

Copolimero stirene-anidride maleica

Diana Castiglione

È un materiale più resistente al calore rispetto a polistirene, ABS e SAN. Finora i consumi sono molto modesti ma potrebbero svilupparsi soprattutto in funzione della messa a punto di tipi modificati e leghe con altri polimeri

La possibilità di ottenere dei copolimeri tra stirene e anidride maleica è nota da tantissimi anni. Data però l'elevata affinità reciproca tra anidride maleica e stirene, la reazione è molto difficile da controllare e il prodotto che si ricava in queste condizioni è una resina termoinadeguata di scarsa o nessuna utilità pratica.

All'inizio degli anni Ottanta, però sono comparsi i primi prodotti, su scala industriale o semindustriale, ottenuti mediante un accurato dosaggio della percentuale di anidride maleica inclusa nella catena polimerica. Tale dosaggio presuppone uno strettissimo controllo della reazione. I polimeri così ottenuti mostrano, rispetto al polistirene e suoi copolimeri, una termoresistenza nettamente più elevata che, grosso modo, è superiore di 20°C a quella del polistirene, 15°C rispetto all'ABS e 10°C rispetto al SAN.

I polimeri stirene-maleica hanno però una rigidità vicina a quella del polistirene cristallo per cui, in una fase successiva, sono stati modificati con elastomeri, innestando o aggraffando nella catena un elastomero, in modo da conferire migliori proprietà dal punto di vista della resistenza all'urto.

Si tratta perciò di prodotti che, seppure conosciuti da lungo tempo soprattutto come curiosità chimica, sono sul mercato da pochissimi anni.

Il mercato

Dal punto di vista del mercato i vari tipi in commercio (una quindicina in tutto) si possono raggruppare in tre famiglie: 1. i termoresistenti, rinforzati e non, in cui l'elastomero non è presente o lo è in quantità irrilevante; 2. gli antiurto, rinforzati e non rinforzati, cioè modificati con elastomero (fanno parte di questa famiglia anche le leghe SMA/PC); 3.

gli espansi strutturali.

Il consumo europeo è molto modesto: dell'ordine di poche migliaia di tonnellate. Molto approssimativamente nel 1983 si raggiungeranno le 2.000 tonnellate, fra Spagna, Italia e Germania occidentale. In Italia, sempre e solo come ordine di grandezza, il consumo è di circa 500 tonnellate.

Inoltre gli espansi strutturali piuttosto che i termoresistenti trasparenti sono soltanto allo stadio di prova in Europa, essendo la maggior parte del consumo rappresentata dai termoresistenti rinforzati con fibra di vetro seguita dagli antiurto.

Per quanto riguarda i fornitori, la maggior parte del consumo è soddisfatta con stirene-anidride maleica importata dagli Stati Uniti (Arco), pur avendo la Monsanto Europe annunciato più volte una imminente produzione a Newport, nel Regno Unito, e/o ad Anversa, in Belgio. Da parte sua la Arco si ripropone di costruire un impianto in Europa non appena il consumo raggiungerà le 5.000 tonnellate. Vi sono altri produttori di materie plastiche in Europa che hanno allo studio questo prodotto e fra questi ce n'è uno in Italia che è già alle prove di produzione.

Per quanto riguarda le applicazioni già sviluppate del copolimero stirene-anidride maleica, per lo più esse sono concentrate nel settore automobilistico.

Citiamo alcune delle applicazioni, in ordine di importanza:

1. Le plance semirigide (SMA termoresistente rinforzato con il 20 per cento di fibra di vetro), che vengono poi schiumate con poliuretano. Un esempio italiano di questo impiego è la Ritmo Sport, in alternativa all'ABS.

2. Le plance rigide (SMA antiurto da solo o in lega con polycarbonato) in alternativa al polipropilene caricato e al PPO modificato.

3. I cieli e i pannelli per portiera (sandwich tristrato, con due strati resilienti di SMA e uno interno espanso) termofornati. Qui le alternative sono varie, in

genere strati sovrapposti di materiali diversi.

4. Mobiletti di espanso strutturale, parti trasparenti per la strumentazione del cruscotto e altri piccoli particolari per l'arredamento interno. Come prodotti alternativi si possono citare i poliuretani semirigidi strutturali, i policarbonati, gli ABS e il polipropilene.

5. Parti e componenti per piccoli elettrodomestici come bicchieri, coperchi e caraffe trasparenti per macchinette caffè, frullatori e altri, laddove si richiede resistenza al lavaggio in lavastoviglie, griglie per stufette, manici e coperchi che richiedono termoresistenza. Sono state effettuate prove anche per gli obblò delle lavabiancheria. Nei trasparenti le alternative sono in genere vetro, SAN e polycarbonato mentre nei colorati la gamma è molto più ampia.

