



Poliesteri: sintesi, classificazione e proprietà

Giulio Malucelli

Politecnico di Torino

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

Viale Teresa Michel 5, 15121 Alessandria

giulio.malucelli@polito.it

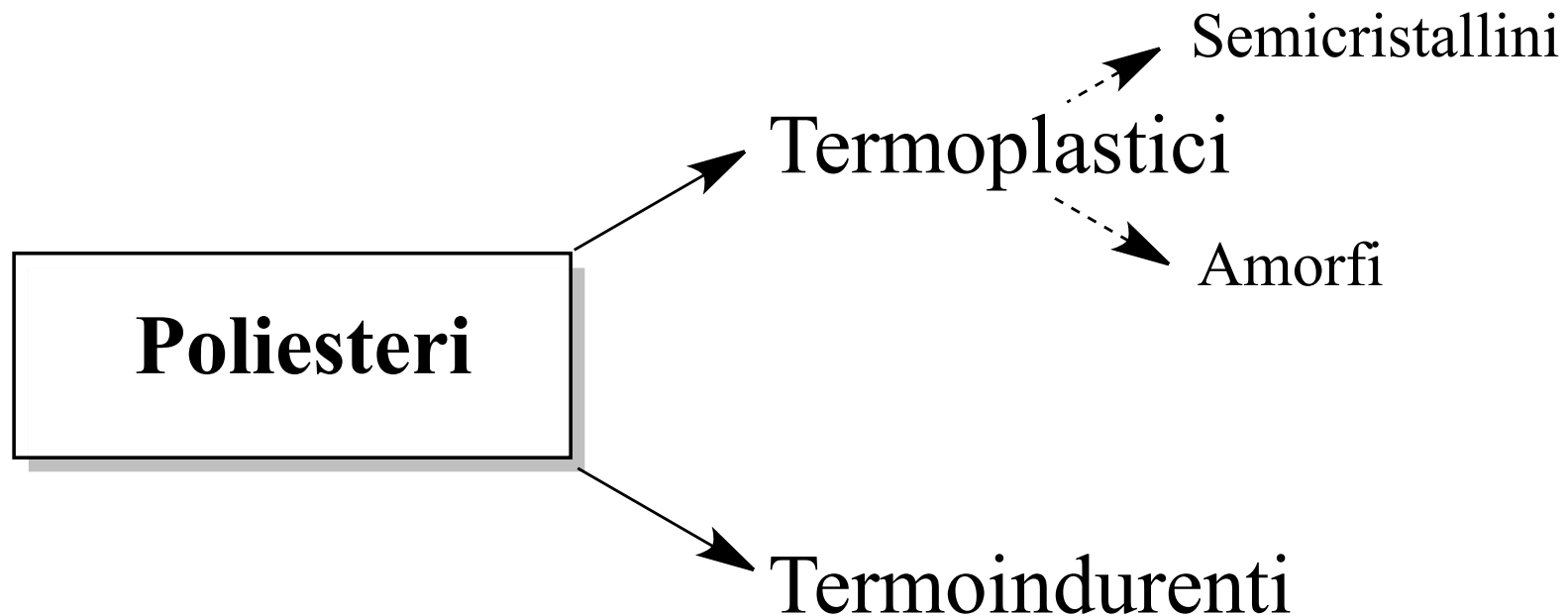
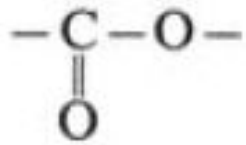


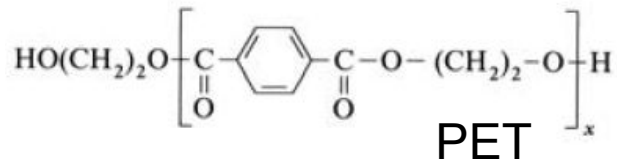
Convegno Nazionale

I Poliesteri: produzioni e lavorazioni

Como, 30 Maggio 2014

Poliesteri: tecnopolimeri (*engineering plastics*) di largo consumo e con proprietà variabili in un ampio intervallo





Poliesteri termoplastici

poli(etilene tereftalato) PET
(+ comonomeri < 5%)

