

Guida alla lettura delle Pubblicazioni del Prof. Pegoraro, a cura dell'autore

BATS

Per consentire al Lettore di seguire nella lettura un iter diverso da quello puramente storico, gli argomenti dei lavori vengono qui nel seguito suddivisi secondo una tipologia che tiene conto di alcune linee scientifiche che hanno guidato l'autore nelle sue ricerche. I lavori si sono svolti nel campo della Chimica Applicata e della Scienza e Tecnologia dei Materiali, con particolare riguardo ai nuovi polimeri nati e sviluppati negli ultimi cinquanta anni nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, poi Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" e infine Dipartimento di Chimica, Materiali, Ingegneria Chimica "Giulio Natta".

In particolare si è portata l'attenzione alla sintesi, alla caratterizzazione e all'impiego dei polimeri, studiando i meccanismi di reazione, i principi delle loro applicazioni e le correlazioni proprietà-struttura, specialmente in settori di avanguardia come quelli delle membrane selettive, dei materiali compositi e delle miscele polimeriche.

Le pubblicazioni possono essere ordinate nelle seguenti categorie:

a) chimica industriale, riguardanti il furfurolo (5) e sottoprodotti (2) con Natta, a partire da materiali vegetali, e i diagrammi di stato (1, 4) necessari per comprendere i metodi di separazione dei prodotti. In questa categoria sono pure compresi i lavori (3, 6) riguardanti la separazione di polveri e la cristallizzazione.

b) studio e caratterizzazione di nuovi polimeri tattici stereo ordinati e sintetizzati da Natta e collaboratori. In particolare si è studiata la caratterizzazione degli stereo blocchi per cromatografia (7), l'isolamento del primo *polipropilene sindiotattico* a cui ha contribuito in modo risolutivo l'autore, che ha consentito di prendere un brevetto di importanza mondiale (brevetto 1) e di fare lo studio del medesimo polimero (13, 18); il frazionamento del polipropilene (PP) isotattico (9) e le correlazioni coi centri attivi catalitici (10, 11).

c) la sintesi dei polimeri innestati (grafted polymers) prima non noti, con Natta, Beati, Severini. L'innesto è stato ottenuto legando chimicamente diversi monomeri ai nuovi polimeri stereospecifici, come il polibutene isotattico (12), il polipropilene (PP) isotattico (21, 59, 67, 83), il PP atattico (51) e su elastomeri di nuova invenzione come i copolimeri etilene-propilene (26, 27, 28, 29, 30, 35, 41, 64, 69) e come i primi terpolimeri elastomerici etilene propilene diene (EPDM) (80, 115) ottenuti tutti con i catalizzatori Ziegler-Natta. La reazione di innesto si è rivelata di grande importanza anche pratica, perché ha consentito di ottenere polimeri innestati dotati di nuove

proprietà e capaci di compatibilizzare omopolimeri di per sé incompatibili; di modificarne la morfologia e le proprietà fisiche e meccaniche; di ottenere una elevata resistenza all'urto, quando l'innesto viene eseguito su elastomeri (26, 27, 36).

Il meccanismo di innesto radicalico della reazione è stato studiato ed è stata messa in evidenza la diversa reattività dei diversi monomeri (32, 33, 34, 42, 43, 46, 60) e l'importanza dei radicali perossidici (75) per l'inizio della reazione. L'importanza dei trasferimenti di catena (183) come generatori di innesto e di regolazione della lunghezza delle catene innestate è stata studiata anche con sostanze modello (acido linoleico, 162).

Nuovi metodi di reticolazione (alcuni dei quali di interesse industriale):

- 1) dei polimeri contenenti cloro, come il PVC impiegando complessi dei metalli di transizione (63);
- 2) delle nuove gomme idrocarburiche EPDM, sintetizzate nell'Istituto, impiegando $S_2 Cl_2$; le stesse EPDM, innestate con acido acrilico, sono state reticolate con $S_2 Cl_2$ (80, 89, 92, 95). La misura della coreticolazione è stata messa a punto (96);
- 3) con realizzazione di reticoli *semi interpenetrati*, costituiti da poli (2,6 dimetil-1,4-fenilenossido) (PPO) e polistirene reticolato (197, 203 e brevetto n°7) in sistemi contenenti oltre al PPO altri monomeri insaturi reticolabili. Il polimero reticolato ha elevate temperature di transizione vetrosa. L'aggiunta di un elastomero insaturo, prima della reticolazione, consente di ottenere buone proprietà antiurto (203).