Pur non disponendo di una accurata

Tabella 1 Confronto fra copolimero stirene-anidride maleica e ABS

Vantaggi dell'SMA

termoresistenza superiore
maggiore compatibilità con rinforzanti

Svantaggi dell'SMA

minore resistenza all'urto
prezzo superiore

suddivisione dei consumi, dato che una parte non indifferente delle vendite attuali si riferisce in realtà a campionature, circa il 95 per cento del mercato è attualmente costituito in Europa dallo stampaggio a iniezione nel settore automobilistico.

In questa fase così preliminare dell'introduzione sul mercato dello stirene-anidride maleica, è difficile fare previsioni attendibili sullo sviluppo a breve o medio termine, anche perché fino a che la maggior parte del prodotto proverrà dagli Stati Uniti ed il cambio del dollaro rimarrà ai livelli attuali la penetrazione non potrà essere che modesta. È indubbio però che non appena decollerà una produzione europea, lo SMA sarà in grado di ritagliarsi una fetta di mercato tra i materiali termoresistenti a prezzo relativamente contenuto.

Stime della Arco del 1982 prevedevano il raggiungimento di 2.000 tonnellate di vendite in Europa nel 1983 (e non ci si è discostati molto da questo traguardo) che avrebbero dovuto triplicarsi in tre anni. Un obiettivo di 10.000 tonnellate per il 1990 non dovrebbe quindi apparire eccessivamente ottimistico a livello europeo, con la quota italiana del consumo attestata sul 20-25 per cento.

* Plastic Consult, Milano. Relazione presentata al convegno Materiali per gli anni Ottanta, organizzato a Milano dal Cestec.

Un fattore (tra i tanti) di incertezza in questa analisi è dato dal possibile sviluppo delle leghe polimeriche.

La più conosciuta di queste leghe, almeno negli Stati Uniti è lo SMA/polycarbonato.

Vi sono però leghe SMA/PVC, SMA/polistirene antiurto, SMA/ABS a diversi stadi di sviluppo.

Le più promettenti, come bilanciamento di proprietà ottenute, appaiono attualmente SMA/polycarbonato e SMA/PVC, per le quali esistono le già affermate omologhe ABS/polycarbonato e ABS/PVC.

È decisamente prematuro formulare delle ipotesi di acquisizione di quote di mercato delle leghe a base di stirene-anidride maleica.

Queste tuttavia, sono un passo necessario da percorrere sulla via dello sviluppo.

Confronto tra stirene-anidride maleica e ABS

I copolimeri stirene-anidride maleica si ottengono appunto per reazione tra lo stirene e l'anidride maleica, con successiva aggiunta, per i grandi antiurto, di un elastomero. Lo schema della produzione ricalca abbastanza da vicino uno dei possibili processi per ottenere l'ABS, cioè la copolimerizzazione di stirene e acrilonitrile con successiva aggiunta di polibutadiene.

La possibilità inoltre di variare la percentuale dei tre componenti (stirene, comonomero e elastomero) per ottenere diversi bilanciamenti di proprietà, appare anch'essa abbastanza analoga.

Il confronto tra SMA e ABS è quindi il più immediato. Nella tabella 1 sono elencati i più evidenti pregi e difetti che emergono da questo confronto.

Nella tabella 2 sono messe in evidenza le temperature di distorsione sotto carico e Vicat. Se per i polimeri tal quali lo SMA ha temperature mediamente superiori di 10-15°C rispetto all'ABS, per i gradi rinforzati con vetro questa differenza sale a oltre 20°C.

La maggiore termoresistenza si traduce dal punto di vista pratico in cicli di raffreddamento più brevi e manufatti migliori.

L'estrazione dagli stampi può avvenire infatti a temperature superiori, mentre il campo delle temperature di esercizio dei manufatti si amplia.

Osserviamo ora la resistenza all'urto dello stirene-anidride maleica (tabella 3) che è nettamente inferiore rispetto all'ABS nel caso del polimero tal quale mentre, rinforzando con fibra di vetro, le proprietà dell'ABS decadono e inve-

Tabella 2 Comportamento al calore dell'SMA in confronto con l'ABS

	Temperatura Vicat °C		Temperatura distorsione carico 1,84 mPa, °C	
	SMA	ABS	SMA	ABS
Alta termoresistenza	118-135	110-125	112-126	104-116
Media resistenza all'urto	circa 117	105-115	circa 112	93-105
Alta resistenza all'urto più 20 per cento fibra di vetro	116-130 124	100-110 100	112-120 112	92-104 90