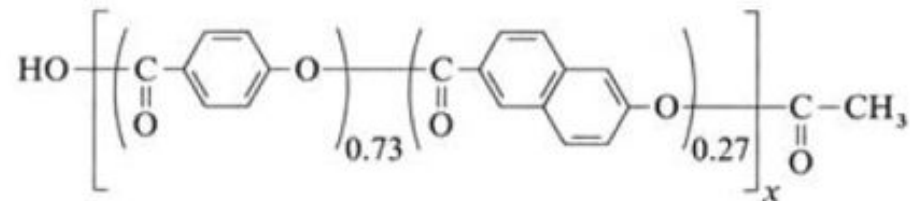
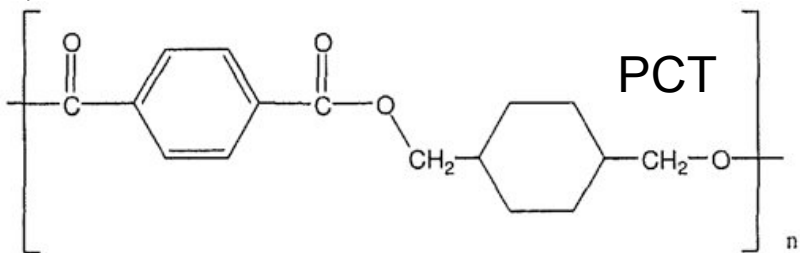
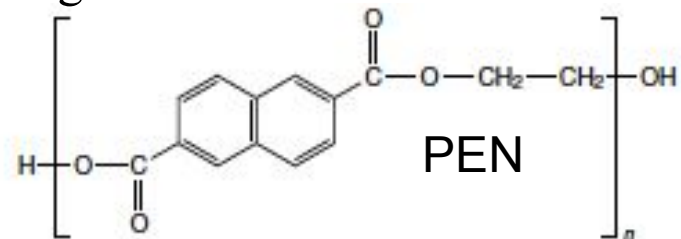
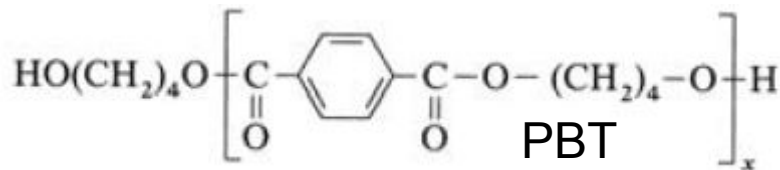
poli(butilene tereftalato) PBT

poli(1,4-cicloesandimetilene tereftalato) PCT

poli(etilene 2,6-naftalendicarbossilato) PEN

copoliestere a base di unità tereftaliche,
glicole etilenico e 1,4-
cicloesandimetanolo (PETG o PET-G)

poliesteri di origine microbica



Vectra

Poliesteri termoindurenti

resine GP - "general-purpose": a base di anidride ftalica, anidride maleica e glicole

resine ISO - "isoftaliche": a base di acido isoftalico, anidride maleica e glicole

resine DCPD: terminate con dicitlopentadiene

resine vinilestere: non sono resine poliesteri vere e proprie, ma resine polietere terminate con gruppi estere

Tipologia	Natura dell'unità di ripetizione	Metodo di sintesi
Poliesteri termoplastici lineari ad alto peso molecolare (>10000)	Generalmente alifatica	<ul style="list-style-type: none"> - polimerizzazione di alcoli bifunzionali con acidi bicarbossilici - polimerizzazione di alcoli bifunzionali con diesteri o dicloruri - polimerizzazione per apertura di anello di lattoni
Poliesteri termoplastici lineari o ramificati a basso peso molecolare (<10000)	Alifatica, semi-aromatica, aromatica	- polimerizzazione di acidi bicarbossilici saturi, alifatici o aromatici con alcoli bifunzionali o miscele di alcoli bi e trifunzionali
Poliesteri a basso peso molecolare (<10000)	Semi-aromatica, aromatica	- polimerizzazione di alcoli di-, tri- o polifunzionali con acidi carbossilici aromatici o con acidi grassi saturi o insaturi
Poliesteri insaturi	Alifatica, semi-aromatica, aromatica	- polimerizzazione di alcoli polifunzionali e acidi carbossilici insaturi e successiva reticolazione con diluenti reattivi (es. stirene)

