, ottenuto insieme all'etilene dai processi di steam-cracking:



La presenza di un gruppo metilico CH_3 - laterale alla catena origina un fenomeno di **stereoisomeria**: a seconda della disposizione nello spazio di questo gruppo si possono avere tre diversi isomeri di polipropilene:



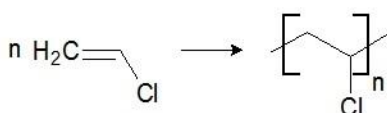
- **PP isotattico**: i gruppi metili si trovano tutti dalla stessa parte della catena. Il materiale è prevalentemente cristallino, grazie alla regolarità spaziale della catena e quindi presenta buone proprietà di resistenza meccanica;
- **PP sindiotattico**: i gruppi metili sono alternati rispetto alla catena polimerica. Il materiale ha caratteristiche intermedie tra l'isotattico e l'attattico;
- **PP atattico**: i gruppi metili sono disposti casualmente. Il materiale è prevalentemente amorfo a causa della irregolarità spaziale della catena e quindi risulta soffice e gommoso, privo di resistenza meccanica.

In una normale polimerizzazione radicalica si ottiene il PP atattico. Nel 1953 lo svizzero Ziegler e l'italiano Natta proposero un nuovo tipo di polimerizzazione, non più radicalica, ma di coordinazione, che avviene in presenza di particolari catalizzatori a base di TiCl_3 e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, detti **catalizzatori stereospecifici** o di Ziegler-Natta. Si forma un complesso catalitico sul quale avviene la polimerizzazione: a causa della particolare struttura del complesso, i diversi monomeri di propilene si possono attaccare alla catena in crescita solo se presentano il metile lontano dal complesso e quindi sempre dalla stessa parte. I catalizzatori stereospecifici permettono quindi un **controllo stereochimico** sulla polimerizzazione ed il risultato è la formazione del PP isotattico, con una elevata percentuale di cristallinità, adatto alla produzione di svariati oggetti e noto con il nome commerciale di Moplen. Per i loro studi Ziegler e Natta hanno ottenuto il premio Nobel per la Chimica nel 1963.

Il PP isotattico, oltre ad una buona resistenza meccanica, in particolare alle flessioni e distorsioni ripetute, è anche un buon isolante elettrico, resiste bene all'abrasione ed alle alte temperature, ha una buona resistenza chimica. Viene largamente utilizzato come sostituto della gomma rigida per paraurti e paraspruzzi nelle autovetture, ventole e coperture per radiatori, nella produzione di imballaggi, coperchi, contenitori di vario genere.

4.3. Polivinilcloruro

Il polivinilcloruro (PVC) si ottiene dalla polimerizzazione del cloruro di vinile, un prodotto molto pericoloso perché cancerogeno, mediante polimerizzazione radicalica, tipica dei monomeri vinilici:



Dato che il Cl laterale è disposto in modo casuale (PVC atattico), il materiale è amorfo, anche se presenta una elevata durezza e rigidità, tipica invece dei materiali cristallini. Ciò avviene perché il Cl è relativamente piccolo e quindi non ostacola l'avvicinamento delle catene di polimero e la loro interazione.

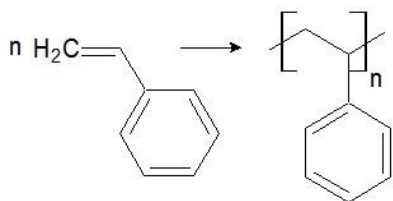
A causa della sua durezza è poco lavorabile e quindi spesso viene addizionato con plastificanti, per renderlo più malleabile. Si hanno infatti due tipi di PVC:

- **PVC non plastificato**: data la sua scarsa permeabilità ai gas e all'acqua, viene utilizzato per produrre bottiglie, vaschette e contenitori vari. In campo farmaceutico viene utilizzato per contenitori di soluzioni non iniettabili o forme solide di farmaci
- **PVC plastificato**: di solito si utilizzavano ftalati come plastificanti, anche se oggi sollevano perplessità sul loro rilascio e conseguente tossicità. Può essere utilizzato per contenitori vari, anche per plasma sanguigno umano e soluzioni endovenose

Da alcuni anni il PVC non viene più utilizzato per imballaggi alimentari, in quanto può contenere tracce di monomero, molto pericoloso. Il contenuto di cloruro di vinile libero ammesso per legge è al massimo di 1 ppm.

4.4. Polistirene

Il polistirene (PS) si ottiene dalla polimerizzazione radicalica dello stirene:

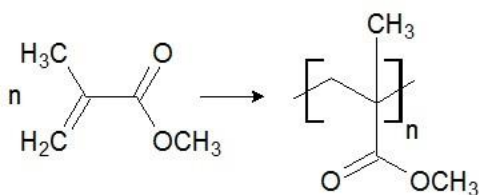


È detto anche polistirolo. Si ottiene un materiale atattico e quindi amorfo, duro, fragile e trasparente. La durezza e fragilità sono dovute alle interazioni tra gli anelli aromatici laterali alle catene di polimero. È un ottimo isolante elettrico. Viene utilizzato per bottiglie e contenitori trasparenti, adatti alla conservazione di materiali deperibili anche a basse temperature, alle quali la maggior parte dei polimeri si fessura.

Può essere prodotto sotto forma di schiuma espansa, che solidificandosi ingloba molta aria, formando il **polistirolo espanso**: in questa forma è un ottimo materiale per imballaggio e per coibentazione, date le caratteristiche di isolante termico dell'aria presente all'interno del materiale.

4.5. Polimetilmetacrilato

Il polimetilmetacrilato (PMMA) si ottiene dalla polimerizzazione radicalica del metacrilato di metile (estere metilico dell'acido metacrilico), utilizzando perossido di benzoile come iniziatore:



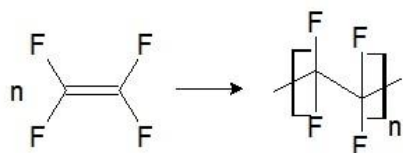
Si ottiene un polimero amorfo con pesi molecolari tra 60.000 e 100.000 Da a seconda del processo di produzione.