Tabella 3 Confronto fra la resistenza all'urto dell'SMA e dell'ABS

	Izod con intaglio — 23°C, (spessore ft- lb/inch provini = 1,8")	
	SMC	ABS
Alta termoresistenza	0,4-0,5	2,0-6,5
Media resistenza all'urto	circa 1,5	3,0-6,0
Alta resistenza all'urto più 20 per cento fibra di vetro	2,5-4,5 circa 2,5 (migliora)	6,5-7,5 circa 1,2 (decade)

Tabella 4 Confronto fra rigidità a flessione dell'SMA e dell'ABS

	Modulo elastico a flessione a 23°C, gPa	
	SMA	ABS
Alta termoresistenza	3,1-3,4	2,1-2,8
Media resistenza all'urto	circa 2,6	2,4-2,8
Alta resistenza all'urto più 20 per cento fibra di vetro	2,2-2,6 circa 6	1,7-2,4 circa 5

Tabella 5 Confronto fra la resistenza all'urto dell'SMA e del PPO

	Izod con intaglio — 23°C (spessore ft- lb/inch provini = 1/18")	
	SMA	PPO modificato
Alta termoresistenza	0,4-0,5	circa 5
Alta resistenza all'urto	2,5-4,5	6-7
Fibra di vetro 20 per cento	2,5 (migliora)	1,7-2,3 (decade)

Tabella 6 Le tecnologie di trasformazione dell'SMA

Affermate
stampaggio a iniezione
espansi strutturali
termoformatura

In sviluppo
estrusione di lastra
estrusione di profilati
coestrusione

Sperimentali
iniezione soffiaggio

ce quelle dell'SMA migliorano. Sono stati considerati i gradi di SMA termoresistenti rinforzati con vetro. I tipi antiurto hanno però valori simili, quindi se le caratteristiche di partenza sono più basse migliorano, se sono più elevate decadono. Nel caso dell'ABS però decadono sempre.

Consideriamo il modulo elastico a flessione, presentato nella tabella 4. Lo SMA presenta valori più elevati di circa 1 gPa per i tipi termoresistenti. La differenza si assottiglia notevolmente per i tipi più resilienti ma ritorna a essere di circa 1 gPa per i tipi rinforzati con vetro. È noto che la maggiore rigi-

dità è un vantaggio in una materia plastica qualora il suo incremento non avvenga a scapito eccessivo della resistenza all'urto. Nel confronto SMA/ABS viene messo in luce come questo si applichi pienamente ai rinforzati con vetro, mentre, negli altri casi a parità di resistenza all'urto si ha pressapoco lo stesso grado di rigidità.

Lo stirene-anidride maleica consente quindi di ottenere rinforzati con proprietà meccaniche superiori rispetto al polimero tal quale, senza significativi peggioramenti della resistenza all'urto, che anzi in molti casi aumenta notevolmente.

Questa compatibilità con le fibre di vetro e i rinforzanti in genere si traduce in possibili nuove applicazioni e manufatti rinforzati migliori o alternativamente abbassamento degli spessori (costi contenuti).

Infatti i gradi rinforzati con vetro dell'ABS hanno un campo di applicazione limitato proprio per la loro scarsa resistenza all'urto. I manufatti di SMA rinforzato rispetto all'ABS rinforzato sono molto migliori a parità di spessore, dato che quello che è tra i principali svantaggi dell'SMA (resistenza all'urto) in questo caso diventa uno tra i suoi principali vantaggi.

Altri vantaggi dello stirene-anidride maleica rispetto all'ABS sono un minore assorbimento d'acqua, una maggiore resistenza agli agenti chimici e una più agevole produzione degli espansi.

Passando invece all'analisi dei principali svantaggi (tabella 2) si è già esaminata la diversa resistenza all'urto. Si è visto che a parità di rigidità la resistenza all'urto non è molto dissimile per i gradi non rinforzati. È però importante sottolineare che, almeno per il momento, la massima resistenza all'urto che si riesce a conferire allo SMA è nettamente inferiore ai massimi riscontrabili nell'ABS. L'impossibilità di raggiungere elevate resistenze all'urto determina l'esclusione da certi settori di applicazione e manufatti peggiori.

Parti protettive come caschi o soggette a particolari sollecitazioni d'uso come i mobili, attualmente non possono venir prodotte SMA, mentre in altri manufatti si sacrifica la resistenza all'urto in favore di una maggiore rigidità e resistenza alla temperatura.

Per ultimo vi è l'aspetto del prezzo che attualmente, è da annoverare tra gli svantaggi.

Come già si è accennato, la maggior parte dello SMA attualmente proviene dagli Stati Uniti e da un unico produttore. Il prezzo quindi non riflette il costo di produzione e potrebbe cambiare

sostanzialmente con il decollo di un produttore europeo.

