

di Maurizio Galimberti
Direttivo, Associazione Italiana Scienza e Tecnologia
delle Macromolecole
www.aim.it



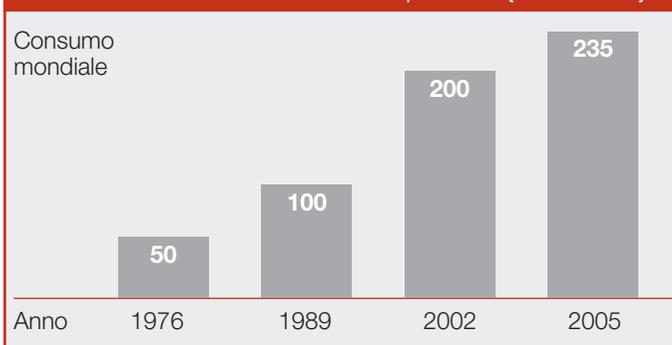
PRESENTE E FUTURO DELLE MATERIE PLASTICHE

Questo articolo è dedicato ai polimeri più importanti per la loro diffusione e dunque per la loro presenza nella vita dell'uomo: le plastiche. Ne vuole riassumere la situazione attuale ma soprattutto vuole rivolgere lo sguardo al loro futuro.

“ **I** riconobbe/Ettore, e freddo corse gli per l'ossa/un tremor, né aspettarlo ei più sostenere, ma lasciate le porte, a fuggir diessi/atterrito. Spiccosi ad inseguirlo/fidato Achille ne' veloci piedi” [1]. Chissà quante volte abbiamo letto questi versi così evocativi: è la sfida finale fra Ettore e Achille, descritta da Omero nel Canto XXIII dell'Iliade. Anche se il momento è tragico, le emozioni più immediate che sentiamo, accanto al sollievo di non essere inseguiti da Achille, sono quelle dovute alla veloce corsa, alla competizione fra i due eroi. E se ci ricordiamo il significato nel mondo greco delle competizioni sportive, considerate un allenamento per la battaglia, possiamo magari anche meditare come l'eroe omerico affrontasse avversari e nemici essenzialmente a mani nude, potendo al meglio contare su cuoio e bronzo. Non poteva dunque disporre l'eroe greco dei materiali di cui per esempio si gioveranno gli atleti che parteciperanno alle prossime Olimpiadi di Pechino. E non è solo l'etimologia dal greco antico

che ci permette di ricordare che fra i materiali olimpici a Pechino la parte del leone sarà probabilmente svolta da quelli polimerici. Un polimero è un ottimo esempio di come l'unione faccia la forza, con molte (poli) unità (meros), o piccole molecole se preferiamo, che si uniscono a dare materiali dalle sorprendenti ed irrinunciabili proprietà. Se un atomo di carbonio dà un gas, una decina un

Tab. 1 - Consumo mondiale di materiali polimerici (in milioni di t)



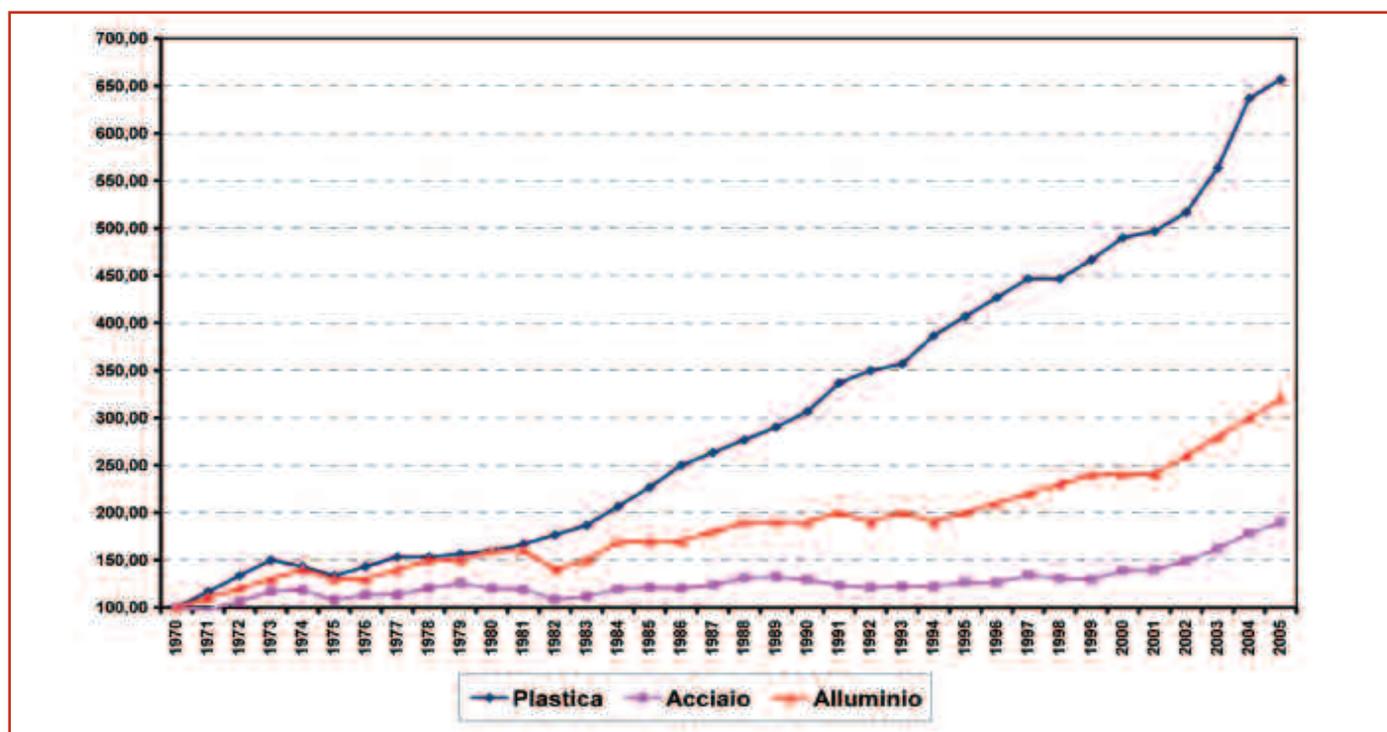


Fig. 1 - Aumento relativo del consumo di plastica, alluminio, acciaio dal 1970 al 2005

liquido e ce ne vogliono perlomeno venti-trenta per avere una cera, è grazie alle migliaia di atomi di un polimero che si ottengono proprietà fisico-meccaniche ed applicazioni di rilievo.

