UNIVERSITÀ DI PISA

# CHIMICA MACROMOLECOLARE INDUSTRIALE

## ELISA MARTINELLI

| | |
|---|---|
| Academic year | 2022/23 |
| Course | CHIMICA INDUSTRIALE |
| Code | 158CC |
| Credits | 6 |

| Modules | Area | Type | Hours | Teacher(s) |
|---|---|---|---|---|
| CHIMICA MACROMOLECOLARE INDUSTRIALE | CHIM/04 | LEZIONI | 48 | ELISA MARTINELLI |

## Obiettivi di apprendimento

### *Conoscenze*
Al termine del corso lo studente:
- avrà appreso i criteri di scelta dei prodotti e dei processi più moderni e vantaggiosi per la produzione industriale di polimeri tecnologici;
- avrà appreso le problematiche connesse con la produzione su scala industriale e il suo impatto socio-economico e ambientale
-saprà definire correlazioni struttura-proprietà dei polimeri industriali in riferimento alle loro prestazioni in settori applicativi.

### *Modalità di verifica delle conoscenze*
Le conoscenze saranno valutate in base all'abilità dello studente di discutere criticamente i contenuti del corso e di applicare concetti generali a diversi contesti.

### *Capacità*
Al termine del corso lo studente sarà in grado di:
- svolgere una ricerca delle fonti e di applicarle a contesti industriali;
- presentare una relazione scritta su un particolare argomento assegnato;
- discutere un particolare argomento assegnato in una relazione orale.

### *Modalità di verifica delle capacità*
Lo studente dovrà preparare e discutere una presentazione orale sull'attività svolta durante il corso.

### *Comportamenti*
Lo studente svilupperà:
- sensibilità alle problematiche industriali dei polimeri tecnologici;
- sensibilità alle problematiche di impatto ambientale e riciclo dei polimeri industriali.

### *Modalità di verifica dei comportamenti*
Durante il corso sarà verificato il  grado di sensibilità alle tematiche dello studente mediante esemplificazione di 'casi di studio' specifici.

## Prerequisiti (conoscenze iniziali)
Sono  richieste conoscenze di base della chimica industriale e della chimica macromolecolare. All'inizio el corso saranno comunque forniti gli elementi essenziali per la comprensione dei principali concetti di chimica macromolecolare necessari per il corso.
Sono inoltre richieste conoscenze di termodinamica classica, chimica organica, chimica analitica e chimica inorganica.

## Indicazioni metodologiche
Attività per l'apprendimento:
- lezioni frontali;
- preparazione di relazioni scritte/orali;
- studio individuale;

- ricerca bibliografica.

Oltre le normali attività didattiche, il docente incontra gli studenti su appuntamento e usa la posta elettronica per comunicare con loro.

## Programma (contenuti dell'insegnamento)

Il corso intende fornire un'ampia comprensione della moderna chimica macromolecolare industriale con riferimento alla preparazione industriale, caratterizzazione e applicazione di tecnopolimeri e super-tecnopolimeri, derivanti in special modo da polimerizzazione a stadi. Attenzione particolare sarà dedicata all'analisi delle proprietà fisico-chimiche in vista dei possibili impieghi nei più importanti campi di applicazione su larga scala e in settori di nicchia. Il programma sarà, nello specifico, così articolato:

Generalità sui polimeri di interesse industriale come specialties e high-performance. Le materie plastiche per uno sviluppo sostenibile e compatibile con l'ambiente. La produzione industriale chimica mondiale e rilevanza dei polimeri. L'industria chimica dei polimeri in Italia. Settori di applicazione dei polimeri in Italia e nel mondo. Produzione industriale dei polimeri da petrolio e da fonti rinnovabili. Import e export. Mercato e costi.

Richiami sulla polimerizzazione a stadi (policondensazione): generalità e rilevanza industriale. Meccanismo e cinetica. Pesi molecolari e distribuzione dei pesi molecolari. Dipendenza del peso molecolare dalle condizioni di reazione.

Le poliammidi. Generalità. Nomenclatura corrente e nomenclatura IUPAC. Proprietà chimico-fisiche e meccaniche. Preparazione industriale delle poliammidi: PA6 e PA6,6. Reazioni delle poliammidi: acidolisi, amminolisi e ammonolisi. Trans-ammidazione. Riciclo e riuso.

Idrolisi delle poliammidi. Reazioni di degradazione delle poliammidi: termodegradazione, termoossidazione, fotoossidazione, fotodegradazione. Possibili meccanismi. Stabilizzazione delle poliammidi. Additivazione e stabilizzazione dei polimeri: varie classi e meccanismi degli antiossidanti e dei fotostabilizzatori. Agenti antifiamma e intumescenti.

Produzione industriale della PA6: produzione del caprolattame secondo vie alternative, con riguardo alle vie a più basso impatto ambientale. Produzione industriale della PA6,6: produzione di acido adipico e di esametilendiammina da varie materie prime; processi di polimerizzazione. Processo di produzione industriale e impianto di idrolisi/polimerizzazione del tipo VK per PA6: flow-sheet dell'impianto industriale continuo con esame delle varie fasi di produzione fino al compounding. Produzione industriale di altre poliammidi da esametilendiammina: PA6,9, PA6,10, PA6,12. Intermedi e monomeri. Produzione industriale di altre poliammidi: PA4,6, PA11, PA12, PA13 e PA13,13. Intermedi e monomeri da varie materie prime, con particolare riferimento a quelli da fonti rinnovabili. Applicazioni delle poliammidi di più ampio uso: fibre e plastiche.