Il prezzo maggiore comporta l'esclusione dalle applicazioni dove la termoresistenza non è preminente e manufatti in alcuni casi più costosi.

Il primo enunciato si commenta da sé. Il costo del manufatto finito non è sempre però più elevato. Innanzitutto perché in alcuni casi (SMA rinforzato vetro rispetto ad ABS rinforzato vetro) è, almeno teoricamente, possibile abbassare gli spessori, poi perché per i manufatti di grandi dimensioni la riduzione dei cicli di raffreddamento, e quanto ne consegue in termini di maggiore produttività di pressa, abbassa gli altri costi produttivi.

Si può aggiungere come svantaggio rispetto all'ABS, seppure transitorio, il numero limitato di fornitori e di gradi offerti.

Confronto fra SMA e PPO modificato

Dal punto di vista della produzione, lo schema è abbastanza diverso, così come è diversa la funzione del modificante. Infatti l'elastomero nello stirene-anidride maleica serve a incrementare la resistenza all'urto mentre il polistirene nel PPO serve ad abbassare il costo e accrescere la processabilità. Anche qui vi è la possibilità di variare la percentuale dei componenti per ottenere diversi bilanciamenti di proprietà.

A differenza di quanto avviene nel caso dell'ABS, i campi delle temperature di distorsione sotto carico si sovrappongono, completamente, essendo l'intervallo per il PPO modificato più ampio, compreso tra 88 e 135°C, e per lo SMA tra 108 e 121°C (carico 1,84 mPa). Limitando quindi l'analisi a quei gradi che hanno temperature di distorsione simili le differenze fondamentali sono tre: prezzo inferiore, minore resistenza all'urto, caratteristiche elettriche inferiori.

Le altre proprietà variano in intervalli abbastanza simili, e quindi non vale la pena soffermarsi su di esse.

Per quanto riguarda invece il prezzo inferiore questo significa termoresistenza a costi inferiori.

Infatti si possono ottenere manufatti con proprietà termiche analoghe con un costo di materia prima nettamente più basso.

Il confronto dei dati di resistenza all'urto vede invece il PPO modificato di gran lunga avvantaggiato per i gradi tal quale, mentre i due valori si allineano per i rinforzati vetro. Infatti anche in questo caso la resistenza all'urto del

PPO modificato decade, mentre quella dell'SMA si incrementa e quindi i rinforzati non presentano alcun svantaggio rispetto al PPO modificato in termini di resistenza all'urto. È stato già accennato che il modulo elastico a flessione presenta intervalli similari. L'impossibilità di raggiungere determinate resistenze all'urto esclude lo SMA da certe applicazioni e, più in generale, i manufatti ottenuti sono più fragili.

Del tutto simili sono le considerazioni relative alle caratteristiche elettriche.

Trasformazione

Attualmente la maggior parte dello stirene-anidride maleica si trasforma per stampaggio a iniezione. Le condizioni di lavorazione sono abbastanza simili a quelle dell'ABS, con temperature di lavorazione tra 205 e 275°C (contro 210-240°C per l'ABS) e temperature di stampo consigliate tra 50 e 80°C (60-80°C per l'ABS). Di norma non è necessario l'essiccamento. Se però il polimero è stato esposto a ambienti molto umidi o i pigmenti contenuti sono sensibili all'umidità, l'essiccamento consigliato è a 90°C per una o due ore. Una seconda tecnologia di trasformazione d'uso corrente è la produzione di espansi strutturali, con aggiunta di espandenti chimici, in maniera analoga a quanto avviene per il polistirene. Anche gli agenti distaccanti comunemente utilizzati per il polistirene possono venire impiegati per lo SMA. Anche l'estrusione di sottili lastre espanse, successivamente termoformate, rientra tra le tecnologie affermate.

L'estrusione di lastre piene e profili ancora una volta avviene in condizioni simili al polistirene, con lo stesso tipo di vite e temperature di lavorazione tra 195 e 220°C, contro 175 e 260°C.

Si hanno anche piccole produzioni di manufatti per iniezione-soffiaggio.

In sintesi, dal punto di vista delle condizioni di trasformazione, lo SMA può venir lavorato con le stesse attrezzature in uso per polistirene e ABS.

Possiamo concludere questo studio, affermando che i trasformatori hanno a disposizione un nuovo materiale capace di offrire come caratteristica saliente una termoresistenza a basso costo. Esso è anche abbastanza versatile nelle altre proprietà poiché, modificando il contenuto dei monomeri, si possono ottenere numerose combinazioni. Come prezzo si colloca tra l'ABS e il PPO modificato. Si è già affermato nel settore automobilistico ma le opzioni aperte sono ancora tante.