Prima di cominciare con qualche doveroso numero, è opportuno ricordare il vero *fil rouge* di questo tipo di analisi: i materiali sono da sempre i protagonisti delle risposte che si devono dare ai bisogni fondamentali dell'uomo e del pianeta. E dunque un polimero ha avuto e avrà fortuna se è in grado di dare risposta a bisogni fondamentali dell'uomo e se l'uomo sarà "disposto a pagare" per ciò.

I polimeri e le plastiche. Una realtà dai grandi numeri

La Tab. 1 (v. pagina precedente) riporta il consumo mondiale dei materiali polimerici, dagli anni Settanta fino ad oggi. La stima relativa al 2005 è pari a circa 235 milioni di t, mentre il tasso di crescita annuo è intorno al 4% [2].

I polimeri termoplastici sono certamente i più diffusi. Nella sola Europa Occidentale è stato rilevato nel 2003 un consumo pari a 40 milioni di t, a fianco di 10 milioni di t di materiali termoindurenti [3]. Del resto, i polimeri termoplastici sono i materiali che più hanno visto aumentare il loro consumo negli ultimi decenni, come si vede in Fig. 1, nella quale si riporta il confronto con alluminio ed acciaio. Alcune materie plastiche rappresentano la larga parte dei polime-

ri prodotti, come indicato dalla Tab. 2. Essi sono dunque nell'ordine: polietilene (PE), polipropilene (PP), polivinilcloruro (PVC), polietilentereftalato (PET), polistirene (PS). Si può oggi stimare un consumo mondiale di polietilene e di polipropilene pari ad almeno, rispettivamente, 50 e 30 milioni di t.

A testimonianza di come la plastica accompagni la nostra vita, si stima una media mondiale di consumo pro capite pari ad almeno 25 kg, che arriva fino a 90-100 kg nelle aree industrializzate [4]. È noto come il violento sviluppo industriale di cui sono protagonisti Paesi come Cina ed India renda difficili e provvisorie tali valutazioni. Per avere un'idea di ciò, basti ricordare che un

Tab. 2 - Consumo di polimeri termoplastici (in milioni di t) in Europa Occidentale nel 2005

Polimero	Consumo (t x 1.000)	Indice relativo (PE = 100)
LDPE + LLDPE + HDPE	12,7	100
LDPE + LLDPE	7,6	59,8
HDPE	5,2	40,9
PP	7,9	62,2
PVC	5,7	44,9
PET	2,6	20,8
PS/HPS + ABS/SAN	2+0,8	15,7+6,6
Poliammidi	0,8	6,4

aumento di 10 kg di consumo pro capite per la Cina corrisponderebbe ad un aumento totale di 13 milioni di t, pari a circa il 6% della produzione mondiale.

Il continuo sviluppo dei materiali polimerici ha subito rallentamenti solo in occasione delle crisi petrolifere (prima metà degli anni Settanta ed inizio anni Ottanta) [4] per poi prontamente riprendere e vi è ormai una correlazione lineare fra il tasso di sviluppo di un Paese ed il consumo di materiali polimerici. Nel settore delle gomme, caratterizzato da consumi più contenuti, pari a circa 20-25 milioni di t, è interessante citare il caso della gomma naturale, l'elastomero più utilizzato e che proviene peraltro da una fonte rinnovabile. Le piantagioni di gomma naturale sono un esempio di impianto *sold out*: se non si ricostruissero i pneumatici per autocarro, rivulcanizzando sulla carcassa un nuovo battistrada, la gomma naturale disponibile non sarebbe sufficiente.

La plastica: dalle proprietà alle applicazioni

È dunque chiaro che la vita dell'uomo non può fare a meno dei materiali polimerici. Un noto chimico, Leo Mandelkern, si è chiesto se dopo l'era della pietra, del ferro e del bronzo, la nostra non potesse essere chiamata l'era delle macromolecole. Ma perché i polimeri hanno avuto così tanto successo? È noto come il vero e forse unico *fil rouge* dei materiali polimerici sia la loro leggerezza: a parità di prestazioni con altri materiali, i polimeri vincono per leggerezza.

Tab. 3 - Principali applicazioni dei materiali plastici

Applicazione	%
Imballaggio	37,2
Casa	20,1
Edilizia e Costruzioni	18,5
Elettrico, Elettronico	8,5
Industria	5,8
Autoveicoli	8
Agricoltura	1,9

A Milano, al Museo della Scienza e della Tecnica vi è un bello spazio dedicato ai polimeri e vengono proiettati anche i famosi "caroselli con Gino Bramieri", dedicati al Moplen, descritto anche come leggero e silenzioso. Chi farebbe oggi caso che un oggetto in polipropilene cadendo non fa lo stesso rumore di uno di metallo: ciò forse ci dà un'idea di come un nuovo materiale, come era il polipropilene negli anni Sessanta, possa veramente entrare nella vita delle persone cambiandone le abitudini.

Ma certo i polimeri hanno fatto successo grazie all'incredibile varietà delle loro proprietà: sono plastici o elastici, con basso

carico o alta rigidità, fragili o resilienti, morbidi o duri, isolanti o conduttori, trasparenti o meno, facilmente colorabili ed infine processabili con molteplici tecnologie ed utilizzabili in un ampio intervallo di temperatura. Hanno molti pregi da un punto di vista ingegneristico, potendo essere trasformati in molti e diversi manufatti utili alla vita dell'uomo, e le plastiche più diffuse sono anche facilmente riciclabili.