Il PMMA è molto duro, rigido, trasparente più del vetro, non subisce foto-ossidazione agli UV e resiste bene all'invecchiamento. È tuttavia solubile in vari solventi organici.

Viene utilizzato come sostituto del vetro (Perspex, Plexiglass) nella produzione di articoli per l'arredamento, nella produzione di vetri di sicurezza e articoli sanitari. Le lenti intraoculari per il trattamento della cataratta sono costituite da questo materiale. Una sua variante, l'idrossietilmetacrilato (HEMA), molto più idrofilo, viene utilizzato per la produzione delle lenti a contatto morbide.

4.6. Politetrafluoroetilene

Le resine polifluoroolefiniche, contengono uno o più atomi di F nel monomero. Il più comune è il politetrafluoroetilene (PTFE) noto con il marchio commerciale di Teflon, ottenuto dalla polimerizzazione radicalica del tetrafluoroetilene:



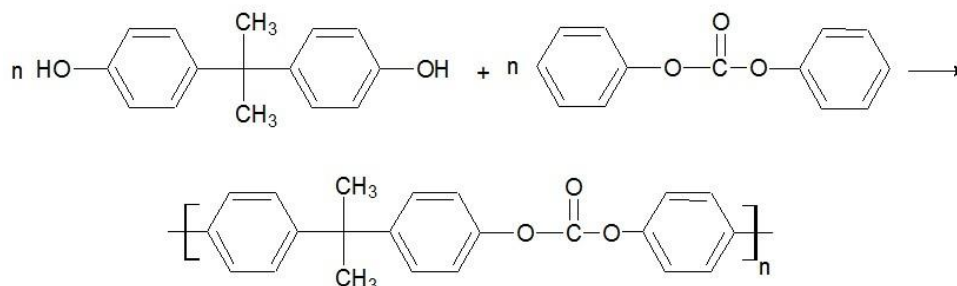
Grazie alla elevata stabilità del legame C-F i polimeri di questo gruppo sono inerti chimicamente, cioè particolarmente resistenti all'attacco chimico anche a temperature elevate; in pratica sono attaccati solo da basi forti fuse da F₂ liquido.

Il PTFE ha pesi molecolari medi da 400.000 a 900.000 Da, è un termoplastico cristallino, ottimo isolante elettrico e con un bassissimo coefficiente di attrito e quindi possiede caratteristiche autolubrificanti. Resiste fino a 300°C senza perdita di proprietà meccaniche: viene quindi usato per produrre tubi, valvole, guarnizioni, rivestimenti per circuiti elettrici.

Fino a qualche anno fa veniva usato anche per rivestimenti antiaderenti per batterie da cucina, mentre oggi è stato sostituito dalla grafite, a causa di sospette tracce residue del monomero all'interno del rivestimento polimerico.

4.7. Policarbonati

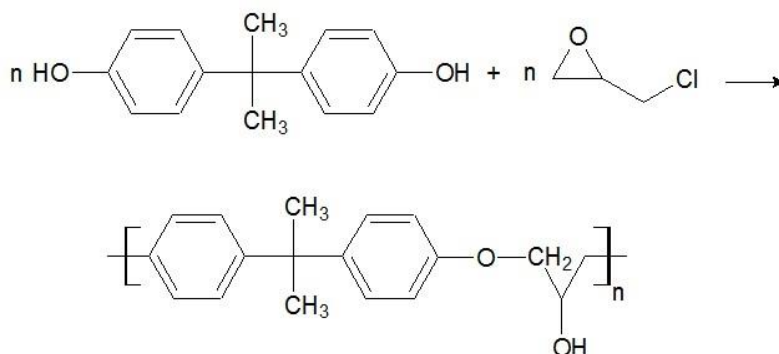
I policarbonati (PC) sono termoplastici con elevato punto di fusione, intorno a 200°C . Si ottengono mediante policondensazione (in realtà transesterificazione) tra il bis-fenolo A e il difenilcarbonato, con eliminazione di fenolo:



Si producono catene polimeriche con pesi molecolari tra 50.000 e 200.000 Da, prevalentemente amorfi a causa della rigidità delle catene causata dagli anelli aromatici; di conseguenza il PC ha una elevata trasparenza. I PC si utilizzano come sostituti del vetro per lenti e vetri di sicurezza e per oggetti che devono essere esposti al calore. Subiscono facilmente la foto-ossidazione da parte degli UV e quindi richiedono, nella loro formulazione, opportune quantità di additivi stabilizzanti alla luce.

4.8. Resine epossidiche

Sono dei termoindurenti ottenuti dalla policondensazione tra il bis-fenolo A e l'epicloridrina, con apertura dell'anello epossidico ed eliminazione di HCl:



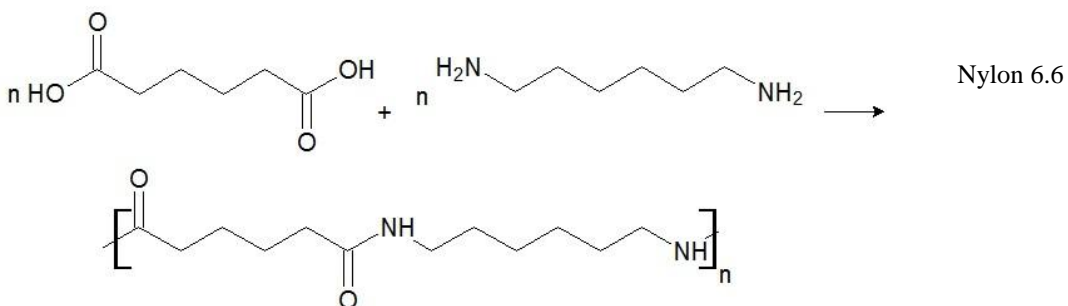
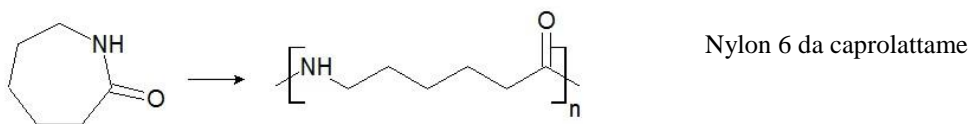
In presenza di opportuni agenti indurenti, come le ammine, le iniziali catene lineari reticolano, formando una struttura tridimensionale infusibile e insolubile. Gli indurenti amminici reagiscono con i gruppi -OH della catena, eliminando acqua e formando ponti intermolecolari che danno luogo ad una struttura finale altamente reticolata. Le resine epossidiche hanno moltissime applicazioni, come ad esempio colle industriali di particolare tenacità, rivestimenti di serbatoi e pavimenti, restauro mobili di legno e altri materiali.

