



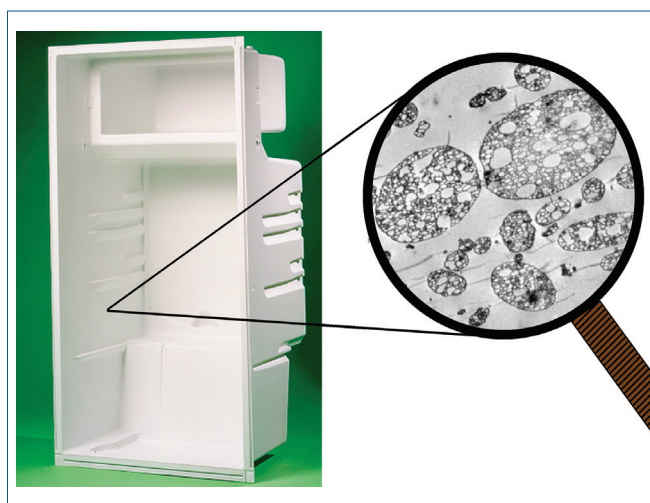
Aldo Longo

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica

aldo.longo.bl@gmail.com

95 ANNI DI PRODUZIONE DI PLASTICHE STIRENICHE

I polimeri stirenici termoplastici sono prodotti per molteplici applicazioni, sviluppate assieme al controllo della reazione in apparecchiature performanti. Sono di uso comune a partire dall'omopolimero (GPPS) e copolimeri amorfi, trasparenti (SMMA, SAN) e reattivi (SMA), fino ai prodotti per isolamento termico (XPS, EPS), ai materiali tenaci (HIPS, ABS) e ai termoresistenti (HIPS/PPO, ABS/PC).



Parete interna di un frigorifero in HIPS con foto TEM della struttura polimerica bifasica, polistirene-polibutadiene

I polimeri stirenici termoplastici sono prodotti per oltre 20 Mt all'anno nel mondo e fanno parte della grande famiglia dei polimeri vinilici $-(CH_2-CXY)_n-$ derivati dell'etilene, in cui $X=H$ e $Y=$ fenile $-(CH_2-CHPh)_n-$, con n nell'ordine delle migliaia di unità nel polistirene omopolimero (PS). Lo stirene monomero (S) copolimerizza per via radicalica con diversi monomeri vinilici come l'acrilonitrile (AN, $CH_2=CHCN$) e il metilmetacrilato (MMA, $CH_2=C[CH_3]COOCH_3$) formando copolimeri SAN (resistenti a olii e grassi) e SMMA (ad alta trasparenza). PS, SAN e SMMA sono atattici, amorfi, trasparenti, rigidi, con temperatura di transizione vetrosa o rammollimento (T_g) di circa 100 °C, ma anche fragili. Per aumentarne la tenacità, vengono sintetizzati in presenza di polibutadiene (PB) formando dei polimeri parzialmente

ramificati, che fungono da emulsionanti disperdendo il PB elastomerico nella fase rigida, formando HIPS (High Impact PolyStyrene) con PS, ABS (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene) con SAN e MBS (Metilmetacrilato-Butadiene-Stirene) con MMA. La rigidità, la colorabilità e la facile trasformazione in lastre e manufatti per estrusione, termoformatura e stampaggio ad iniezione ha favorito l'uso dei (co)polimeri stirenici in molteplici applicazioni. Il PS omopolimero per usi generali (GPPS, General Purpose PolyStyrene) è impiegato per imballaggi e contenitori di alimenti, cancelleria; le schiume di PS estruse in lastre (XPS) e le perle di PS espandibili (EPS) si usano nell'isolamento termico di edifici, nell'imballaggio di manufatti fragili, nell'imballaggio alimentare. HIPS è usato ancora nell'imballaggio alimentare, in elettrodomestici e computer, nei giocattoli; l'ABS ha proprietà meccaniche superiori e trova impiego in elettrodomestici, arredamento, automobili, impieghi elettrici ed elettronici, ma anche giocattoli (es. costruzioni LEGO).