I molti e diversi impieghi sono ricordati in Tab. 3 [2].

L'industria della plastica è robusta in Europa Occidentale, con un consumo nel 2004 di più di 40 milioni di t ed all'origine di ciò vi è la combinazione delle proprietà sopra ricordate, della durata delle prestazioni e della facile disponibilità del materiale. Leggerezza, flessibilità e facile processabilità fan sì che più della metà dei beni materiali in Europa siano imballati in materiali plastici, che rappresentano però meno del 20% del peso totale di tutti gli imballaggi. Le applicazioni per la casa ed in generale per le costruzioni sono assai diversificate: dall'isolamento ai tubi a serramenti e finestre a larga parte del design. Le nuove generazioni di plastiche forniscono al mondo degli autoveicoli alte prestazioni combinate con comfort, sicurezza, risparmio nel consumo di carburante e ridotto impatto ambientale.

Negli altri articoli di questa rivista, vengono riportati esempi significativi di nuovi materiali e di nuove applicazioni. Per tornare rapidamente alla leggerezza e ricordarne un'applicazione affascinante, si può citare l'esempio degli aerei più leggeri, grazie alla fusoliera in fibra di carbonio, quale ad esempio il Boeing B-787 Dreamliner: maggiore leggerezza e molto meno consumo di carburante.

La plastica come il frumento, lo zucchero, il rame...

E dunque, anche se i nomi dei polimeri sono sconosciuti ai più, i loro numeri e la loro diffusione sono tali da poterli accomunare al frumento, allo zucchero, al caffè, a metalli quali il rame, ovverosia a materiali tradizionalmente indicati come *commodities*, materie prime il cui prezzo è soggetto alla legge della domanda e dell'offerta [5]. I polimeri termoplastici sono dunque sempre più visti come materie prime da cui partire per arrivare alle prestazioni che il mercato richiede. Ed infatti le sfide che l'industria delle plastiche si trova oggi ad affrontare derivano anzitutto dall'alto costo delle fonti da cui i polimeri derivano, a partire dal barile di petrolio (arrivato a 80 dollari), dall'esplosione della domanda, in particolare a seguito dello sviluppo dei Paesi asiatici, con il conseguente rischio di *shortage*, e dall'aumento del prezzo dei polimeri termoplastici e dei prodotti da essi derivati [6]. Un produttore di polimeri certo si trova con condizioni al contorno favorevoli: si

alto costo del petrolio ma anche altissima domanda fino a non poter soddisfare tutte le richieste. E vi è sempre più la tendenza all'integrazione dei produttori di materie plastiche con le aziende che invece gestiscono gas e petroli: non solo l'esempio delle compagnie del Medio Oriente ma anche il recente annuncio del *merging* fra Basell e Lyondell.

I tratti più significativi del mondo dei polimeri termoplastici possono essere dunque così riassunti: consumi molto alti, a tre cifre come milioni di t, forte dipendenza dal prezzo delle materie prime naturali da cui derivano (petrolio e gas), forte esplosione della domanda. A ciò va aggiunta la drammatica variazione della situazione dei produttori, caratterizzata da continue fusioni con la comparsa di pochi *big players*. È facile qui ricordare come esempio l'avventura della produzione del polipropilene in Montedison, passata attraverso Himont, dopo la fusione con Hercules, Montell, dopo l'accordo con Shell per approdare infine in Basell, dopo l'ulteriore accordo con Basf, che ha anche segnato l'addio dell'industria italiana al mondo del polipropilene. Inoltre, gli impianti di produzione sono diventati sempre più grandi e sovente oggetto di processi di delocalizzazione, dal mondo occidentale all'estremo oriente.

Si vendono prestazioni

Con queste condizioni al contorno, mentre è dunque chiaro il ruolo primario delle plastiche come materiali, è lecito chiedersi: si possono affermare nuovi polimeri, c'è spazio per nuovi polimeri, magari di massa? Per rispondere a questa domanda dovremmo chiedere ad Ettore e Achille, dobbiamo cioè sempre ricordarci che un nuovo materiale si può affermare se risponde a un bisogno reale. Nel 2002, Mr. Sinclair di SRI diceva "A new polymer has to have a flagship property, that the market needs" e sul *Chemical and Engineering News* del 2005 si può leggere: "You might invent something that could solve a real problem, and possibly make a difference to people's lives" [7]. Cosa si può dire allora della produzione di nuovi polimeri?

Il futuro nel mondo delle plastiche. Polimeri di massa o di nicchia?

La Fig. 2 riporta la famosa "piramide dei polimeri", con la previsione elaborata nel 1975 per la fine del secolo scorso. Era dunque ipotizzato che le plastiche più importanti avreb-

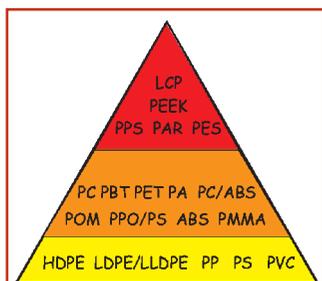


Fig. 2 - Presenza sul mercato di commodities e specialties. Previsione del 1975 per il 1995. Grafico elaborato da [4]

bero lasciato il posto ai cosiddetti *engineering plastics*. Oggi sappiamo che non è andata così: nell'esplosione del consumo dei polimeri, i protagonisti sono stati e sono i materiali termoplastici più importanti: PE, PP, PVC, PET, PS.