4.9. Poliammidi

Le poliammidi (PA) sono polimeri termoplastici che si ottengono mediante policondensazione tra un biacido e una diammina. La loro struttura imita quella delle proteine naturali, in quanto nella catena polimerica è presente il legame peptidico -HN-CO- tipico appunto delle proteine.

Le diverse PA sono caratterizzate da sigle numeriche che indicano il numero di atomi di C dei monomeri e vengono anche indicate col nome commerciale di Nylon. Le più comuni sono la PA 6 (o Nylon 6) e la PA 6.6 (o Nylon 6.6):

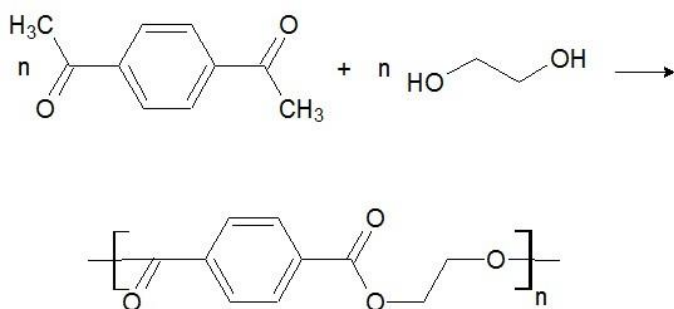
- la **PA6** si ottiene dal caprolattame, un'amide ciclica derivata dall'acido capronico a 6 atomi di carbonio, per apertura dell'anello e successiva polimerizzazione
- la **PA 6.6** si ottiene per policondensazione tra l'acido adipico e l'esametildiammina, mediante eliminazione di acqua



Sono impermeabili ai gas e quindi possono essere utilizzate per produrre recipienti per il vuoto. Hanno una struttura con un buon grado di cristallinità e quindi hanno una elevata resistenza meccanica, specie alla trazione, per cui sono largamente utilizzate nella produzione di fibre tessili.

4.10. Poliesteri

I poliesteri (PES) sono dei policondensati ottenuti dalla reazione di un biacido e di un glicole. Il più comune è il polietilenteraftalato (PET) prodotto mediante transesterificazione del dimetiltereftalato e del glicole etilenico con eliminazione di metanolo CH_3OH , in quanto l'estere è più reattivo alla condensazione rispetto all'acido tereftalico:

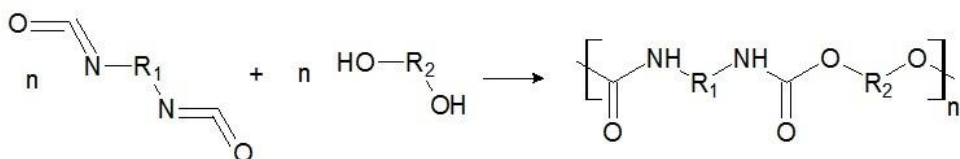


In alternativa si può condensare il glicole etilenico con l'acido tereftalico con eliminazione di acqua. E' un polimero termoplastico, di facile lavorabilità, inerte verso le soluzioni acquose, che ha sostituito in numerosi prodotti il vetro per la sua trasparenza e resistenza agli urti. Viene largamente utilizzato nella produzione di bottiglie per acqua e bibite varie.

Il polimero presenta una elevata resistenza alla trazione e può essere facilmente prodotto in forma di fibre, per la produzione di fibre e quindi filati sintetici (Terital, Terilene).

4.11. Poliuretani

I Poliuretani (PU) sono poliaddotti ottenuti dalla reazione di un diisocianato e un poliolo (minimo un diolo, ovvero un glicole):



Si possono utilizzare diisocianati alifatici o aromatici, mentre come polioli si possono utilizzare glicoli, polieteri e poliesteri, a condizione che abbiano almeno due gruppi -OH liberi per ogni monomero. Si ottengono così numerosissimi polimeri, con caratteristiche e applicazioni molto diverse: dagli adesivi alle vernici, dalle fibre (Lycra) ai termoindurenti fino agli elastomeri.

Se nella molecola di polimero rimangono gruppi isocianici liberi, aggiungendo il prodotto di acqua si ottiene sviluppo di CO₂ che rigonfia la massa polimerica e permette la produzione delle **schiume poliuretaniche**, ottimi isolanti termici e riempimenti in diverse produzioni (frigoriferi, sedili per auto, barche, edilizia, ecc.).

4.12. ABS

È un copolimero acrilonitrile-butadiene-stirene. In realtà non si tratta di un terpolimero: si miscelano meccanicamente copolimeri stirene-acrilonitrile con copolimeri butadiene-acrilonitrile, tipicamente il rapporto 70+40. A seconda delle quantità si ottengono materiali con caratteristiche diverse, caratterizzati da buone proprietà elastiche e di resistenza all'urto, utilizzati in contenitori e rivestimenti ed in campo automobilistico.

4.13. Biopolimeri

Mentre le classiche materie plastiche sono derivati del petrolio, prodotto di origine fossile, negli ultimi decenni si sono sviluppate nuovi polimeri, detti **biopolimeri** perché ottenuti da materie prime rinnovabili, più sostenibili per l'ambiente e le risorse del pianeta. Occorre comunque fare attenzione: non è sempre detto che il biopolimero sia anche **biodegradabile**, cioè facilmente eliminabile dall'ambiente, in tempi ragionevoli, grazie all'azione dei microrganismi, anche se nella maggior parte dei casi i biopolimeri hanno anche una adeguata biodegradabilità.