Il PS è stato tra i primi polimeri vinilici termoplastici prodotti industrialmente (I.G. Farben, 1931, POLYSTYROL). Fu scoperto per la caratteristica peculiare di S di formare radicali anche a temperatura ambiente, in assenza di luce, ossigeno o altri iniziatori di radicali. La tecnologia di produzione di PS prima e dei copolimeri stirenici poi, si è sviluppata nell'arco di oltre settant'anni, con processi discontinui in massa, in sospensione acquosa, in emulsione e in massa in continuo (m.c.) a seguito della comprensione dettagliata dei complessi meccanismi di reazione, delle relazioni proprietà-struttura e della

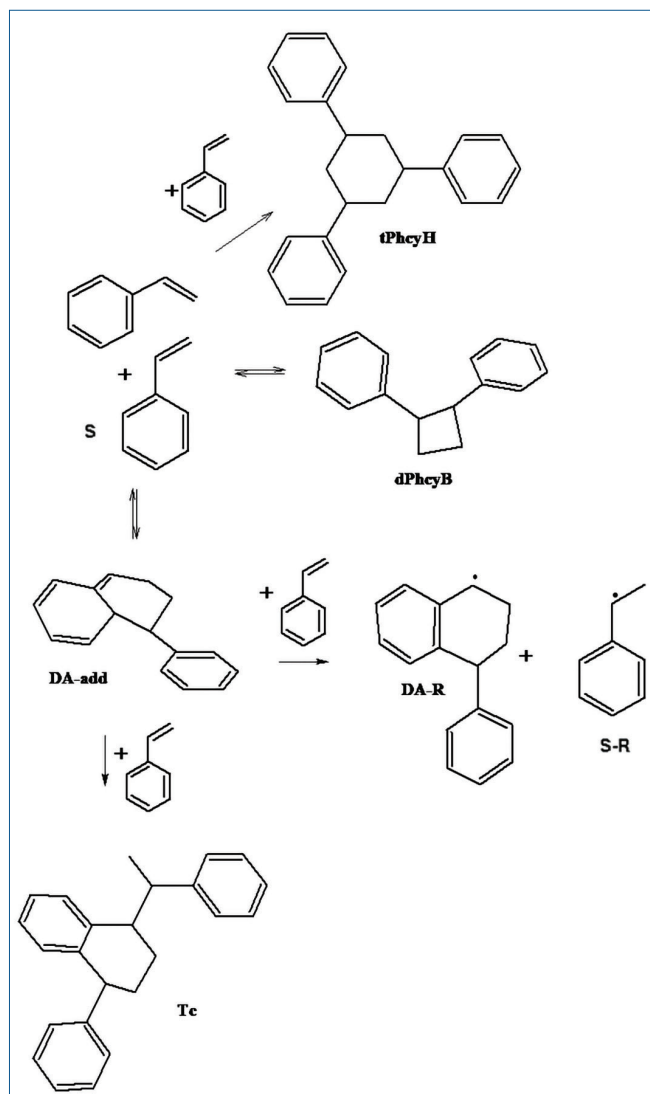


Fig. 1 - Meccanismo di formazione dei radicali di inizio di polimerizzazione

costruzione di apparecchiature idonee per il controllo delle varie fasi di produzione: lo stoccaggio e la miscelazione dei reagenti, la reazione di polimerizzazione, la rimozione di monomeri e solventi residui (devolatilizzazione), il dosaggio di additivi, la granulazione e la trasformazione del polimero finito. Le prime sintesi e la comprensione della struttura polimerica del PS avvennero in ambito accademico negli anni Venti dello scorso secolo. La produzione industriale seguì tali studi di laboratorio e la messa a punto della sintesi di S per deidrogenazione dell'etilbenzene (EB).