Elastomeri termoplastici

- poliesteri-polieteri
- poliesteri-poliesteri

Presenza di segmenti *hard* di PBT (blocchi cristallini, cross-link fisici) e di segmenti *soft*, formati da politetrametilenglicole (nei poliesteri-polieteri) e da poliesteri alifatici (policaprolattone, nei poliesteri-poliesteri)

SINTESI DI POLIESTERI TERMOPLASTICI

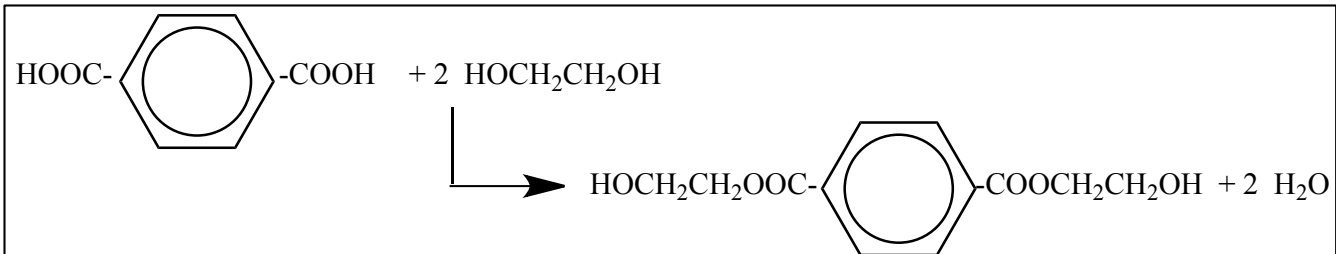
Esterificazione diretta di *acidi bicarbossilici* (o *diesteri*) con dioli



In generale:

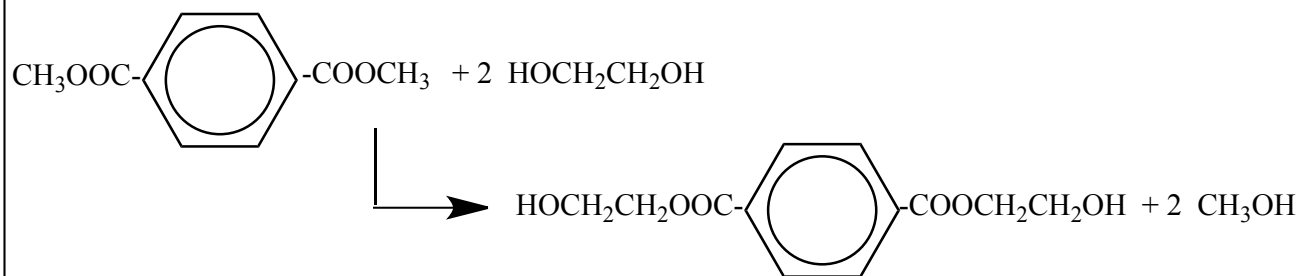
- Cinetica di reazione di ordine 3 in assenza di catalizzatori
- Cinetica di reazione di ordine 2 in presenza di catalizzatori (miscele di sali di metalli bivalenti, acidi, basi)

SINTESI PET

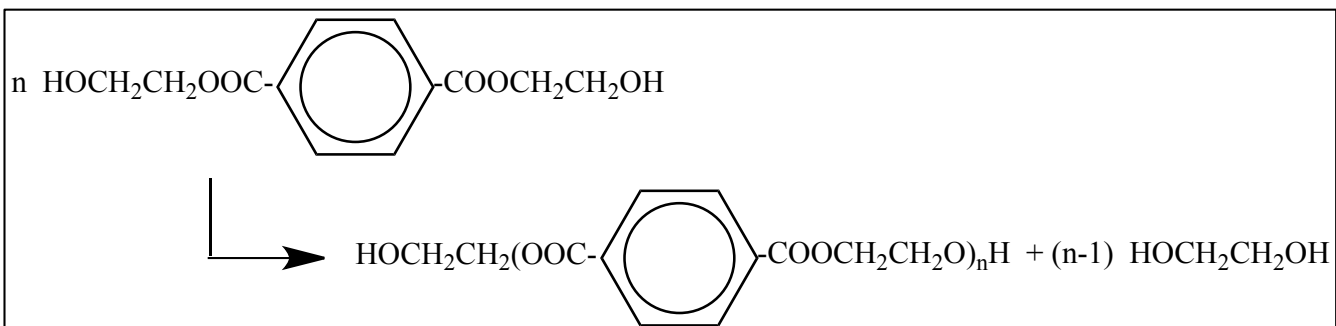


← No cat.