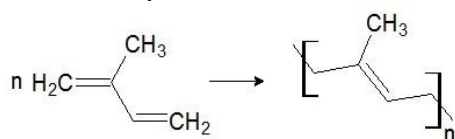
In genere i biopolimeri derivano da **estrazione** da prodotti vegetali o animali:

- polisaccaridi: amido di patata, mais, manioca e riso. Dai vegetali si possono anche ottenere ulteriori polimeri utili, come gomme (guar, carrube), pectine, chitine e chitosani;
- proteine animali: collagene, caseina, gelatina, siero di latte;
- proteine vegetali: soia, glutine di grano;
- lipidi: trigliceridi vari.

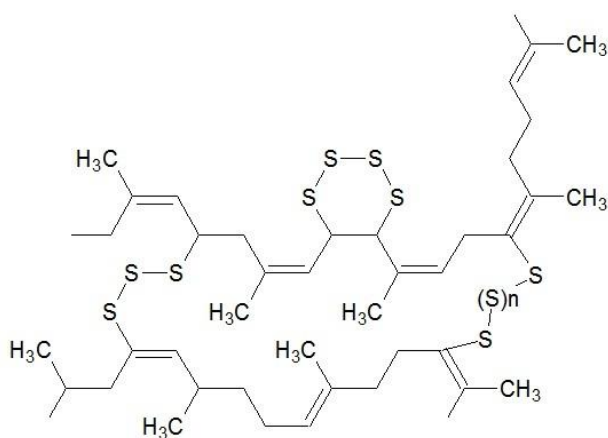
Oppure si possono ottenere biopolimeri mediante **biosintesi da microrganismi**, come ad esempio la cellulosa prodotta da batteri. I più comuni biopolimeri naturali termoplastici oggi utilizzati sono: acido polilattico, poliidrossibutirale, amidi vegetali modificati (Mater B); non mancano i termoindurenti derivanti da trigliceridi o acido lattico reticolati con ossido di etilene.

4.14. Elastomeri

La prima gomma ad essere utilizzata è stata il **caucciù**, un elastomero naturale ottenuto incidendo la corteccia dall'albero della gomma *Hevea Brasiliensis*: dalle incisioni cola un lattice nel quale si trova l'elastomero grezzo, costituito dal polimero del 2-metil-1,3-butadiene (isoprene):



Nella catena polimerica, ogni unità ripetitiva possiede ancora un doppio legame.

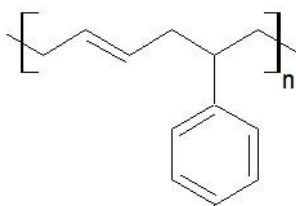


Il caucciù grezzo non è elastico perché le catene sono libere di scorrere le une sulle altre in seguito ad una forza applicata. Diventa elastico dopo **vulcanizzazione**, un trattamento a caldo con zolfo o solfuri in grado di reagire con i doppi legami residui e di formare ponti disolfuro -S-S- o polisolfuro -(S)_n- tra catene adiacenti; il caucciù vulcanizzato diventa elastico perché le catene possono solo deformarsi ma non più scorrere in seguito a trazione.

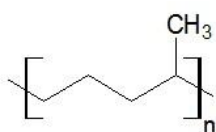
Oggi si usano moltissime **gomme sintetiche**, per soddisfare il fabbisogno di elastomeri nella produzione di svariati oggetti, che non potrebbe essere soddisfatto dalla gomma naturale.

Tra le più importanti gomme sintetiche si possono ricordare:

Gomma SBR: si tratta di un copolimero Butadiene-Stirene utilizzata per pneumatici, tubi, soles, tappeti:

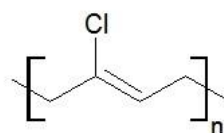


EPM: si tratta di un copolimero Etilene-Propilene monomero caratterizzata da una elasticità simile alla gomma naturale ma con una elevata resistenza all'invecchiamento e buona resistenza agli ossidanti ed agenti atmosferici:



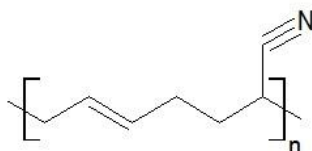
Viene utilizzata nella produzione di nastri, guarnizioni, cavi elettrici, tubi e profilati vari.

Policloroprene: è detta anche Neoprene e si ottiene polimerizzando il 2-cloro-1,3-butadiene:



E' molto resistente a vari agenti chimici e atmosferici ed è usata come rivestimento protettivo e nella produzione di tubi e articoli tecnici (guanti, mute da sub, ecc.)

Gomma NBR: è detta anche gomma Nitrile ed è un copolimero Nitrile acrilico-Butadiene:



Possiede buone proprietà di resistenza all'urto e resiste bene anche agli idrocarburi, oli e vari solventi organici. Viene tra l'altro utilizzata nella produzione dei tubi per i distributori di benzina.

4.15. Fibre

Le fibre sono costituite da catene polimeriche con orientazione preferenziale lunga l'asse della fibra. Ciò garantisce una elevata resistenza alla trazione nel senso di tale asse. Le fibre vengono utilizzate soprattutto come **fibre tessili**, sia naturali che sintetiche o artificiali.

Lana: fibra naturale proteica, costituita principalmente da cheratina, prodotta da animali. E' molto pregiata per la sua morbidezza, sofficià e coibenza. Tra le lane più importanti vi sono: lana vera e propria (pecora), mohair (capra d'Angora), cashmere (capra del Tibet), angora (coniglio d'Angora), ecc.

Seta: fibra naturale proteica costituita da un doppio filamento di fibroina tenuto insieme da una proteina collosa detta sericina. E' prodotta da un insetto, la larva del baco da seta (*Bombyx mori*) per produrre il bozzolo in cui la crisalide si trasformerà in farfalla. E' una fibra naturale molto pregiata grazie alla sua leggerezza

Cotone: fibra naturale cellulosica ottenuta dalla peluria che avvolge i semi di piante del genere *Gossypium*. E' una fibra molto resistente e adatta per produrre tessuti di ogni genere. Particolarmente pregiato è il cotone makò di origine egiziana.