Nell'ambito dei polimeri industriali sono stati trovati:

nuovi iniziatori per la produzione a *temperatura ambiente* del tecnopolimero ABS, ottenendo buoni risultati (214, 233).

-La composizione dei copolimeri acido acrilico-acrilonitrile è stata messa in relazione ai rapporti di reattività (86) dei monomeri.

d) Proprietà fisiche dei materiali in generale e dei polimeri

d₁)-Principi termodinamici dei materiali di Hooke (39);

-Previsione teorica del modulo elastico del PP (8)

-Elasticità elastomerica (73, 169, 180, 196)

-Interazioni tra solventi e nuove gomme: meccanismi di aggregazione (clustering) (101, 106, 108).

-Fondamenti delle proprietà di interfaccia tra supporti e polimeri, con applicazione alle vernici (174);

d₂) possibilità di trasformare *energia termica in lavoro meccanico*, utilizzando transizioni solido-solido di polimeri. Ad es. la transizione reversibile a 76° C del polibutadiene 1-4 trans, di altissima purezza sterica, sintetizzato nell'Istituto, provoca una contrazione della catena che può essere sfruttata nelle fibre orientate per trasformare il calore in lavoro meccanico (24, 25, 37, 38, 40, 44, 45, 47);

d₃) *Caratterizzazione chimico fisica*: frazionamenti (15, 62), struttura di polimeri innestati (29, 46); analisi IR (54) e NMR (245); analisi dello scattering dei raggi X (Mossbauer) (117);

d₄) *Caratterizzazione delle proprietà dielettriche* del PP isotattico (19) e in generale degli alti polimeri (14, 17, 31, 57); studio dei principi delle proprietà dielettriche (16, 23, 31), anche in relazione alla mobilità atomica e molecolare;

d₅) *Caratterizzazione meccanico dinamica* di diversi omo-polimeri e polimeri innestati rigidi, mediante lo studio delle loro proprietà a varie temperature e con metodi di risonanza (49, 53, 65, 68, 84), o col metodo dinamico di accoppiamento di materiali visco elastici e metalli (48, 56, 97) o col metodo di deformazione imposta in stato stazionario. Discussione sulle nuove metodologie proposte dagli autori (56);

d₆) *Proprietà termiche* (50, 61, 66);

d₇) *Degradabilità* delle materie plastiche (147): degradazione termica (52, 55); degradazione chimica di copolimeri SAN, alcalina (122) e alcalina in dimetilsolfossido (140);

d₈) *Proprietà viscoelastiche*: determinazione delle proprietà viscoelastiche (48), (64), (224).

Applicazioni e principi

1) Membrane selettive

Una importante collaborazione continuativa con l'Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA) del CNR e in seguito con l'Istituto di Ricerca sulle Membrane (IRMERC), sempre del CNR, ha consentito di sviluppare, in un periodo di lunghi anni, numerosi tipi di membrane e di studiare i principi di base e del trasporto selettivo di sostanze a basso peso molecolare, nonché il meccanismo dei frazionamenti possibili.

I primi tipi di membrane studiate erano finalizzate al trattamento delle acque e hanno utilizzato i nuovi polimeri da noi innestati, preparati accoppiando un polimero idrofilo con un polimero idrofobo; in particolare si è studiato il sistema costituito da poliacido acrilico e polipropilene (PP) isotattico anche sotto forma di film (71, 72, 74). Sono state illustrate la loro morfologia (70, 77, 78), le ragioni per cui si formano strutture porose (87, 88, 99), la relazione permeanza-struttura (93, 94), le reazioni di scambio ionico possibili (79). E' stato studiato l'impiego di questo tipo di membrane per la purificazione di acque inquinate da tensioattivi (81). Lo studio delle membrane bifasiche di

questo tipo è stato completato nei lavori (103, 104, 107), mettendo in evidenza anche gli effetti di rigonfiamento e i processi diffusivi. Successivamente si sono preparate membrane di nylon 6 a struttura modificata (109, 129); è stata considerato l'impiego di film polimerici, dotati di permeabilità selettiva, adatti per l'imballaggio alimentare (102), l'impiego di tecnopolimeri per membrane selettive (114) e si sono considerati in generale i principi delle applicazioni delle membrane (130). Particolare importanza per la comprensione del meccanismo di permeabilità selettiva dell'acqua nelle membrane adatte alla dissalazione ha il lavoro (131), mentre il lavoro (123) spiega la selettività delle membrane per osmosi inversa a base di tiofurazanammide, preparate da Montedison. I lavori (111, 116) riguardano i principi chimico fisici del trasporto dello ione nichel e degli ioni metallici nelle membrane di acetato di cellulosa. Il ruolo della struttura dei film nel trasporto attraverso le membrane è trattato in (112, 113, 126).