I stadio di reazione

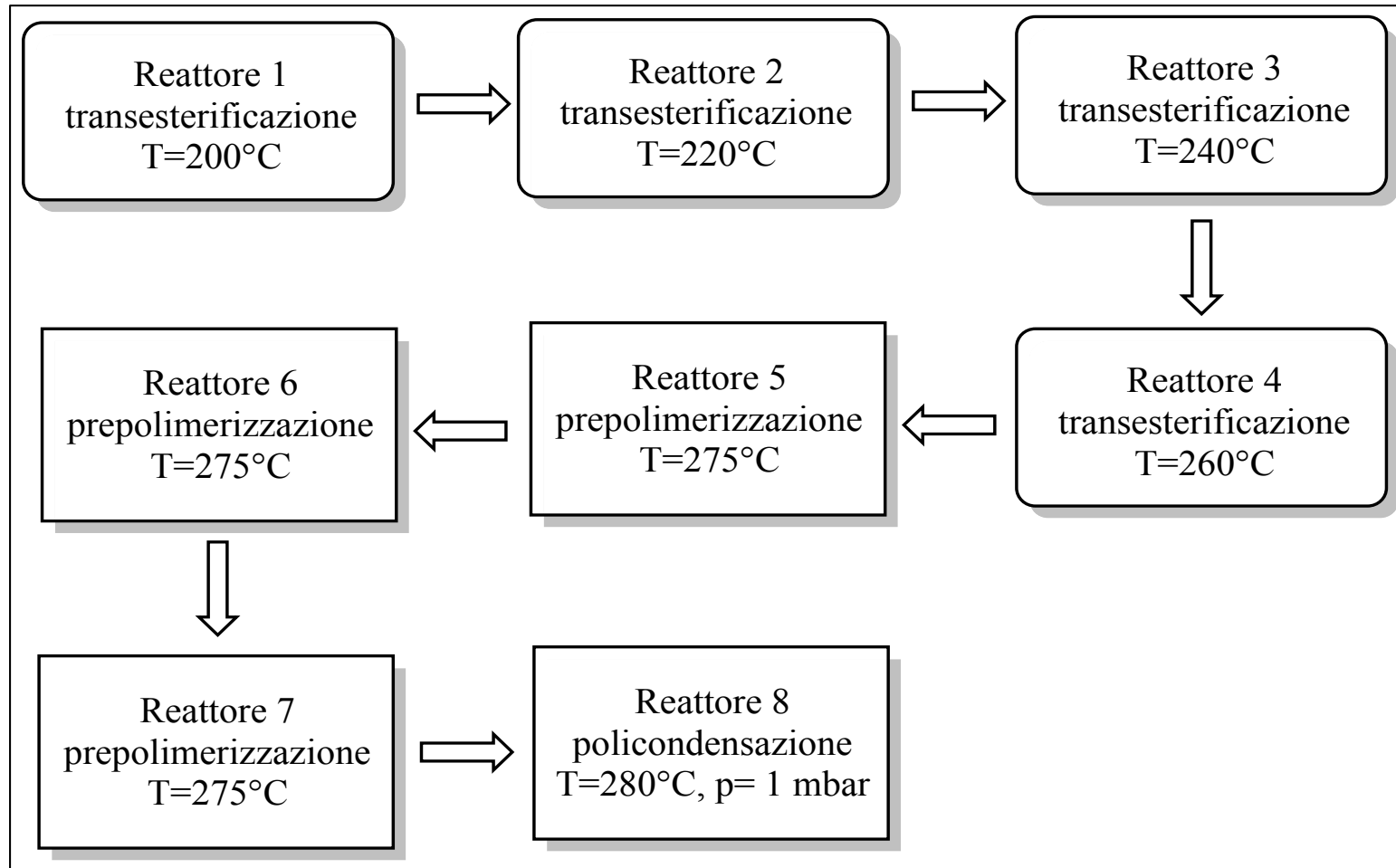


← Con acetati
di Mn, Co,
Zn, Ca