Fig. 3 - Unità ripetitiva di un copolimero alternato etilene/monossido di carbonio

La difficoltà di sviluppo dei nuovi polimeri. Alcuni esempi

È possibile fare una serie di esempi di nuovi polimeri che non hanno infine raggiunto i volumi di mercato che erano stati previsti. Forse il più famoso è quello dei polichetoni (in Fig. 3 vi è l'unità ripetitiva), cioè dei copolimeri fra etilene, propilene e monossido di carbonio. Malgrado le proprietà assai interessanti del polimero, dall'alto punti di fusione alla tenacità, all'alta resistenza chimica alle buone proprietà barriera, malgrado il grande sforzo di ricerca e sviluppo (con più di 300 brevetti e 200 pubblicazioni) e le grandi aziende coinvolte, da Shell a BP, Amoco e Montell, i polichetoni non hanno trovato applicazione commerciale, fino alla cessione gratuita dei brevetti da parte di Shell alla società di consulenza SRI.

Ma certo è noto anche il caso dei catalizzatori cosiddetti single site (SSC), a base di metalloceni, per omo- e co-polimeri di etilene e propilene. In Fig. 4 vengono riportati il modello per un catalizzatore eterogeneo da TiCl_4 supportato su MgCl_2 in presenza di una Base di Lewis (LB) che funge da modificante o donore e la struttura di un metallocene, precursore di un catalizzatore Single Site [8, 9].

A fronte di un analogo sforzo di Ricerca e Sviluppo e di notevolissimi risultati scientifici, che hanno fra l'altro per la prima volta portato ad interpretare i meccanismi della polimerizzazione Ziegler-Natta, il successo commerciale è stato contenuto: il PP o l'HDPE da SSC non raggiungono il 5%, mentre solo l'LLDPE riesce ad attestarsi intorno al 10%.

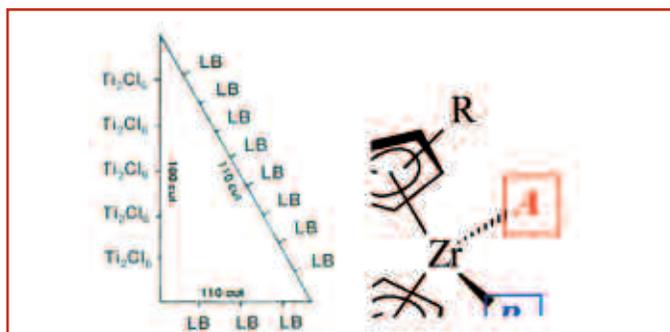


Fig. 4 - Catalizzatore eterogeneo $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Donor}$ e metallocene come precursori di catalizzatori Ziegler-Natta



Fig. 5 - Unità ripetitiva di polietilene naftalato (PEN)

Anche nel caso del polistirene sindiotattico, le proprietà del polimero sono innovative ed interessanti: dalla T di fusione eccezionalmente alta, all'alta rigidità, alla bassa permeabilità all'eccellente resistenza chimica. Il responsabile di sPS in Dow, S. Moore, ha dichiarato "Questo prodotto è stato introdotto nel 1997 ed applicato con successo in varie applicazioni di nicchia, senza però sperimentare l'ampia penetrazione di mercato che era stata prevista". Dow ha cessato la produzione di sPS, ora commercializzato solo da Idemitsu.

Infine, si pensava che il polietilene naftalato (PEN) (in Fig. 5 vi è l'unità ripetitiva) avrebbe almeno in parte sostituito il PET, anzitutto grazie alla maggiore impermeabilità che avrebbe consentito la preparazione di bottiglie per bevande molto gassate, quali la birra. Il PEN effettivamente funziona, ma il costo del monomero NDC (2,6-dimetile estere dell'acido naftalencarbossilico) necessario per la sua sintesi non lo rende competitivo con l'approccio multistrato all'impermeabilità.

Perché questi nuovi polimeri non hanno dunque trovato il successo commerciale atteso? Al di là di aspetti tecnici specifici, ci sono alcune situazioni comuni che ben descrivono le difficoltà nel cercare di sviluppare un nuovo polimero su grande scala. I costi di sviluppo per un nuovo polimero sono ingenti. Se una nuova catalisi è coinvolta, come nel caso dei metalloceni per poliolefine, i costi per essa e spesso le competizioni brevettuali connesse costituiscono un grosso ostacolo. A volte è necessario lo sviluppo di un nuovo monomero, come per il polietilene naftalato, con i già citati problemi di costo. Gli impianti di produzione, così grandi, non hanno la flessibilità per accogliere i nuovi gradi. Spesso è difficile applicare un approccio *drop-in*, non solo in sede di polimerizzazione, ma anche nella trasformazione. Il Time to Market dei nuovi polimeri non è inferiore a quello già osservato per i polimeri tradizionali ed è ormai troppo lungo per consentire il posizionamento del nuovo polimero sul mercato. I nuovi materiali si trovano a competere, in termini di proprietà, con materiali ormai affermati e consolidati. I polichetoni si trovarono a competere con polietilene, poliacetali e poliammidi, così come il polistirene sindiotattico si confronta, ad esempio, con il polibutilentereftalato. E come non ricordare che un PP da SSC si confronta con la perfezione di un PP da catalisi Ziegler-Natta eterogenea? L'esperienza degli ultimi decenni ha dunque chiaramente dimo-

strato che i nuovi polimeri possono trovare solo applicazioni cosiddette di nicchia o comunque caratterizzate da volumi inferiori rispetto a quelli dei "fratelli maggiori". Ciò deve ovviamente far attentamente valutare la possibilità di rientro dai costi di R&D necessari per sviluppare un nuovo materiale.

L'innovazione nella sintesi di polimeri termoplastici

È stato commentato che chi ha sviluppato i polimeri più importanti è stato troppo bravo, portando ad ottenere proprietà a volte difficilmente superabili, e basti qui citare l'indice di isotatticità del PP ormai pari a 99%, o comunque sufficienti per soddisfare i bisogni richiesti.