Membrane per il frazionamento dei gas e dei vapori

Si è scelta la classe dei *poliuretani* (PU) (124, 125, 144, 149) per la grande varietà di unità monomeriche che possono, durante la sintesi, essere introdotte in catena, con conseguente variazione della permeabilità (149, 151). Le membrane sono state formate come film, nel secondo stadio della sintesi e analizzate all'IR e al DSC (156). Nuove apparecchiature hanno dovuto essere realizzate per la misura della diffusività, del coefficiente di solubilità, della permeabilità (176, 238). Si sono trovate correlazioni proprietà struttura per diversi PU, presentate in USA (158), in Cile (175), in Cina (165, 166) e in diverse sedi europee (170, 177). E' stato costruito un piccolo modulo per l'arricchimento dell'aria in ossigeno (171). Particolare attenzione è stata data ai PU (poliuretani) ottenuti da dioli polieteri e poliesteri (189,191), ai Pu-policarbonati (194, 201), alle membrane polisilossano-uretaniche (205, 211).

Approfondimenti della struttura dei PU reticolati sono stati fatti secondo la teoria di Flory (180, 184, 187); particolari Pu contenenti in catena dimetil silossano, di nuova concezione sono stati sintetizzati e studiati per chiarire cinetica e struttura chimica con NMR (178). La risonanza NMR è stata pure usata per lo studio del tipo di legami chimici presenti nel prepolimero che si forma nel primo stadio della sintesi (245). Lo studio delle nanocavità presenti in membrana, attraverso cui si verifica il transito dei gas, è stato fatto con il metodo (PAL) della *annichilazione del positronio* (223).

Lo stato dell'acqua disciolta nei PU, dovuto ai legami idrogeno di diverso tipo di associazione è stato chiarito con l'IR (190) ed è stato chiarito il meccanismo di trasporto dell'acqua. Infine sono state studiate, in un lavoro sperimentale riassuntivo (248), le correlazioni che esistono tra natura chimica, il rapporto dei reagenti e la struttura fisica dei PU, con particolare riguardo alla

permeabilità. Ciò consente di regolare composizione e struttura e di progettare e ottenere entro certi limiti membrane utili, specie nel caso di copresenza di vapor d'acqua e gas.

Lo studio del volume libero nei polimeri allo stato vetroso od elastomerico, è fondamentale perché ad esso sono legate non solo le proprietà di trasporto, ma anche i processi di rilassamento che regolano le proprietà viscoelastiche: considerazioni di carattere generale e sperimentale sono nei lavori (228, 229, 230).

Un altro tipo di membrane studiate è quello del poli trimetil silil propino (PTMSP), che possiede la maggiore permeabilità all'ossigeno nota, che peraltro diminuisce al trascorrere del tempo e degrada all'esposizione solare (222). La quantità e il tipo di nano cavità e la loro modifica col tempo è stata studiata col metodo PAL (215), chiarendo il meccanismo di trasporto e il suo decadimento. Analoghe misure sono state fatte sul PTMSP clorurato (227, 240). Altre membrane perfluoro solfonate (nafion 117) utili per il trasporto di ioni idrogeno nelle celle a combustibile, sono state preparate da noi in soluzione acquosa, utile per le applicazioni (236); lo stato di associazione dell'acqua nelle membrane è stato studiato per chiarire il processo di trasporto (225).

Infine sono state brevemente illustrate teoria e applicazioni dei polimeri nel settore delle membrane (208) e processi di separazione e caratterizzazione delle membrane (134); l'analisi della distribuzione dei pori nelle membrane porose è riportata in (188); i principi ingegneristici per il frazionamento di gas in colonne in serie sono stati studiati (218).

Una interessante applicazione alla salvaguardia della salute in ambienti di lavoro pericolosi è quella di un piccolo campionatore passivo portatile, sviluppato in una tesi, in collaborazione con la Clinica del Lavoro di Pavia (110).

Uno studio di carattere strumentale importante è quello della misura della permeabilità al vapor d'acqua di membrane barriera (248), ai limiti oggi possibili, di misura per pesata.