Lino: fibra prevalentemente cellulosica ottenuta dal libro del Lino (*Linum usitatissimum*). Dato che contiene una parte di lignina è più rigida del cotone ma resiste meglio alla piega.

Rayon: fibra artificiale ottenuta dissolvendo la cellulosa con NaOH e CS₂, ottenendo la viscosa che può essere filata e nuovamente solidificata, producendo fibre cellulosiche, eventualmente modificate (acetilate, nitate, ecc.)

Poliammidi: fibre sintetiche proteiche, note con i nomi di Nylon, tra cui il Nylon 6 e Nylon 6.6 con caratteristiche simili alla lana naturale

Poliesteri: fibre sintetiche ottenute mediante policondensazione di glicoli e biacidi. Il più comune è il Terital ottenuto dalla policondensazione di glicole etilenico e acido tereftalico o tereftalati

Fibre acriliche: fibre sintetiche ottenute dalla polimerizzazione del nitrile acrilico. Data la loro elevata cristallinità e rigidità sono spesso utilizzate in miscela con fibre naturali (lana o cotone) per abbassarne i costi senza peggiorarne troppo la qualità.

5. Composizione dei polimeri

I polimeri non vengono quasi mai usati allo stato puro ma miscelati con additivi vari, per migliorare la lavorabilità e le caratteristiche d'uso. Ogni polimero ha quindi una sua **formulazione** caratteristica, che può comprendere anche numerosi additivi, come indicato di seguito:

- **plastificanti**: abbassano in genere T_g e quindi conferiscono flessibilità ai polimeri. In genere sono esteri dell'acido ftalico che sono completamente solubili nel polimero e, insinuandosi all'interno dei cristalliti, diminuiscono la cristallinità e quindi la rigidità. In alternativa si utilizzano composti simili come adipati, sebacati, polialcoli
- **stabilizzanti termici**: prevengono la degradazione termica durante la lavorazione. In genere sono composti organometallici a base di Sn, Pb, Ca e Zn
- **lubrificanti**: facilitano lo scorrimento del polimero fuso durante la lavorazione. Si utilizzano cere, grassi, esteri, idrocarburi e saponi metallici
- **distaccanti**: impediscono l'adesione del polimero allo stampo. Si utilizzano cere e silicani
- **riempitivi**: sono anche detti **cariche** ed hanno lo scopo di abbassare il costo del materiale senza pregiudicarne le proprietà. Tipici riempitivi, di basso costo, sono CaCO₃, fibre di vetro, legno, talco, mica, polvere di marmo, nerofumo, silice.
- **pigmenti e coloranti**: sono utilizzati per dare colore e opacità al materiale. I pigmenti sono insolubili mentre i coloranti sono solubili nel materiale che devono colorare. In alcuni casi possono assorbire le radiazioni UV e quindi prolungare la vita del materiale riducendo la sua foto-ossidazione. In altri impartiscono particolari proprietà alla luce, come ad esempio la fluorescenza
- **agenti antinfiamma**: impediscono la combustione del materiale. Una volta si usavano derivati alogenati, oggi sostituiti, causa la loro tossicità, da borati e idrossidi di alluminio e cerio.

Il problema legato all'uso di queste sostanze è che molte hanno una sospetta o conclamata tossicità, per cui è necessario controllare, con appositi saggi, che non vengano rilasciate in misura significativa nell'ambiente o agli utilizzatori.

6. Imballaggi polimerici

Gli imballaggi o **packaging** sono i materiali utilizzati per contenere merci. Hanno lo scopo di proteggere i prodotti che contengono, permetterne la manipolazione, il trasporto e la consegna al consumatore ed assicurare la loro presentazione.

In realtà il termine "packaging" indica nella filiera produttiva sia l'aspetto estetico che l'aspetto funzionale dell'imballaggio. Il termine quindi assume i seguenti significati:

- operazione per trasferire il prodotto in contenitori idonei alla conservazione;
- operazione per minimizzare i costi e massimizzare i profitti;
- operazione per garantire che il prodotto giunga al consumatore nelle migliori condizioni possibili;
- operazione per assicurare il mantenimento delle proprietà del prodotto;
- materiale utilizzato per il confezionamento.

L'imballaggio deve garantire innanzitutto la **protezione del contenuto** e la **tutela il consumatore**, conservando la qualità del prodotto, impedendo la manomissione o l'uso improprio da parte dei bambini. Occorre inoltre considerare i problemi legati all'impatto ambientale relativo allo **smaltimento** dell'imballaggio.

Si distinguono vari tipi di packaging.

Packaging primario: è l'imballaggio a diretto contatto con il prodotto. deve possedere le seguenti qualità:

- deve contenere la quantità di prodotto dichiarata in etichetta
- deve identificare esattamente il contenuto, riportando tutte le indicazioni di legge
- deve proteggere il prodotto dagli agenti contaminanti (calore, luce umidità), garantendo la conservazione fino alla data di scadenza.

Possono essere integrati nel packaging anche i dispositivi per la somministrazione del prodotto. I materiali utilizzabili per il packaging primario devono possedere specifiche caratteristiche, fissate da normative sempre più rigorose. Ad esempio nel caso di **farmaci**:

- non devono essere tossici
- non devono interferire col prodotto. Gli ingredienti della preparazione non devono essere assorbiti dal materiale che, a sua volta, non deve cedere al farmaco alcuna sostanza
- non devono provenire da processi di riciclo.

Packaging secondario: è l'imballaggio che contiene quello primario. Di solito è un astuccio che coincide con l'unità di vendita e contiene una o più unità di imballaggio primari. Deve difendere il contenuto dagli agenti esterni chimici e fisici e resistere agli urti e ai danni che si possono verificare nel trasporto.

Packaging terziario: è concepito per la protezione durante il trasporto. Un tipico esempio sono scatole o scatoloni, assemblati in pallet, che di solito non arrivano al consumatore finale.