Il meccanismo di formazione dei radicali di inizio di polimerizzazione fu studiato da P.J. Flory [1],

F.R. Mayo [2] e approfondito da O.F. Olaj [3] e K.S. Khong [4]. In Fig. 1 è mostrato quello più accreditato, proposto da Mayo. Due molecole di S, in cui il gruppo fenilico si comporta da triene, formano un dimero non aromatico per reazione reversibile Diels-Alder 4+2 (DA-add, 2 isomeri) che, reagendo con un'ulteriore molecola di S, produce due radicali di inizio (DA-R e S-R) della catena polimerica. Tale reazione è secondaria rispetto alla principale (circa 97%) che da DA-add + S forma i trimeri ciclici (Tc, 4 isomeri), ma inizia la propagazione della catena che in centesimi di secondo somma migliaia di unità di S, prima di terminare incontrando un'altra catena radicalica (principalmente per accoppiamento $PS_m \cdot + PS_n \cdot \rightarrow PS_{m+n}$). Parallelamente a DA-add, si produce il difenilciclobutano (dPhcyB, due isomeri) e il trifenilcicloesano (tPhcyH). Tc e tPhcyH sono stabili, mentre DA-add ha un H labile e da esso dipende la reazione di "trasferimento a monomero" che limita la lunghezza di catena. Il dPhcyB si forma alle temperature di sintesi industriale, 120-170 °C (in m.c.) e si decompone a S a $T > 200$ °C, tipica dei processi di estrusione e stampaggio e quindi la sua presenza nel PS "a bocca d'impianto" va limitata. S si forma anche alle temperature di trasformazione per depolimerizzazione del PS (processo inverso alla propagazione).

Per impedire la formazione di PS nei serbatoi di stoccaggio, S viene mantenuto a $T < 15$ °C, in presenza di aria (l'ossigeno diradicalico reagisce con i radicali carbonio DA-R e S-R) e stabilizzato con Terz-ButilCatecolo (TBC, antiossidante che stabilizza i radicali ossigeno, evitando la formazione di poliperossidi). La formazione di PS viene inibita anche nella distillazione, sotto vuoto di S nella produzione da EB.

La sintesi di PS per via radicalica forma catene lineari, non ramificate né reticolate, anche a conversione completa del monomero (S è solubile in PS a qualunque concentrazione). Nel polistirene il PhC-H benilico delle unità stireniche in catena è terziario e cede facilmente un H' ad una catena radicalica propagante terminandone la crescita. Il radicale PhC' che si forma non propaga, ma si decompone formando un radicale PS propagante e un doppio legame terminale sulla parte di catena residua. In Fig. 2 è mostrato il meccanismo di backbiting e β -scissione secondo cui il radicale

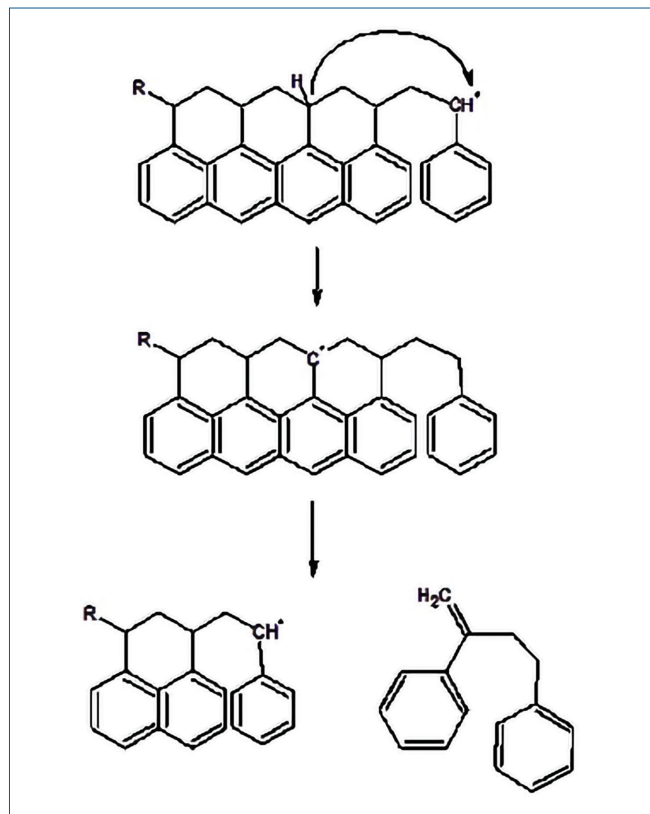


Fig. 2 - Meccanismo di *backbiting* e β -scissione di una catena radicalica crescente di PS polimerizzazione

terminale della catena crescente estrae un H^\bullet dal PhC-H della terz'ultima unità stirenica formando un radicale PhC \cdot a cui segue la rottura della catena con formazione di una catena con un radicale terminale e un dimero con doppio legame C=C allilico (2,4-difenil-1-butene). Questo stesso meccanismo di scissione si verifica ogni volta che si forma un radicale su PhC-H interno alla catena per trasferimento di catena a polimero o per *backbiting* sulla penultima, terzultima o quartultima unità stirenica della catena propagante con la formazione una catena radicalica e toluene, α -metilstirene, 2,4-difenil-1-butene e 2,4,6-trifenil-1-esene [5].