2) Materiali compositi

I nostri primi lavori sui compositi vennero richiesti dall'aeronautica militare Italiana per valutare il PP isotattico, da poco prodotto industrialmente, come possibile matrice termoplastica dei compositi (85). Successivamente, gran parte delle ricerche vennero fatte nell'ambito di diversi progetti finalizzati del CNR, del Ministero PI e di un programma europeo di ricerca.

Fondamentali sono i principi del rinforzo (90, 98) e la messa a punto sperimentale della valutazione dell'interazione tra *fibres* di lunghezza sottocritica e matrici (100, 127). Lo studio è stato poi esteso anche alla matrice polietilenica e ai compositi non fibrosi, ma costituiti da *microsfere* di vetro e poliolefine (118): per migliorare l'adesione si è ricorsi anche alla modifica della superficie del vetro, mettendo a punto l'analisi dei gruppi ossidrilici (128) del vetro stesso e facendoli reagire con

altri reagenti aventi affinità fisica o chimica con le poliolefine della matrice (157, 167). In particolare tra gli additivi di interfase sono stati sintetizzati macromeri della vinil piridina e del butil acrilato (136) che sono stati provati con successo (161). Si sono inoltre polimerizzati oligomeri dell'anidride maleica (182), molto utili per migliorare l'adesione tra vetro e PP. L'anidride maleica è stata fissata chimicamente sul PP, operando in fase vapore (226). Misure meccanico dinamiche e misure meccaniche generiche sono state impiegate per mettere in evidenza l'interazione tra sfere di vetro e polimero (120, 121, 132, 133). Il campo delle sollecitazioni prodotte dalle prove di trazione intorno a una generica inclusione sferica è stato studiato in base alla meccanica classica anche in presenza di adesione imperfetta (137) e i fenomeni di cavitazione indotti nelle matrici dalle forze esterne sono stati osservati e giustificati (141).

Molta attenzione è stata data all'influenza dei componenti e delle *condizioni di interfaccia* sulle proprietà meccaniche (198, 202) dei compositi e delle miscele dei polimeri, che vengono inquadrati nel comune problema dell'*adesione*. In particolare l'energia libera superficiale è stata calcolata e misurata durante la copertura della superficie del vetro da parte di un polimero fuso (138, 139). Un metodo di misura (142) dell'angolo di contatto tra liquidi e fibre cilindriche è importante per la misura della bagnabilità delle fibre. Un confronto tra le previsioni teoriche e i risultati sperimentali delle proprietà meccaniche dei compositi poliolefinici e sferette di vetro, è riportato nel lavoro (146). I problemi dell'adesione interfascica sono brevemente citati in (152) e sono studiati, per quanto riguarda la frattura durante l'impatto, in (206). L'influenza dello stato degli sforzi sull'adesione tra fibre e matrici è accertata (209). La correlazione teorica e pratica tra sforzi interni nel composito ed adesione è stata dimostrata (220). I fenomeni all'interfaccia, l'adesione e le proprietà macroscopiche vengono discusse in un lavoro di carattere generale (231). Il comportamento viscoelastico di compositi a filamento singolo è stato studiato in funzione dei trattamenti e storia termica (213). La preparazione e la valutazione dei materiali compositi è stato oggetto di un progetto finalizzato sui materiali (200).

Un capitolo a parte è quello che riguarda le *fibre di carbonio* e le matrici polimeriche sia termoplastiche (148, 154, 163, 168, 173) che termoindurenti, adatte per le alte temperature. Per quanto riguarda le matrici, le proprietà meccanico dinamiche di alcuni tecnopolimeri termoplastici sono state studiate (195); l'adesione fibra-matrice nel caso di fibre di carbonio è stata valutata nei compositi corrispondenti (192, 193, 210). Le fibre di carbonio sono state modificate (212, 244) con reazioni con ammoniaca e fatte reagire con bismaleimmidi (221) ottenendo miglioramenti di adesione significativi.

3) **Miscele polimeriche**

Miscele polifasiche antiurto

Il problema generale di migliorare la resistenza all'urto di polimeri vetrosi fragili quali il polistirene PS e il polivinilcloruro PVC, è stato affrontato con l'idea di disperdere piccole particelle di elastomeri contenenti unità innestate omologhe alla matrice del polimero vetroso, ottenendo risultati notevoli di interesse pratico.