Esistono varie normative a livello nazionale e internazionale che definiscono i **criteri per la scelta dei materiali** costituenti il packaging, che tengono conto di svariati fattori. In base a tali norme, i materiali per il packaging vengono classificati in tre **categorie di rischio** decrescente:

- materiali che vengono a contatto con prodotti assimilati dall'organismo umano (alimenti, farmaci, cosmetici)
- materiali come i precedenti ma non in diretto contatto con l'imballaggio
- materiali per prodotti che non entrano in contatto con l'organismo umano

E' necessario verificare, mediante opportuni **test di cessione o migrazione**, per i prodotti del primo tipo, la possibilità che il materiale dell'imballaggio ceda al prodotto, ad esempio un alimento, un qualche additivo in esso presente, perché potrebbe essere dannoso per la salute o tossico.

6.1. Materiali per il packaging

Sono utilizzati molti materiali, in particolare **polimeri** di vario genere, anche se non mancano materiali di altra natura. Spesso inoltre si utilizzano materiali accoppiati (poliaccoppiati) per abbinare le loro caratteristiche; si usano in particolare per il packaging di alimenti e farmaci, cioè di materiali di particolare sensibilità.

I **poliaccoppiati** sono costituiti da vari strati di materiali diversi uniti mediante accoppiamento o estrusione: si possono accoppiare materiali polimerici, alluminio, carta, ecc. I poliaccoppiati devono possedere le seguenti caratteristiche:

- devono costituire una barriera a gas (vapor d'acqua, CO₂, O₂), liquidi e aromi vari
- devono essere perfettamente saldati tra loro, in modo da garantire l'impermeabilità e la resistenza meccanica richieste
- se a contatto con alimenti devono soddisfare i requisiti di legge previsti per questi materiali
- devono essere facilmente trasportabili e immagazzinabili, anche per periodi medio-lunghi

I **principali materiali per il packaging** sono elencati di seguito:

- imballaggi pluri-materiale: blister, bustine poliaccoppiate, ecc.
- vetro: bottiglie, fiale, flaconi, boccette, ecc.
- plastiche e elastomeri: fiale, bottiglie, guarnizioni, tubetti flessibili, ecc.
- metalli: tubetti flessibile, bombolette spray, ecc.
- cartoncino e incarti vari: astucci e scatole ondulate utilizzate come packaging terziario per il trasporto
- bioplastiche

Come si vede dall'elenco, i polimeri vengono utilizzati in numerosi casi, da soli o accoppiati ad altri materiali. Molto importanti e diffusi sono ad esempio gli **imballaggi per alimenti**: sono comuni la carta, cellulosa rigenerata, banda stagnata, vetro, alluminio, materie plastiche. Spesso si usano materiali accoppiati: carta-alluminio, carta-paraffina, ecc. Sono largamente usati i polimeri, tra cui:

- polietilene HDPE (buste e bottiglie rigide) e LDPE (film sottili e bottiglie semirigide)
- polipropilene (PP) per piccoli contenitori rigidi
- polistirene (PS) per vaschette, bicchieri e posate
- polivinilcloruro (PVC) per film estensibili
- polietilenteraftalato (PET) per contenitori per liquidi, gelati, cibi precotti
- policarbonato (PC) per confezioni da forno
- poliammidi (PA) per pellicole e utensili vari

6.2. Controlli di qualità del packaging

Sui materiali utilizzati per il packaging si effettuano numerosi test chimici, fisici e microbiologici, allo scopo di controllarne la qualità e il rispetto delle norme di legge.

- **test fisici**: trasparenza, permeabilità a vari gas (O₂, vapor d'acqua), smaltimento del calore, conducibilità elettrica, variazione di colore, proprietà meccaniche (elasticità, rigidità, sforzo, ecc.)

- **test chimici:** resistenza chimica (oli e grassi, acidi, basi, solventi), sostanze volatili, bagnabilità, adesione, degradazione termica e fotochimica, test di migrazione
- **test microbiologici:** carica microbica, crescita di lieviti e muffe

Negli **imballaggi per alimenti** sono di particolare importanza i **test di migrazione (o cessione)**, che riguardano la migrazione globale e specifica nei materiali. Si deve studiare il sistema a 3 componenti: alimento - packaging - ambiente, tenendo conto che gli scambi di materiali (gassosi, liquidi o talora solidi) possono avvenire in tutte le direzioni. Ad esempio può penetrare O₂ che degrada l'alimento dall'ambiente, oppure l'imballaggio può cedere una vernice che lo ricopre all'alimento, ecc.

Questi test sono particolarmente significativi per quei materiali detti **FCM** (Food Contact Material) destinati al contatto diretto con gli alimenti, per valutarne il grado di idoneità alimentare.

Per i polimeri vale la **legislazione italiana** (D.M. 21/3/73 e successive modifiche), in armonia con le norme della Unione Europea, in particolare il Regolamento 10/2011 indicato come PIM (Plastic Implementation Measures). Secondo queste norme la cessione/migrazione di sostanze da parte di un imballaggio può essere:

- **migrazione globale:** quantità massima di sostanza che il packaging può cedere al suo contenuto;
- **migrazione specifica:** riferita a singole tipologie molecolari (ammine, cloruro di vinile, bisfenolo A, plastificanti, ecc.).

Viene inoltre definita anche la **quantità massima residua:** massima quantità di una sostanza che può essere presente in un imballaggio, ad esempio di un monomero residuo o di un plastificante.