Per limitare la lunghezza delle catene di PS si usano mercaptani primari e terziari che sono "trasferitori di catena", cioè terminano una catena propagante cedendo un H^\bullet e iniziano una nuova catena, senza ridurre la velocità di reazione.

Sono "moderatori" l' α -metilstirene e il suo dimero (2,4-difenil-4-metil-1-pentene), il 2,4-difenil-1-butene e il 2,4,6-trifenil-1-esene, il terpinolene e i trigliceridi di acidi grassi insaturi (linoleico e linolenico in particolare), che oltre a diminuire la lunghezza delle catene, riducono la velocità di reazione.

Come per altri monomeri vinilici, la polimerizzazione radicalica di S presenta il fenomeno di autoaccelerazione denominato "pseudo-effetto gel" o "Trommsdorff-Norrish", legato alla viscosità della miscela di reazione, che già a conversioni superiori al 10% limita la mobilità delle catene propaganti e la velocità di terminazione data dal loro incontro. Come per tutte le polimerizzazioni, per S la reazione di polimerizzazione è esotermica (circa 280°C di ΔT adiabatico e oltre 12 bar di ΔP) e va ben controllata, asportando il calore prodotto in quanto per il pseudo-effetto gel si osserva una velocità di reazione più elevata rispetto a quella attesa dal calo di concentrazione di monomero. Per S, tale effetto è evidente soprattutto nelle produzioni a $T < 100^\circ C$, mentre alle condizioni di sintesi in massa a $T > 120^\circ C$ non presenta difficoltà di controllo, anzi permette di raggiungere masse molecolari > 300 kDa, con buone velocità di reazione. L'espressione generale della velocità di polimerizzazione radicalica (R_p) per i monomeri vinilici è data da:

$$R_p = [k_p(T,X)/k_t(T,X)^{1/2}] \cdot R_i^{1/2} \cdot M$$

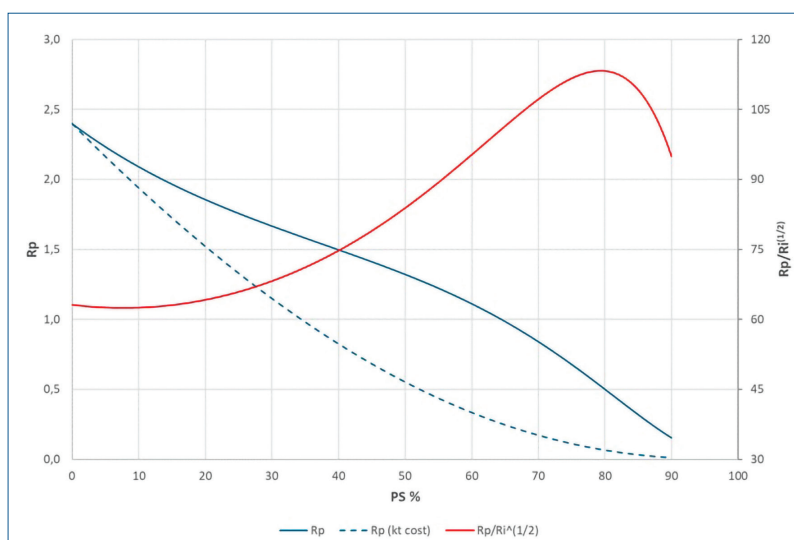


Fig. 3 - Velocità di polimerizzazione in funzione di %PS nella soluzione polimerica