Le arammidi. Generalità e sviluppo industriale. Produzione industriale delle arammidi e dei principali monomeri e intermedi. Produzione dell'acido tereftalico. Cenni ai cristalli liquidi termotropici e liotropici. Processi di filatura del Kevlar da soluzioni liotropiche. Richiami sulle proprietà meccaniche dei polimeri: curve sforzo-deformazione, modulo elastico, duttilità/fragilità, tenacità e resilienza. Proprietà meccaniche delle arammidi. Applicazioni industriali delle arammidi.

Le poliiimmidi. Generalità e sviluppo industriale. Dianidridi e dianiline industriali. Produzione industriale delle poliimmidi, con particolare riferimento al Kapton. Poliimmidi termoplastiche. Poliimmidi termoindurenti: PMR15 e LARC13; Kerimid. Proprietà e applicazioni in ambiti tecnologici. Polibenzimidazolo (PBI), polibenzossazolo (PBO) e polibenzotiazolo (PBTz): produzione industriale, proprietà e applicazioni.

I poliesteri. Introduzione ai poliesteri aromatici: PET, PBT, PCT e PEN. Produzione industriale di monomeri e intermedi per poliesteri da varie materie prime. Produzione industriale del PET per condensazione e per transesterificazione. Produzione di PET e specifiche del PET per imballaggi. PET biorientato per usi alimentari. Permeabilità dei polimeri. Applicazioni industriali del PET come fibre e in compositi. Applicazioni industriali di PBT, PEN e PCT. Poliesteri elastomeri termoplastici. Cenni al PEF. Bio-PET da biomasse: produzione di bio-p.xilene da biomasse di varia natura.

Cristallizzazione da fase fusa. Cinetica di cristallizzazione isoterma: nucleazione e accrescimento. Equazione di Avrami-Evans. Cristallizzazione secondaria. Energia libera di formazione e energia libera di trasporto. La transizione vetrosa. Polimeri amorfi. Equazione di Williams-Landel-Ferry. Dipendenza della velocità di cristallizzazione dalla temperatura. Agenti nucleanti. Cristallizzazione e blow-molding del PET. Poliesteri termotropici. Preparazione industriale di intermedi e prepolimeri da varie materie prime.

Poliesteri termotropici. Produzione industriale di Vectra e Xydar. Polimerizzazione per acidolisi. Proprietà e applicazioni industriali. Lavorazione dal fuso dei poliesteri termotropici. Cenni a elementi di viscoelasticità e reologia: comportamenti non newtoniani dei polimeri fusi e in soluzione. Applicazioni come super-tecnopolimeri.

Poliesteri alifatici: oligomeri come plastificanti e poliesteri dioli da reazioni di policondensazione. Cenni ai poliesteri biodegradabili di origine batterica (PHA) e da fonti rinnovabili (PLA) e petrolchimiche (PCL). Cenni alle resine alchidiche.

Poliesteri insaturi: generalità e sviluppo industriale. Preparazione industriale da anidride/diolo da varie materie prime: isomerizzazione maleato-fumarato. Reticolazione con monomeri vinilici. Catalizzatori e acceleratori della polimerizzazione radicalica. Polimerizzazione open-mold per grandi manufatti.

I policarbonati. Sviluppo industriale dei policarbonati. Sintesi industriale dei monomeri e vie alternative all'uso del fosgene. Produzione industriale del policarbonato del bisfenolo A: polimerizzazione interfacciale e per trans-esterificazione. Policarbonati e copolicarbonati: proprietà e applicazioni. Altre applicazioni industriali del bisfenolo A: resine epossidiche, poliarilati.

Alcuni esempi di super-tecnopolimeri: polisolfoni (PSU, PESU), polietere-etere-chetoni (PEEK, PEKK), polifenilensolfuro (PPS).

I poliuretani. Aspetti industriali e di impatto ambientale. Tossicità degli isocianati. Sintesi industriale dei diisocianati da fosgene e da vie alternative. Produzione dei poliuretani. Reattività degli isocianati e degli uretani. Dioli e polioli per poliuretani alifatici e aromatici, oli uretanici. Preparazione industriale di poliuretani per schiume flessibili e rigide. Poliuretani espansi: proprietà di isolamento termico delle schiume. Impatto ambientale degli agenti rigonfianti (CFC, HCFC, HFC, HC, HFO): ODP, GWP. Poliuretani elastomeri termoplastici e poliuretani-poliuree. Cenni ai poliuretani per rivestimenti, sigillanti e adesivi.

## Bibliografia e materiale didattico

Libri di testo, capitoli di enciclopedie e materiale bibliografico vario saranno consigliati allo studente. Le diapositive delle lezioni frontali saranno messe a disposizione dello studente.

## Indicazioni per non frequentanti

Non ci sono particolari restrizioni o ulteriori obblighi per gli studenti non frequentanti. La frequenza è consigliata, ma non obbligatoria.

UNIVERSITÀ DI PISA

## Modalità d'esame

L'esame consiste in una prova orale.
Tale prova orale della durata media di 30-40 minuti tra ilo studente e il docente riguarda i contenuti del corso e serve a valutare il grado di apprendimento, in particolare la capacità di elaborare criticamente e autonomamente i principali concetti applicandoli ai diversi contesti proposti allo studente.
Il colloquio avrà esito positivo se lo studente dimostrerà di essere in grado di esprimersi in modo chiaro e di usare la terminologia scientifica corretta e se risponderà correttamente alle domande concernenti i principali concetti del corso.

*Ultimo aggiornamento 29/07/2022 13:35*