Eppure, a fronte di una situazione con chiare criticità per lo sviluppo di nuovi polimeri termoplastici, non solo la letteratura scientifica e brevettuale ma anche diversi casi di sviluppo commerciale dimostrano l'ingegno e la capacità innovativa del mondo della plastica.

Vediamo dunque come il mondo dei polimeri e dei materiali termoplastici ha reagito alle nuove condizioni al contorno.

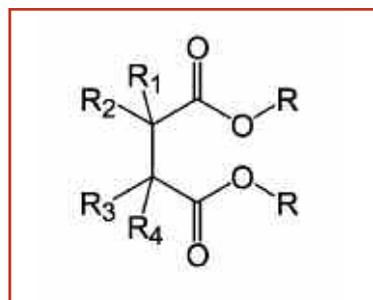


Fig. 6 - Unità di struttura di un succinato come donatore di un catalizzatore eterogeneo per polipropilene

Le nuove generazioni di catalizzatori eterogenei per polipropilene

Un primo esempio riguarda la catalisi eterogenea per polipropilene. Una società leader in questo settore, come Basell [10], ha introdotto nuove generazioni di *donor*, ovvero di sostanze chimiche che modificando la natura del catalizzatore influenzano le proprietà del PP: dieteri come donatori interni, che consentono attività catalitiche altissime ed alta stereospecificità anche in assenza di donatori esterni, succinati (in Fig. 6 vi è la formula di struttura), con i quali si ottengono distribuzioni più ampie dei pesi molecolari e miglior bilancio rigidità/impatto. In questo caso, la continua innovazione nella catalisi è stata portata su scala commerciale grazie ad un approccio *drop-in* nella cornice tecnologica esistente.

Le tecnologie ad alta produttività

Un'innovazione radicale nel settore della catalisi è stata l'introduzione delle tecnologie ad alta produttività (*high throughput*) [11], sempre più accettate e diffuse in industria per la scoperta, lo svi-

luppo e l'ottimizzazione di catalizzatori e materiali. Si tratta di tecnologie di sintesi e caratterizzazione parallele, abbinate a sistemi informatizzati per l'elaborazione e la selezione dei dati. Nel campo della polimerizzazione, è possibile realizzare in contemporanea decine di sintesi di leganti ed in successione dei complessi organometallici componenti il sistema catalitico e quindi decine di polimerizzazioni utilizzando diversi catalizzatori e diverse condizioni sperimentali. Le analisi sia dei complessi che dei polimeri vengono realizzate in continuo, determinando ad esempio la correlazione fra catalizzatore, condizioni di polimerizzazione, attività catalitica, peso molecolare e, nel caso, indice di stereospecificità del polimero. È evidente come questa tecnologia sia la soluzione per l'abbattimento dei costi necessari per lo sviluppo di una nuova generazione di catalisi. Per chi ha sintetizzato con le sue mani, un passaggio alla volta, dal catalizzatore al polimero, il tutto potrà sembrare senz'altro meno romantico ma qui la sfida è non perdere informazioni e saper interpretare i dati per impostare nuove campagne di sintesi.

Dalle catene che saltano ai nuovi polimeri

Un'applicazione di *high throughput screening* che ha portato a un nuovo tipo di poliolefine è quella che è nota come *Chain Shuttling Polymerization* [12], messa a punto in Dow per la sintesi catalitica di copolimeri olefinici a blocchi. La polimerizzazione prevede l'utilizzo di una miscela di due catalizzatori, con alta e bassa selettività per i comonomeri, ed un agente in grado di far saltare la catena in crescita da un catalizzatore all'altro. Ad esempio, con etilene ed ottene come comonomeri, si ottengono copolimeri a blocchi con un blocco formato dal solo etilene e l'altro dal copolimero, poiché un catalizzatore è selettivo per l'etilene mentre l'altro è in grado di copolimerizzare entrambi. Come agente di salto di catena (CSA) si utilizza un composto dello zinco, ad esempio lo Zincodietile. In

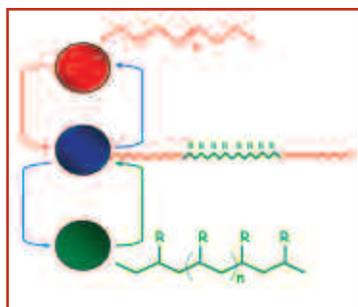


Fig. 7 - Schema per il meccanismo di una Chain Shuttling Polymerization (liberamente elaborato da presentazioni Dow), con Catalizzatore 1 (rosso), Catalizzatore 2 (verde), Agente di trasferimento di catena (blu)

Fig. 7 vi è lo schema del meccanismo di polimerizzazione. Un maestro italiano della catalisi Ziegler-Natta, anche nella sua applicazione industriale, come il prof. Umberto Giannini insegnava già decine di anni orsono questa funzione dei sali di zinco, ma solo le nuove tecnologie *high throuput* consentono di trovare coppie di catalizzatori con l'opportu-

na selettività e cinetica di polimerizzazione. Prodotti vengono già presentati come pre-commerciali.

Le polimerizzazioni viventi degli alcheni

La polimerizzazione degli alcheni si sta sempre più indirizzando all'ottenimento del controllo di tutti gli aspetti dell'architettura macromolecolare, dalla composizione chimica al peso molecolare alla stereochimica. È in questa direzione che si è sviluppata una polimerizzazione degli alcheni promossa da complessi di metalli di transizione, con reazioni di terminazione o trasferimento di catena trascurabili rispetto a quelle di propagazione e che può dunque essere definita come vivente [9] con l'ottenimento di copolimeri a blocchi, poliolefine funzionalizzate e copolimeri a stereo- e regio-blocchi.