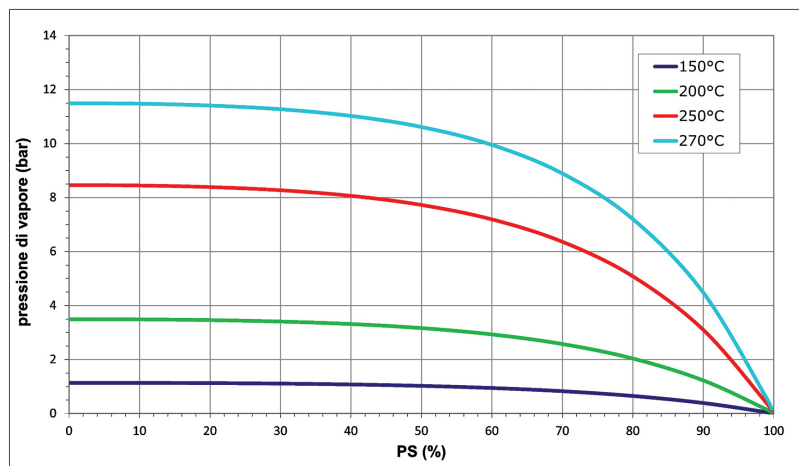


Fig. 4 - Pressione di vapore di S in funzione del contenuto di PS a T di devolatilizzazione

dove $k_p(T,X)$ è il parametro cinetico della reazione di propagazione, dipendente dalla temperatura (T) e dalla frazione di polimero (X), per conversioni superiori al 70% per S, $k_t(T,X)$ è il parametro cinetico della reazione di terminazione (dipendente dalla conversione già a $X > 10\%$ per S), R_i è la velocità di inizio ($R_i = 2 \cdot k_i \cdot M^3$, per S) e M è la concentrazione di monomero.

Nel grafico di Fig. 3, è riportato l'andamento delle velocità di polimerizzazione di S a 135 °C con $k_t(T,PS)$ variabile (linea blu continua, asse verticale sx) a confronto con un ipotetico $k_t(T)$, indipendente da PS (linea blu tratteggiata). La variazione di $k_t(T,PS)$ (al denominatore nell'espressione di R_p) con la frazione di PS nella miscela di reazione è evidenziata dalla curva $R_p/R_i^{(1/2)}$ (in rosso, asse verticale dx) in cui si osserva che a circa 80% di PS tale rapporto è più che doppio rispetto alla velocità iniziale, pur con 1/5 di stirene presente. Oltre l'80% di PS, la viscosità della miscela di reazione limita anche la velocità di propagazione e la curva $R_p/R_i^{(1/2)}$ cala velocemente.

La tecnologia di produzione e trasformazione di PS si è sviluppata con la necessità di aumentare la capacità degli impianti, di formare nuovi gradi per nuove applicazioni. Inizialmente la produzione di PS avveniva scaldando S in cilindri di metallo di circa 40 litri [6]. La reazione avveniva in condizioni praticamente adiabatiche, producendo un polimero con distribuzione incontrollata delle lunghezze di catena e un contenuto di monomero residuo e oligomeri di 1-3%. Nell'arco di 60-70 anni si è arri-

vati a impianti di produzione in massa in continuo per 80-150 kt/anno, con massa molecolare media ponderale (Mw) di 120-310 kDa e S residuo inferiore a 0,02%, con controllo elevato della distribuzione di masse molecolari (MWD). La solubilità del PS in S ne consente la produzione in m.c., pur dovendo movimentare soluzioni con viscosità elevate (> 100 kPa·s), ma richiede anche apparecchiature apposite per la devolatilizzazione. Nel grafico di Fig. 4 è mostrata la variazione di pressione di vapore di S al variare del contenuto di PS a 4 temperature (da 150 °C a 270 °C). A $T > 200$ °C si osserva una repentina diminuzione

di pressione per frazioni di PS $> 80\%$, fino a scendere sotto 1 bar a contenuti di S $< 2\%$. Per raggiungere il limite di contenuto di S $< 0,02\%$ nei manufatti in PS a contatto con alimenti, si opera a T tra 230 °C e 270 °C e pressione di 2 mbar.