I test vengono effettuati direttamente con gli alimenti che il packaging è destinato a contenere oppure, quando ciò non è possibile, perché ad esempio hanno una composizione complessa e quindi non sarebbe agevole individuare tracce della sostanza ceduta, con appositi **liquidi simulanti**, più semplici, definiti per legge, tra cui:

| Regolamento CE 10/2011 | | |
|------------------------|--|--|
| Simulante A | Etanolo 10% v/v | Alimenti acquosi con pH > 4,5 |
| Simulante B | Acido acetico 3% p/v | Alimenti acquosi con pH < 4,5 |
| Simulante C | Etanolo 20% v/v | Alimenti contenenti alcol fino al 20% e molti ingredienti organici |
| Simulante D1 | Etanolo 50% v/v | Alimenti contenenti alcol >20% ed emulsioni O/W |
| Simulante D2 | Olio vegetale | Alimenti con grassi liberi in superficie |
| Simulante E | MPPO - ossido di polifenile modificato | Alimenti secchi, solo per prove di migrazione specifica |

Si utilizza il simulante opportuno in relazione all'alimento che si vuole testare all'interno di **test di laboratorio standardizzati** effettuati nelle condizioni reali di utilizzo dell'imballaggio, in condizioni di tempo e temperatura standardizzate per i diversi materiali. Le condizioni del test devono essere quelle peggiori previste per l'imballaggio: ad esempio se si sta testando un materiale per bottiglie di plastica destinate a contenere acqua per più di 24 ore a temperatura ambiente, cioè tra 20°C e 40°C (condizioni previste per lo stoccaggio in un magazzino), il test di migrazione va condotto sul materiale plastico delle bottiglie per 10 giorni a 40°C.

Il liquido simulante scelto dipende dal tipo di contenuto del packaging. Ad esempio:

- per test di cessione al vino si utilizza il simulante B;
- per il cioccolato si utilizza il simulante D2;
- per un contenitore di gelato si utilizza il simulante A.

In alcuni casi il valore ottenuto con il simulante va ridotto dividendo per un **coefficiente di riduzione (DRF)** per tener conto della minor capacità di estrazione dell'alimento rispetto al simulante.

La normativa europea stabilisce inoltre:

- **LMG:** limite di migrazione globale, di 10 mg/dm² o 60 mg/kg per le materie plastiche e, in Italia, 8 mg/dm² o 50 mg/kg per tutti gli altri materiali;
- **LMS:** limiti di migrazione specifica, espressi in ppm e diversi per le diverse sostanze;
- **LMS(T):** limite di migrazione specifica totale, definito come somma massima consentita di sostanze cedute ai vari materiali o liquidi simulanti.

Di seguito sono riportati alcuni **esempi di limiti LMS:**

- oggetti di ceramica riempibili: Pb = 4,0 mg/l Cd = 0,3 mg/l
- oggetti di acciaio inossidabile: Cr³⁺ = 0,1 mg/kg Ni = 0,1 mg/kg
- bisfenolo A: 0,6 mg/kg
- cloruro di vinile: 0,01 mg/kg
- tetrafluoroetilene: 0,05 mg/kg

Ovviamente quanto più LMS è basso, tanto più la sostanza/elemento ceduto dal packaging è pericolosa per la salute.

7. Analisi dei polimeri

Esistono numerose analisi dei polimeri, finalizzate a valutarne la struttura chimica e le proprietà (meccaniche, ottiche, elettriche, ecc.).

7.1. Viscosimetria

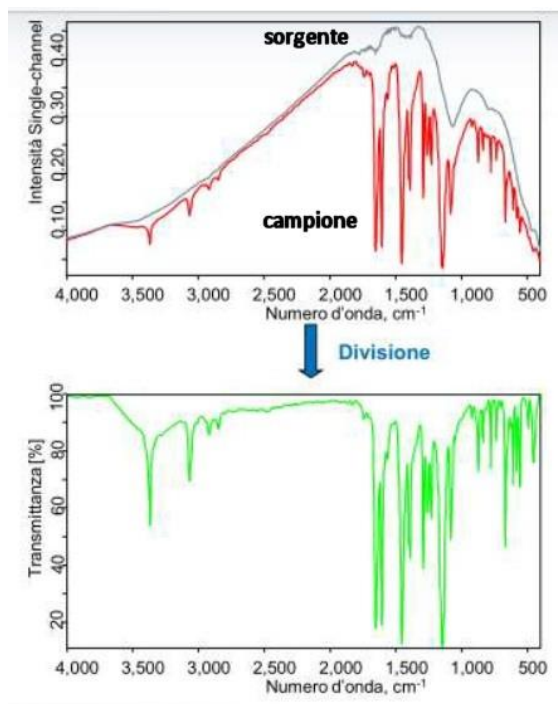
Mediante opportuni **viscosimetri** è possibile valutare la viscosità intrinseca di polimeri fusi. La viscosità è la resistenza interna del materiale allo scorrimento viscoso, in pratica l'attrito interno, dovuto all'interazione tra le diverse catene di polimero, quando il materiale viene fatto scorrere plasticamente.

Questo parametro è correlato al **peso molecolare medio** e all'**indice di dispersione**, cioè alla distribuzione dei pesi molecolari. Ciò consente di caratterizzare il polimero prodotto e valutarne l'idoneità per le diverse applicazioni.

I viscosimetri sono semplici e poco costosi; inoltre si tratta di una misura assoluta e non relativa e quindi non è richiesta una calibrazione. Il processo può essere automatizzato e quindi si presta a seguire le reazioni industriali di polimerizzazione.

7.2. FT-IR, FT-ATR

L'analisi in IR ha lo scopo di individuare i gruppi funzionali presenti e quindi caratterizzare chimicamente il polimero. L'**FT-IR** sfrutta la trasformata di Fourier per ottenere spettri più precisi e in modo più rapido, tramite l'ausilio di un PC. L'apparecchio contiene un interferometro, ad esempio quello di Michelson, che produce l'interferogramma, trasformato in seguito nello spettro IR mediante l'algoritmo matematico FT.