La polimerizzazione radicalica vivente

La polimerizzazione radicalica vivente [13] è la nuova frontiera della polimerizzazione promossa da radicali che porta all'ottenimento di polimeri dalla struttura controllata. Ovviamente anche a questo tipo di polimerizzazione vivente si applica la medesima definizione già applicata per gli alcheni, ma è chiaro quale profondo mutamento sia intervenuto non solo nella struttura dei polimeri ma anche nell'approccio si potrebbe dire culturale ad una polimerizzazione radicalica, potendo controllare e prevenire una delle reazioni più tipiche per una propagazione radicalica, il trasferimento di catena. Infatti, la sigla con la quale si indica questo tipo di polimerizzazione è CRP: *Controlled Radical Polymerization*. Le idee e le applicazioni sono assai numerose ed hanno già trovato in molti casi sviluppo su scala commerciale. Vi è qui da sottolineare la possibilità dell'approccio *drop-in*: i monomeri sono spesso tradizionali, le condizioni e gli impianti di polimerizzazione anche. Dal punto di vista delle strutture macromolecolari, i copolimeri a blocchi sono stati senz'altro fra i più studiati e sviluppati. Per citare solo alcuni esempi di applicazioni della radicalica vivente: composti anfifilici con blocco idrofilo e blocco idrofobo per veicolare farmaci nell'organismo, array per analisi di DNA, polimeri a blocchi come adesivi e compatibilizzanti, come disperdenti di pigmenti in vernici e inchiostri e come compatibilizzanti di polimeri immiscibili ed ancora applicazioni

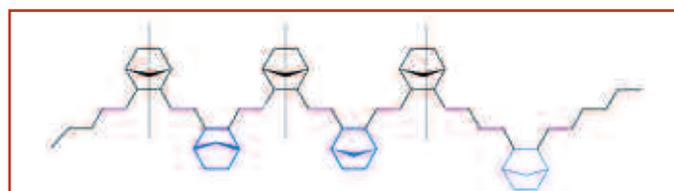


Fig. 8 - Struttura molecolare di un copolimero etilene/norbornene

per il coating di wafer silicnici e per processi di imaging elettrofotografici. È stato fondato un consorzio fra molte aziende, alcune delle quali di grandi dimensioni per lo sviluppo industriale di una delle tecniche di polimerizzazione radicalica vivente, la ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) [14].

Polimeri di nicchia di successo

Si può qui citare l'esempio degli omo- e co-polimeri delle cicloolefine [15]. La nuova catalisi single site ha sostituito quella tradizionale al vanadio, portando a produrre materiali puri, senza residui alogenati, con buona stabilità all'idrolisi, basso assorbimento di acqua e con eccellenti proprietà ottiche, con migliore trasparenza e birifrangenza rispetto a policarbonato e polistirene. Questo insieme di caratteristiche li ha portati ad applicazioni per ottica, elettronica e farmaceutica e le nuove scoperte di catalisi hanno consentito di governare la stereochimica dei nuovi polimeri. La Fig. 8 riporta la struttura molecolare di un copolimero etilene-norbornene con la diversa stereochimica (meso e racema) del comonomero ciclico. Ma si deve anche ricordare che vengono polimerizzati con buoni risultati anche norborneni contenenti gruppi polari, esempio di come siano stati fatti passi interessanti nella direzione di un vecchio sogno della polimerizzazione Ziegler-Natta, ovvero l'introduzione di gruppi polari nel polimero, già attraverso la polimerizzazione.

L'innovazione attraverso il compounding

Come ha dichiarato il CEO di DSM, J. Put, al MACROIUPAC di Varsavia nel 2000: "Gli high performance polymers e i functional polymers sono destinati a sparire dall'industria chimica. L'applicazione dei functional polymers deve essere realizzata dalle

industrie che controllano l'end market. Il profitto è realizzato dal manufatto che si basa sul polimero, piuttosto che dal polimero stesso". Vi è stata dunque una continua e progressiva evoluzione nella direzione della modifica dei polimeri dopo la polimerizzazione. È qui che si inserisce il compounding, con l'obiettivo di arrivare alle prestazioni desiderate partendo da polimeri preferibilmente di larghi volumi e basso costo. L'ordine di grandezza del volume degli additivi per il compound dei materiali plastici, da cariche e rinforzi ad agenti di accoppiamento, lubrificanti, promotori di adesione, antistatici, antifiama, pigmenti, coloranti ecc. è pari su base mondiale a circa 12 milioni di t, per un valore di 25 miliardi di euro. Circa metà del volume è costituito da cariche e rinforzi, mentre gli additivi per la modifica delle prestazioni sono circa il 25% del volume ma circa il 70% del valore [16]. Se il 100% del polifenilenossido va in attività di compounding, per i noti problemi di processabilità, è comunque considerevole la quantità in volume, se non in percentuale, anche degli altri polimeri, come indicato dalla Tab. 4. Questa tendenza ha portato anche a un notevole progresso nel mondo delle tecnologie di compounding, nella direzione di maggiori capacità di mixing, di sempre maggiori portate ed energie. Va in particolare sottolineata l'affermazione di tecnologie quali l'estrusione reattiva, che vedono una macchina di miscelazione quale l'estrusore come un vero e proprio reattore chimico. Il compounding è sempre più visto nel suo ruolo strategico per perseguire innovazione industriale, ovvero innovazione mirata a dare un vantaggio competitivo con costo limitato di investimenti e comunque non investimenti specifici, con l'introduzione di materiali innovativi che è sovente tecnologicamente *drop in*.