La sperimentazione in impianti pilota è sempre stata determinante per ottenere e ottimizzare la produzione di nuovi gradi di PS. Con lo sviluppo di computer e metodi matematici per simulare la reazione di polimerizzazione, negli anni Settanta è iniziata la modellazione della cinetica di polimerizzazione di S per determinare sia la velocità di reazione, che MWD [7, 8]. Tale modello è basato su sperimentazioni eseguite con S in fiale di vetro immerse in bagno termostatico ad olio a T cost. nell'intervallo 100-230 °C. Per ogni fiala è stata misurata la frazione di PS e MWD prodotti. Il modello ricavato, inglobando nei parametri cinetici ottenuti per regressione di tutte le reazioni complesse sopra descritte, ha una buona rispondenza con la pratica industriale e con gli sviluppi successivi, che hanno introdotto equazioni per l'azione di trasferitori di catena, moderatori ed iniziatori mono e difunzionali [9], ha consentito di ridurre fino ad annullare la sperimentazione in impianto pilota.

Dal 2000 con hardware e software sempre più potenti si stimano i parametri cinetici delle singole reazioni con buona approssimazione, riducendo la parte sperimentale. In Fig. 5 sono mostrate strutture ottimizzate e livelli energetici risultanti dal calcolo quantomeccanico dello stato di transizione della reazione di propagazione di PS con S.