Si procede nel seguente modo:

- prima si registra l'interferogramma della sola sorgente, si converte in spettro IR mediante l'algoritmo FT e si memorizza nel PC in forma digitale (RSC - Reference Single Channel)
- quindi si registra l'interferogramma del campione, si trasforma in spettro IR mediante l'algoritmo FT e si memorizza nel PC in forma digitale (SSC - Sample Single Channel)
- infine il software di gestione dell'apparecchio rapporta i due spettri, facendo SSC diviso RSC: in tal modo vengono eliminati i segnali della sorgente non assorbiti ed infine il PC elabora lo spettro IR risultante del campione

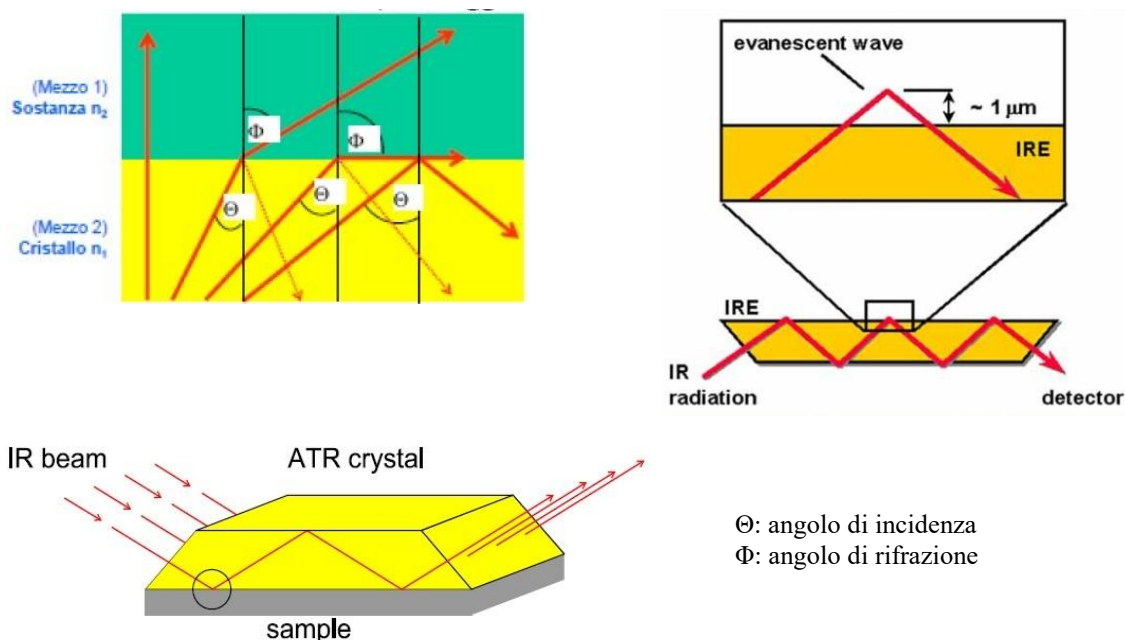
Nell'analisi in IR particolare cura va posta nella **preparazione del campione**. Esistono varie possibilità per preparare un polimero all'analisi in IR:

- i poliaccoppiati vanno innanzitutto separati nei loro componenti: ciò è possibile mediante immersione in specifici solventi (acqua calda, acetato di etile, ecc.) che separano e eliminano selettivamente i diversi strati del laminato. Ogni strato è quindi analizzato separatamente
- poiché i polimeri sono in genere termoplastici, è possibile fonderli e ridurli in strati e pellicole sottili mediante stiramento; le pellicole sottili o le lastrine vengono inserite direttamente nel portacampione
- fusione del polimero e deposizione tra due finestre di NaCl o KCl
- dissoluzione in tetraidrofurano THF e deposizione della soluzione all'interno delle finestre di NaCl o KCl
- produzione di pastiglie, mescolando il polimero in polvere con KBr e successiva compressione.

Spesso si manifesta qualche problema dovuto alla non perfetta omogeneità del campione così preparato e quindi alla conseguente scarsa riproducibilità. A volte il materiale non è campionabile perché non deve subire alcun processo distruttivo: in questo caso si può effettuare solo una **analisi della sua superficie**.

La tecnica **FT-ATR (Attenuated Total Reflection)**, ovvero Riflettanza Totale Attenuata, risolve la maggior parte di tali problemi: in questo caso lo spettro IR viene misurato non in assorbanza ma in **riflettanza**, utilizzando sempre la tecnologia FT per la produzione dello spettro.

In pratica si utilizza un normale apparecchio FT-IR con un particolare portacampione, costituito da un singolo cristallo di un materiale con elevato indice di rifrazione: diamante (è il migliore ma risulta molto costoso), seleniuro di zinco ZnSe (meno costoso ma si graffia facilmente durante la pulitura seguente una analisi, effettuata con acqua, metanolo, isopropanolo), germanio Ge (con caratteristiche migliori rispetto a ZnSe). Questi materiali hanno indici di rifrazione nettamente superiori ai campioni di solito analizzati.



Il campione, sotto forma di pellicola sottile (quindi anche direttamente il packaging, senza nessuna preparazione preliminare!) viene fatto aderire perfettamente al cristallo e quindi si inviano le radiazioni IR dalla sorgente all'interno del cristallo, con un angolo di incidenza superiore al suo angolo limite.

In queste condizioni la radiazione IR non penetra nel materiale del campione ma viene riflessa all'indietro all'interno del cristallo varie volte (riflessione totale), fino all'uscita verso il rivelatore. Ogni volta che il raggio incide sulla superficie di separazione dei materiali si crea un'onda evanescente (evanescent wave) che penetra nel campione per circa 1-3 μm , viene parzialmente assorbita in modo caratteristico dai gruppi funzionali presenti e quindi, dopo riflessione, si riunisce alla radiazione principale (riflessione totale attenuata - ATR).

Questo comportamento genera uno **spettro IR di riflessione** (o riflettanza) della superficie del campione a contatto con il cristallo, del tutto simile ad un normale spettro IR registrato in assorbanza. In questo modo si acquisiscono informazioni sulla natura del materiale che costituisce la superficie del campione: l'ATR infatti è utile non solo per l'analisi dei polimeri ma, essendo un metodo non distruttivo e attuabile anche con apparecchi portatili, permette di analizzare anche campioni che devono rimanere integri (reperti archeologici, pigmenti di quadri e materiali pittorici in genere, ecc.) e analizzabili in loco.

Analizzando il segnale prodotto, ad esempio con la tecnica FT, si ottengono le stesse informazioni di un normale spettro IR e quindi si può caratterizzare il materiale del campione (il polimero o lo stesso packaging) senza particolari processi preliminari di preparazione.