La frontiera nano. I materiali nanocompositi

Volendo ancora una volta partire dal molto citato Feynmann [17], l'espressione "Quando scendiamo nel piccolo per armeggiare con gli atomi, .. leggi diverse... cose diverse. Forze, possibilità ed effetti di nuovo tipo", ci dà un'idea di cosa si persegua e di cosa sia già possibile fare con i nanocompositi polimerici, ovvero sia la

Tab. 4 - Percentuale di materiali termoplastici che va in un'attività di compound

PE	8
PP	11
PVC	27
PS	12
PET	2
ABS/SAN	89
PA	72
PC	46
PBT	91
Acetaliche	12
PMMA	26
Altri	86
Media	17

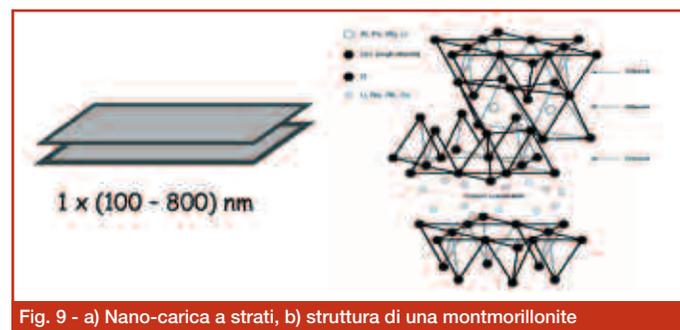


Fig. 9 - a) Nano-carica a strati, b) struttura di una montmorillonite

possibilità di ottenere proprietà migliori con piccole quantità di “nano-ingredienti”. I nanocompositi polimero-silicati stratificati sono senz’altro i più studiati e sviluppati, soprattutto a base di montmorilloniti. In Fig. 9 vi è la struttura di una nanocarica a strati e di una montmorillonite.

Gli sforzi di ricerca negli ultimi 10 anni hanno dimostrato che è possibile con un livello di nanocarica molto basso, di solito inferiore al 5% in peso, migliorare

proprietà quali il modulo elastico, la permeabilità ai gas, la stabilità termica e la resistenza alla fiamma, senza sacrificare ad esempio la resistenza all’impatto.

È noto come i nanocompositi siano nati nel settore delle poliammidi [18] ed è già possibile trovare in commercio sia polimeri che masterbatch su base poliammidica con nanocariche. Recentemente, la General Motors e i partner Basell, Southern Clay Products e Blackhawk Automotive Plastics hanno annunciato la realizzazione di parti esterne della carrozzeria di un furgone con nanocompositi a base di olefine termoplastiche (TPO) e di silicati stratificati. Un nanocomposito TPO con solo il 2,5% di silicato stratificato è più resistente e molto più leggero del corrispondente contenente un ordine di grandezza in più di una carica tradizionale: il risparmio in peso può raggiungere il 20%. Ma applicazioni vengono anche riportate nel settore dei film biorientati di PP (BOPP) e dei prodotti tessili. Nel mondo delle plastiche sta dunque crescendo la curva di esperienza relativa ai materiali nanocompositi e con essa anche le prime revisioni critiche. A fronte di qualche bilancio negativo fra costi e benefici si sta però affermando l’impressione condivisa che alcuni vantaggi siano sicuramente correlati alla natura delle nanocariche, e che esse siano uniche nel raggiungere in così piccola quantità migliori proprietà reologiche, un rinforzo bidirezionale dovuto alla natura di nano-fibrilla ed una migliore omogeneità del materiale composito.

La frontiera bio. Le plastiche biodegradabili

Bio è bello. Questo potrebbe essere l’*incipit* per un nuovo futuro delle materie plastiche. Ma cosa significa “bio”? Dietro a questo breve prefisso si celano oggi sia i polimeri da fonte rinnovabile che quelli veramente biodegradabili, da fonte naturale o petrolchimica, ma anche i polimeri bioassorbibili. Ed in effetti la definizione della European Bioplastics Association prevede entrambe le seguenti possibilità: sia “Polimeri biodegradabili con approvata biodegradabilità” che “Polimeri basati su fonti naturali rinnova-

Tab. 5 - Principali polimeri “bio”: fonte, tipo di polimero, azienda produttrice

Fonte	Polimero	Azienda Produttrice
Rinnovabili	Acido pollattico	Nature Works, Unitika, Mitsui, Kanebo
	Derivati dell’amido	Novamont, Rodenburg, Vegeplast
	Derivati della cellulosa	Mazzucchelli, Fasal
	Poliesteri batterici	Metabolix, Biomer
Petrolio	Copoliesteri:	Dupont, Showa Denko Polymer, Solvay,
	Biomax, Bionolle, Capa,	Origo-Bio, Ecoflex
	Novamont, Basf	
Bio + Petrolio	Blend: Sorona	DuPont

bili”. Oggigiorno, la maggior parte dei biopolimeri, anche su scala commerciale, sono da fonte naturale e molti di essi sono biodegradabili e compostabili.

È importante dunque qui riflettere sulla situazione delle fonti di materie prime, che sono poi le stesse cui fare ricorso per la produzione di energia alternativa. Si stima che per sostituire il 10% del combustibile fossile sarebbe necessario utilizzare il 38% in EU e il 43% in USA di aree agricole [19].

Sfruttando le aree ad oggi incolte, in Germania (1,5 milioni di ettari) solo circa il 5% del combustibile fossile (3 Mt) verrebbe sostituito; per una totale sostituzione sarebbero necessari 30 milioni di ettari. Questi pochi numeri confermano quanto è noto: non sono sufficienti le aree agricole oggi esistenti per il fabbisogno di energia del pianeta. E comunque uno studio pubblicato dalla Comunità Europea valuta che presto il 25% delle aree agricole in Europa non sarà più utilizzato per produrre alimenti. Già oggi si osserva l’aumento del prezzo di beni alimentari primari come la farina e non solo per l’impatto dei cambiamenti climatici sui raccolti.

Vi è dunque un logico parallelismo con quanto noto per la trasformazione dei combustibili fossili: larga parte di essi servono per produrre energia e solo una minima aliquota, meno del 5%, viene trasformato in polimeri. Le fonti naturali sono dunque sufficienti per produrre biopolimeri ma è inutile dire che il pianeta sentirà sempre più bisogno di energia che non di polimeri.