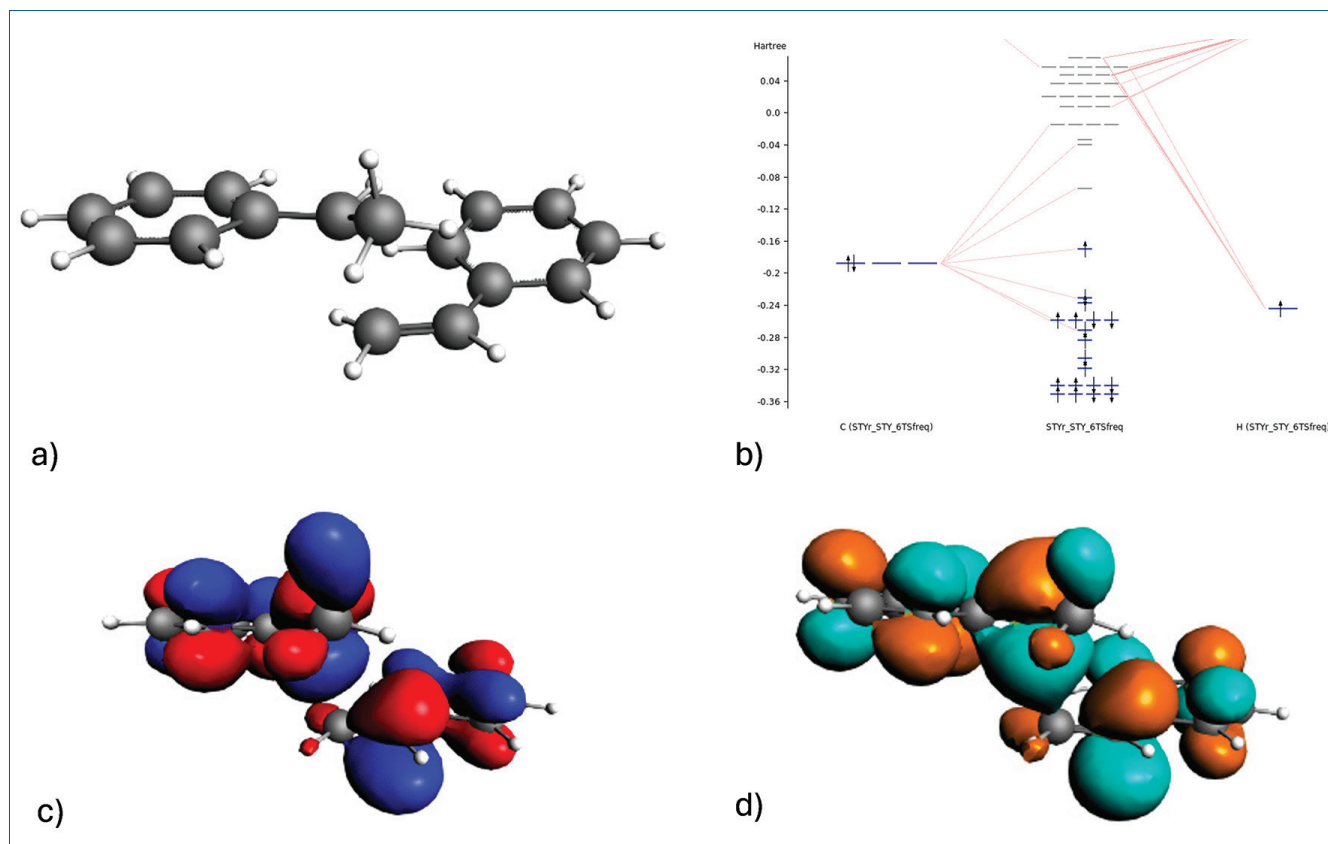


Fig. 5 - a) Stato di transizione $PS_1 + S \rightarrow PS_2$, b) livelli energetici degli MO, c), d) isosuperfici SOMO e LUMO

Per ogni tipologia di manufatto servono uno o più materiali con proprietà meccaniche, termiche e processabilità adeguate e per i materiali stirenici le proprietà dipendono da struttura delle catene, tipo e sequenza di monomeri in catena [10, 11] (per i copolimeri), MWD, additivi, composizione, struttura delle particelle (per i materiali polifasici) [12]. Per aumentare la tenacità di PS, dal 1958 è iniziata la produzione di PS bifasico polimerizzando S in presenza di polibutadiene (PB), prima in massa-sospensione e poi in m.c. Dopo la formazione di 1-2% di PS avviene la separazione delle fasi con particelle di soluzione di PS in S disperse nella soluzione di PB in S. Quando il PS formato è circa doppio rispetto al PB iniziale si ha l'inversione con fase continua PS e fase dispersa PB (con occlusioni di PS). La morfologia è controllata dalla composizione della fase elastomerica iniziale, PB o Stirene-Butadiene (SB) e la dimensione delle particelle disperse dal rapporto tra le viscosità delle due fasi all'inversione [13, 14]. Lo stesso processo viene utilizzato per produrre alcuni gradi di ABS

e MBS. La Fig. 6 mostra delle immagini ottenute con microscopio elettronico a trasmissione (TEM) di polimeri tenacizzati con PB di PS (HIPS) e SAN (ABS) in cui PB è scuro e PS, SAN sono chiari. I processi industriali di sintesi di HIPS e ABS mostrati in Fig. 6 sono molto diversi. HIPS è prodotto in m.c. polimerizzando PB Fig. 6a o copolimeri a blocchi SB, Fig. 6b, ottenuti per sintesi anionica, sciolti in S. ABS è prodotto in emulsione (emuls.) polimerizzando prima butadiene (B) monomero e polimerizzando S e AN sulla superficie delle particelle di PB in modo da formare delle sferette di PB con una corona di SAN che, dopo coagulazione del lattice ottenuto, viene diluito in SAN in quantità dosata in base alla tenacità richiesta. La tenacità aumenta se le particelle di PB disperse nella fase SAN sono bimodali nel diametro (es. 80% 180 nm e 20% 36 nm). Per aumentare la tenacità, dagli anni Novanta è iniziata anche per HIPS la produzione di PS bimodali. L'ABS trasparente di Fig. 6d è ottenuto controllando la composizione delle due fasi in modo che abbiano lo stesso indice di

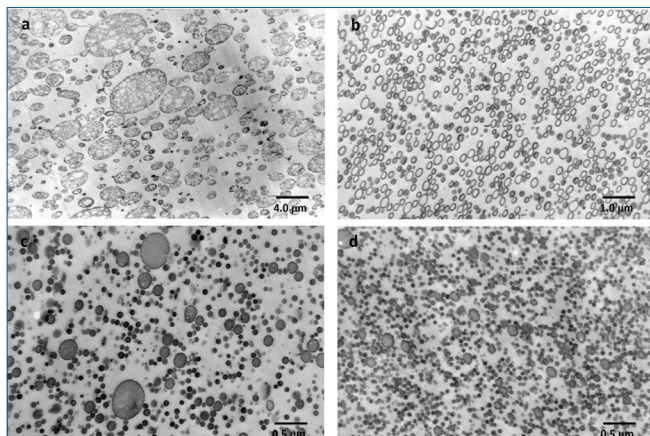


Fig. 6 - a) HIPS m.c. salami, b) HIPS m.c. capsule, c) ABS emuls. bimodale, d) ABS emuls. bimodale, trasparente