Oltre alle miscele tra *polistirene* e gomma etilene propilene (EPR) *innestata con stirene* (26), e tra PVC e PVC innestato su elastomeri EPR (27) o su polibutadiene (185), sono stati ottenuti nuovi polimeri antiurto, preparando terpolimeri vinil cloruro – butadiene - stirene (76), e polibutadiene innestato su polipropilene: la loro morfologia è stata studiata (82). Inoltre *il metil metacrilato* (MMA), che presenta forti interazioni fisiche con il PVC, è stato innestato su polibutadiene e il risultante innestato è stato miscelato con PVC (91). Si è anche preparato l'innestato del butadiene sul PVC (243). Altre reazioni di innesto del MMA sono state effettuate su gomme EPR ed EPDM (135, 159, 186) e ne sono stati studiati gli effetti antiurtizzanti sui policarbonati e sui polimetilmetacrilati. Il polibutadiene è stato polimerizzato in emulsione, prima dell'innesto del MMA e l'innestato è stato miscelato successivamente col PVC. I risultati delle misure meccaniche sono riportati in (105, 119).

Proprietà di superfici. Le proprietà di interfaccia tra PVC e PB sono state valutate (216) misurando la tensione superficiale dei polimeri col metodo della bolla. La tensione superficiale di un solido può essere misurata con difficoltà: è stata messa a punto una tecnica di misura della tensione superficiale critica nel caso degli elastomeri EPR (164).

Miscele poliolefiniche

Le miscele di soli diversi poli idrocarburi, sono alla data odierna molto importanti ed ancora in fase di sviluppo e ottimizzazione. Sono state studiate (232, 234, 237) la loro morfologia e le proprietà, allo scopo di comprenderne la compatibilizzazione, nel caso dei copolimeri olefinici etilene-propilene etero fasici e delle loro miscele con polipropilene, ottenuti industrialmente in reattori posti in serie, con catalizzatori Ziegler-Natta modificati.

Miscele poliolefiniche binarie e ternarie delle ultime generazioni, sono state studiate (217).

Il *ricupero di scarti* industriali di *PP e nylon 6,6* è risultato possibile (247).

Lavori di base sugli innestati: I principi della polimerizzazione in emulsione sono stati indicati in (143); lo studio generale della formazione dei domini innestati su una gomma tipo, in emulsione, ha portato a chiarire il ruolo del tipo degli iniziatori impiegati e il ruolo della diffusione dei vari monomeri impiegati (145, 153). L'importanza del trasferimento di catena durante l'innesto del PVC

sul polibutadiene (183) è stata seguita e analizzata anche con il confronto del trasferimento di catena del PVC con l'acido linoleico (162). Per quanto riguarda le proprietà fisiche, sono stati proposti (181), i principi della dipendenza del modulo elastico e delle proprietà di resistenza all'impatto delle miscele PVC-copolimeri innestati o random. La miscibilità, la continuità delle fasi, e l'adesione interfacciale sono state studiate; esse valgono in generale (199). Analogo studio è stato fatto per le miscele SAN e policarbonato (204).

Altri lavori

-Settore chimico

E' stato preparato un nuovo additivo antifiama, facendo reagire il triglicidil-isocianurato con acidi fosforici (155).

Sono stati studiati Complessi degli Acidi Fulvici e di un oligomero dell'acido maleico (207).

-Proprietà dei polimeri

Nuovo metodo di valutazione della appiccicosità degli elastomeri (160).

Prevenzione della corrosione nel calcestruzzo mediante rivestimenti organici(172).

-Settore tecnologico:

- Ricerca sperimentale sulla rimozione dei graffiti e sullo studio di film antigraffiti (241);
- Tecnologia industriale di produzione di film di nylon 6 bi orientati : struttura e proprietà dei film in funzione delle condizioni tecnologiche sperimentali del processo (242),
- Modellazione matematica e simulazione del processo di pultrusione (235).

Lavori didattici

In Enciclopedie:

(20) Voce Elastomeri: Enciclopedia delle Scienze e Tecniche, 1964.

(58) Tecnologie delle materie plastiche: Enciclopedia del petrolio e del gas naturale (ENI), 1970.

(73) Gomme - Teoria dell'elasticità elastomerica: Enciclopedia Internazionale di Chimica PEM, 1972.

Nei libri:

(239) Scienza e tecnologia dei materiali macromolecolari. Editore EDISES, Napoli, 2001.

(150) "I Campionatori Passivi" nel testo di Pozzoli, Maugeri "Igiene industriale", La Goliardica Pavese, Pavia, 1986.

(219) Manuale dei Materiali per l'Ingegneria. Mc Graw Hill, Milano, 1986.