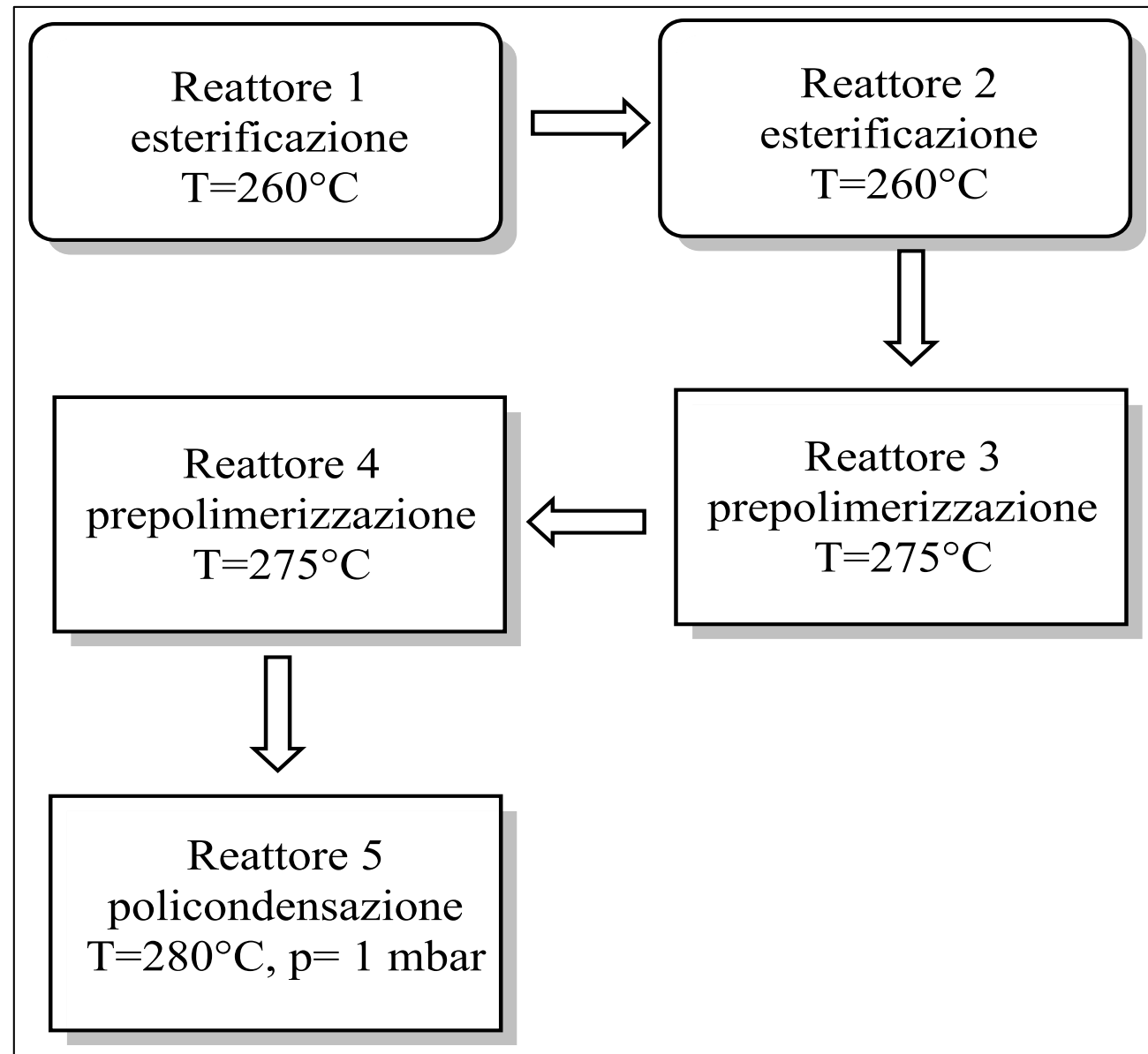


II stadio di reazione
(alta T, bassa p e cat.)