rifrazione (RI). Così la fase dispersa è formata da SB con corona di polimetilmetacrilato (PMMA) e la fase continua è formata da una miscela di PMMA e SAN al 18% p/p di AN, che formano una lega polimerica trasparente con lo stesso RI.

Polimeri tenaci, termoresistenti di HIPS e ABS sono ottenuti per miscela con polimeri solubili o compatibili come polifenilenossido (PPO) in HIPS/PPO, che ha anche proprietà ritardanti di fiamma per impiego in apparecchiature elettriche, con policarbonato (PC), ABS/PC o con copolimeri S-FenilMaleimmide (SFMI), S-Anidride Maleica (SMA) e AN- α MetilStirene (α SAN).

Nella polimerizzazione radicalica di monomeri vinilici non è possibile modificare la composizione delle catene durante la crescita, come avviene per via anionica con S e B (in solvente, in assenza di sostanze polari). Dal 1993 sono state introdotte nuove sintesi radicaliche, anche per monomeri polari, denominate “Reversible Deactivation Radical Polymerization” (RDRP), basate sull’impiego di sostanze come nitrossiradicali stabili (Nitroxyl Mediated Polymerization, NMP), sulfotioesteri (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer, RAFT) e complessi di $\text{CuCl}/\text{CuCl}_2$ (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), che formano un equilibrio tra catena propagante e catena “dormiente” [15]. Per via RDRP si ottengono (co)polimeri con strutture a blocchi, a pettine, stellari, a gradiente, con terminali reattivi, etc. con monomeri polari, con processi in massa, soluzione, sospensione o emulsione. Si formano così materiali compositi, strutturati, reattivi, telechelici... il progresso continua.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**(2), 241.
- [2] F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**(5), 1289.
- [3] O.F. Olaj *et al.*, *Monatshefte für Chemie*, 1971, **102**, 648.
- [4] K.S. Khuong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005 **207**(4), 1265.
- [5] M. Morbidelli *et al.*, *Macromolecules*, 2003, **36**(15), 5491.
- [6] Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers, J. Scheirs, D. Priddy, (Ed.), 2003, J. Wiley, pag. 3.
- [7] A.W. Hui, A.E. Hamielec, *J. Appl. Pol. Sci.*, 1972, **16**(3), 749.
- [8] A. Husain, A.E. Hamielec, *J. Appl. Pol. Sci.*, 1978, **22**(5), 1207.
- [9] R. Dhib *et al.*, *Pol. Reac. Eng.*, 2000, **8**(4), 299.
- [10] K. Ito *et al.*, *J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem.*, 1965, **3**, 2165.
- [11] H. Fisher *et al.*, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2001, **40**, 1340.
- [12] L. Castellani *et al.*, Enciclopedia degli idrocarburi, vol. II, Raffinazione e petrolchimica, 12.4 Polimeri stirenici termoplastici, 2006, Ist. della Enciclopedia Italiana fondata da G. Treccani SpA.
- [13] A. Echte, *Adv. in Chem.*, Series 222, cap. 2, Rubber Toughened Styrene Polymers, 1989, ACS.
- [14] J. Wang *et al.*, *Prog. Pol. Sci.*, 2019, **98**, 101160.
- [15] N. Corrigan *et al.*, *Prog. Pol. Sci.*, 2020, **111**, 101311.

95 Years of Styrenic Plastics Production

Styrenic thermoplastic polymers are produced for numerous uses and have been developed together with reaction control in high performance equipment. Styrenics are commonly used starting from homopolymer (GPPS) and amorphous, transparent (SMMA, SAN) and reactive (SMA) copolymers, up to thermal insulation products (XPS, EPS), to tough (HIPS, ABS) and heat resistant (HIPS/PPO, ABS/PC) materials.