Ma di che volumi si parla oggi, nel caso dei bio-polimeri? Per il 2008 la domanda globale è prevista intorno alle 340.000 t, con uno sviluppo previsto del 25% nei prossimi 3 anni. Sono numeri piccoli rispetto ai dati ricordati sulle plastiche: la percentuale sul totale delle plastiche è andata dallo 0,03 del 2000 allo 0,37 del 2003. A fronte di numeri piccoli in volume vi è comunque una realtà economica già interessante: oggi il mercato USA dei biopolimeri vale da solo più di 490 milioni di US\$, dato peraltro che indica il prezzo non trascurabile di questi polimeri [20, 21].

E quale potrebbe essere allora il futuro delle bioplastiche? Maggiori

volumi potrebbero derivare da prezzi più competitivi, da leggi che favoriscano l'uso di materiali "bio", da un ulteriore sviluppo tecnico nella direzione dei bisogni delle applicazioni e da migliori garanzie sulla durata delle loro prestazioni. Come ricordato, una proprietà tanto gradita delle plastiche tradizionali è la loro durability. Le previsioni dell'European Bioplastics per il lungo periodo prevedono un notevole sviluppo. Nella sola UE nel 2020 stima un possibile mercato di 2-5 Mt. Da un punto di vista tecnico, secondo un recente (2004) rapporto redatto dall'Università di Utrecht e dal Fraunhofer per la Commissione Europea, tecnicamente i biopolimeri potrebbero sostituire il 33% delle materie plastiche (MP) (15,4 Mt/anno). Secondo la Bioplastics European Association già oggi il potenziale di sostituzione tecnica può essere stimato sul 5-10% del consumo totale di MP, con possibilità per il futuro molto più alte. Siamo dunque in presenza, come è tipico di questo momento storico per i nuovi polimeri, di materiali non di massa bensì di nicchia. E ciò è confermato anche dalla realtà industriale, che vede come produttori aziende non di grandissime dimensioni. Quali sono questi polimeri "bio"? Si tratta di polimeri derivati dall'amido, di acido polilattico e poli-idrossialcanoati, di poliesteri da biomonomeri e di poliesteri biodegradabili da petrolio: sono riassunti in Tab. 5 [22]. Come si vede dalla Tab. 5, non vi è presenza dominante di grandi aziende, che viceversa paiono più, come DuPont, indirizzarsi verso i biomonomeri. Sono sempre più frequenti anche gli esempi di accordi fra aziende produttrici di bio-

polimeri e/o biomonomeri ed aziende del settore agricolo. Si sono cioè sviluppate le cosiddette bioraffinerie, che secondo l'US Dept. of Energy (1997) sono "an overall concept of a processing plant where biomass feedstocks are converted and extracted into a spectrum of valuable products."

Le proprietà dei biopolimeri sono assai interessanti, con moduli a trazione che arrivano oltre i 1.000 ed anche a 2.000 MPa sia per il PLA che per i derivati dell'amido che per i poli-idrossialcanoati [23]. Ci sono anche già notizie di poliesteri, poliammidi e poliuretani o biodegradabili o da fonti rinnovabili. Così come sono stati sviluppati biocompositi rinforzati con biofibre.

Ed infine, le applicazioni sono già le più varie: nell'imballaggio ovviamente, nell'agricoltura ed orticoltura, nel tessile, nel medicale, nel catering e per citare un esempio famoso si potrebbe dire nella comunicazione, con il cellulare Nokia con materiale Unitika in polilattico rinforzato con biofibre.

Conclusioni

A volte si sentono commenti poco ottimisti sulla possibilità di innovare il mondo delle materie plastiche e di portare significative variazioni su scala commerciale. Pare quasi di sentire dire i *Big 5 Polymers*: "Apres nous le deluge". Ma chi lavora nel mondo delle materie plastiche e dei polimeri più in generale sa che ingegno e creatività ancora li animano e che la sfida è essere capaci di capire e risolvere i bisogni reali dell'uomo e del pianeta.

Bibliografia

- [1] Omero, Iliade, trad. Vincenzo Monti, www.babeleweb.net
- [2] Dati da Plastics Europe: www.plasticseurope.com
- [3] A. Filippi, Brescia Ricerche (Inn. Tec.) Anno XIII, n. 50, Marzo 2005/*PlasticsEurope* (exAPME) - An analysis of plastics consumption and recovery in W.E. (2007 update).
- [4] V. Warzelhan, F. Brandstetter, *Macromol. Symp.*, 2003, **201**, 291.
- [5] www.investorwords.com/975/commodity.html
- [6] profitthroughinnovation.com: N. Anyadike "The future of Plastics".
- [7] *European Chemical News*, 10-16 January 2005.
- [8] J.R. Severn *et al.*, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4073.
- [9] G.J. Domski *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 30.
- [10] Per presentazioni sui Donor per polipropilene, vedi www.Basell.com
- [11] W.F. Maier *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 6016.
- [12] D.J. Arriola *et al.*, *Science*, 2006, **312**, 714.
- [13] A. Braunecker, K. Matsjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2007, **32**, 93.
- [14] www.chem.cmu.edu/groups/maty/crp_2001-2005/index.html
- [15] I. Tritto *et al.*, *Coordination Chemistry Review*, 2006, **250**, 212.
- [16] M. Galimberti, Compounding. Introduzione tecnico-economica, Atti del XXVIII Convegno Scuola AIM Mario Farina Gargnano (BS), 2006.
- [17] R.P. Feynmann, C'è molto spazio là in fondo, Il Piacere di Scoprire, Biblioteca Scientifica Adelphi, 33, 2002 (Discorso all'American Physical Society 29.12.1959).
- [18] S.S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 1539.
- [19] D. Scherzer NICHE February 5-8 2006, Orlando (USA).
- [20] R. Wedin, ACS Chemistry pg. 30-35, Spring 2004.
- [21] B.S. Glasbrenner (NatureWorks) ANTEC 2005.
- [22] A.K. Mohanty *et al.*, *Macromol. Mater. Sci. Eng.*, 2002, 27.6.277, 1.
- [23] Fonte: A. Casale, Proplast, Alessandria.