Partendo da **diesteri (es. sintesi PEN)**:



Partendo da **diacidi**:

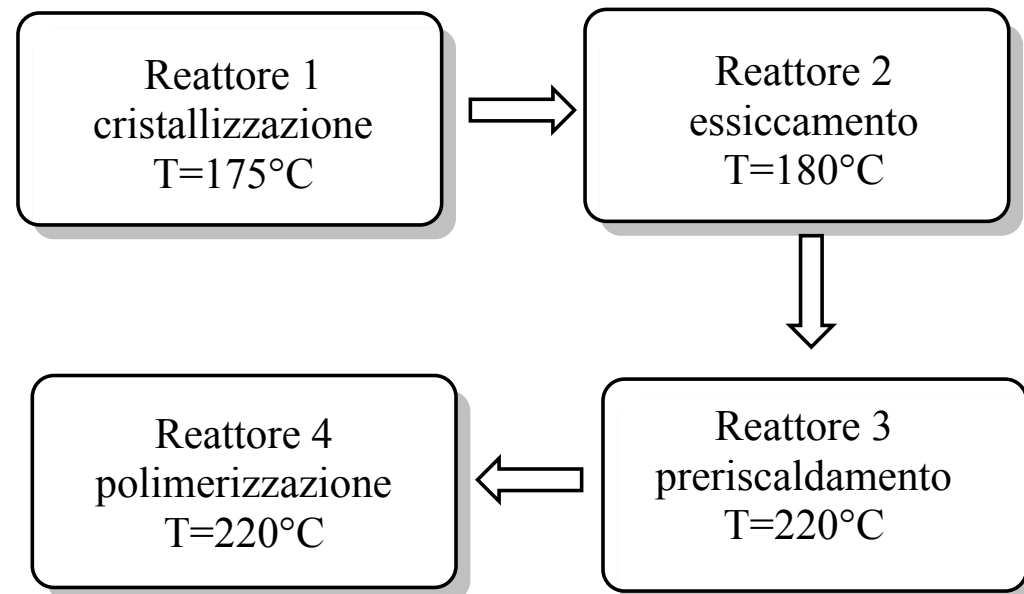


Considerazioni (1/2):

- ✓ Possibilità di reazione collaterale: dimerizzazione del glicole etilenico (ad elevata T e con catalizzatori acidi)
- ✓ possibili fenomeni di degradazione (decomposizione termica dei gruppi terminali con formazione di aldeide acetica) quando le reazioni sono protratte per tempi troppo lunghi (8-10 ore a T elevate)
 - si interrompe il processo quando si raggiunge un peso molecolare che corrisponde ad un valore di viscosità in soluzione pari a circa 0.6 dl/g.

Considerazioni (2/2):

- ✓ Bottiglie: richiedono un PM più elevato (viscosità 0-7-0.9 dl/g) → processo di rigradazione o *solid-stating* (6-8 h):



SINTESI DI POLIESTERI TERMOINDURENTI

poliestere



diluyente reattivo

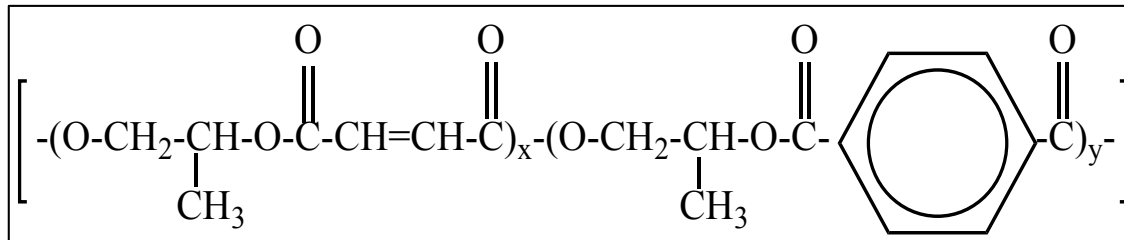


stirene

metil-stirene

alchil-metacrilati

RESINA POLIESTERE INSATURA



Monomeri impiegati:

- anidride ftalica
- anidride maleica e/o acido fumarico
- acidi bicarbossilici alifatici o aromatici
- glicoli o miscele di glicoli

Processo a singolo stadio

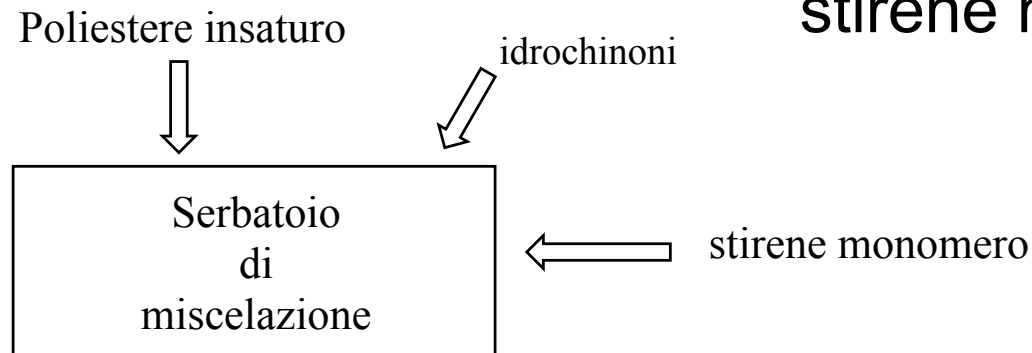
Processo a due stadi

Processo a singolo stadio

T= 180-200°C; 3-20 h



- ✓ bassissimo contenuto di acido carbossilico residuo (0.1-0.5 mmol/g)
- ✓ peso molecolare medio numerale generalmente compreso tra 700 e 3000
- ✓ soddisfacente viscosità, tra 300 e 500 cP, valutata in una miscela della resina contenente il 40% di stirene monomero



Processo a due stadi

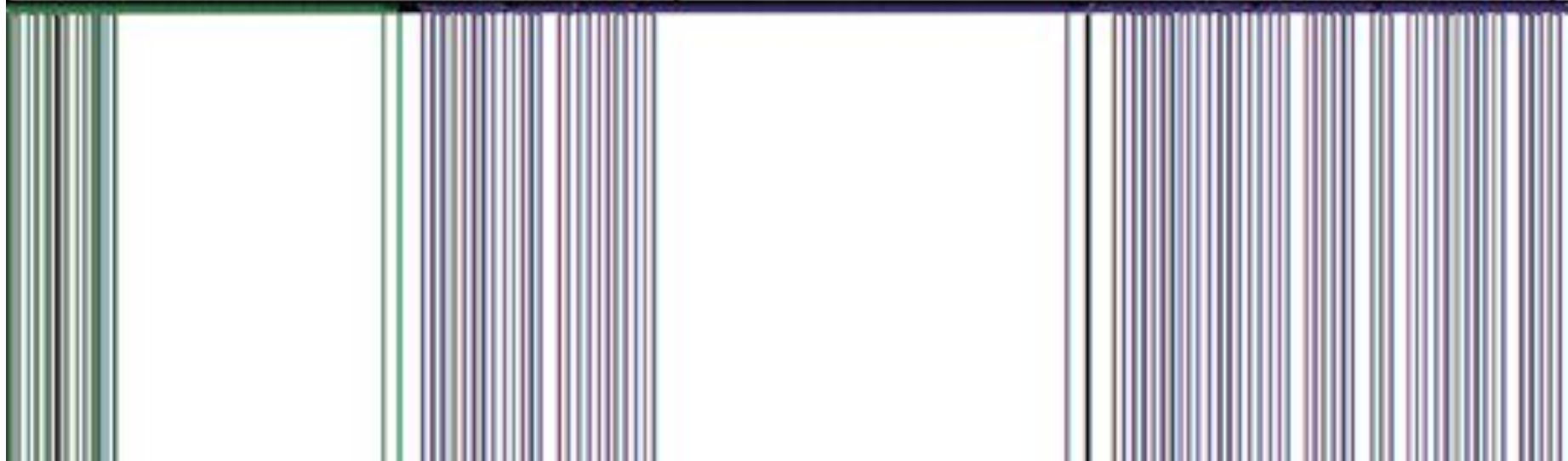
È utilizzato in presenza di acidi bicarbossilici aromatici (acido isoftalico), che hanno problemi di solubilità e cinetiche molto più lente rispetto all'anidride maleica.

Primo stadio: reazione tra glicole e acidi aromatici, con formazione di un estere intermedio a basso peso molecolare con gruppi OH terminali

Secondo stadio: l'intermedio è trasferito in un secondo reattore dove reagisce con l'anidride maleica e così si ottiene la resina poliesteri insatura.

Componenti chimici delle resine poliesteri insature e loro effetto sulle proprietà delle resine

Componente	Caratteristiche conferite alle resine
<i>Anidridi/acidi</i>	
Anidride ftalica	Basso costo, compatibilità con lo stirene monomero
Anidride maleica	Resistenza chimica, rigidità
Acido adipico	Flessibilità, tenacità a frattura
Acido isoftalico	Tenacità a frattura, resistenza chimica
Acido tereftalico	Elevata resistenza termica
<i>Glicoli</i>	



Proprietà delle resine poliesteri insature

	Tipologia di resina		
Proprietà	<i>DCPD</i>	<i>General-purpose</i>	<i>Iso</i>
Contenuto di stirene (%)	40	40	40
Viscosità	bassa	media	elevata
Resistenza a trazione (psi)	7000	8000	10000
Allungamento	1	1.5	2.5
Modulo a flessione (kpsi)	600	500	500
Temperatura di distorsione termica (°C)	70	80	100

Proprietà dei poliesteri termoplastici

Parametri reticolari e proprietà fisiche di PET e PBT (reticolo triclino)

	Poliestere		
	PET	PBT – forma α	PBT – forma β
a (nm)	0.448	0.486	0.472
b (nm)	0.589	0.596	0.579
c (nm)	1.071	1.165	1.300
α (°)	99.8	99.7	102.7
β (°)	117.6	116.0	120.2
γ (°)	111.5	110.8	103.7
Volume cella (nm ³)	0.2123	0.2615	0.2729
Densità teorica cella (g/cm ³)	1.501	1.397	1.338
Densità effettiva cella (g/cm ³)	1.41	1.34	

PET e PEN:

- bassa velocità di cristallizzazione (a causa dell'elevata energia di attivazione della transizione conformazionale gauche-trans del glicole etilenico)
- Tempi di semicristallizzazione: alcuni minuti

PBT e PCT:

- elevata velocità di cristallizzazione
- assenza di agenti nucleanti
- adatti ai cicli di stampaggio ad iniezione impiegati per la produzione di articoli tecnici.
- Tempi di semicristallizzazione: alcuni secondi

Proprietà termiche

Poliestere	T_m (°C)	T_g (°C)
PET	255	75
PBT	225	40
PCT	290	85
PEN	265	120

T_m funzione di:

- contenuto di comonomeri
- conformazione del cicloesano (nel caso del PCT)
- perfezione/regolarità dei cristalli polimerici

T_g funzione di:

- contenuto di comonomeri,
- grado di cristallinità/orientamento
- storia termica del polimero

Comportamento reologico

$$MV = a \cdot Mn^b \quad (\text{bassi shear stress}) \quad \text{Newtoniani}$$

$$MV = c \cdot Mn^d \cdot \gamma^e \quad (\text{elevati shear stress}) \quad \text{Shear thinningi}$$

Parametro	PET	PBT
a	1.77 E-10	1.85 E-16
b	3.5	4.8
c	7.0 E-5	3.25 E-6
d	2.47	2.75
e	-0.29	-0.44
Energia di attivazione (kJ/mol)	55.6	41.8

Comportamento meccanico

Poliestere	Condizione	Modulo elastico (MPa)	Carico di rottura (MPa)	Allungamento a rottura (%)
	tal quale	2400	25	270
PET	bi-orientato	5700	181	28
	+ 30% GF	10500	158	3
PBT	tal quale	2550	55	78
	+ 30% GF	9650	124	2
PEN	tal quale	2520	46	196
	bi-orientato	8380	233	25

Osservazioni:

- i poliesteri non si usano mai tal quali, ma sempre in forma orientata (per fibre, film e bottiglie) o rinforzati con fibre
- Sono in genere eseguiti trattamenti di heat setting per stabilizzare dimensionalmente fibre, bottiglie e film in PET

Altre proprietà

- ◎ Significativo assorbimento di acqua (fino allo 0.1%): → durante il processing dei poliesteri si possono verificare delle degradazioni idrolitiche, che possono causare una forte riduzione del peso molecolare e pertanto delle proprietà termomeccaniche.
- ◎ Buona resistenza ai solventi organici più comuni
- ◎ Infiammabilità (gradi non FR) con incandescent dripping
- ◎ Discrete proprietà dielettriche (impiego per esempio per connettori, film per condensatori, ...)