

POLIMERI ORGANICI: basati sul carbonio

Limiti: a tempi lunghi possono reagire con ozono e ossigeno; combustibilità elevata con formazione di fumi tossici; instabilità alle radiazioni visibili, UV e gamma; solubilità o instabilità in solventi organici; bassa elasticità; scarsa conducibilità termica ed elettrica; T_g relativamente alte (generalmente $> -40^\circ\text{C}$); costo e produzione legati al mercato del petrolio

Le principali classi di polimeri

Tipo di polimero	Unità ripetitiva
Poliestere	$\left[\text{R}_1 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_n$
Poliammide	$\left[\text{R}_1 - \text{HN} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} \right]_n$
Poliuretano	$\left[\text{R}_1 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \text{R}_2 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_n$
Policarbonato	$\left[\text{R}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_n$

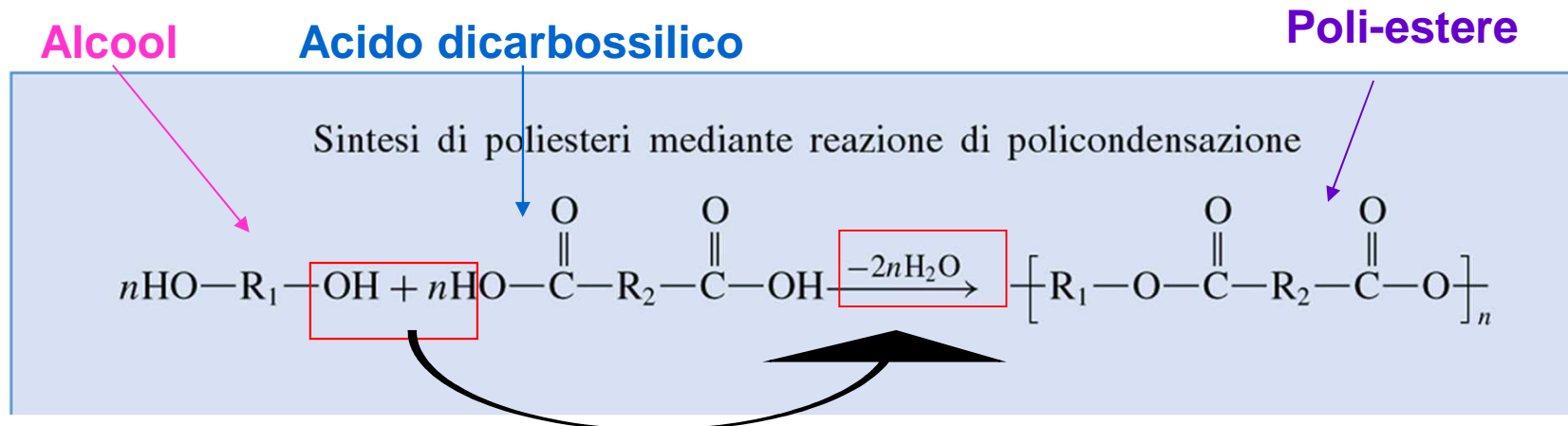
SINTESI DEI POLIMERI ORGANICI

Monomeri almeno bifunzionali devono essere in grado di reagire via reazioni chimiche organiche

- **POLICONDENSAZIONE:** polimerizzazione avviene con eliminazione di molecole a basso PM (H_2O , HCl , ecc) Tra questi: poliesteri, poliammidi

- **POLIADDIZIONE:** reazione avviene senza eliminazioni Tra questi: poliuretani

POLICONDENSAZIONE



REAZIONI DI POLICONDENSAZIONE

I monomeri vengono uniti mediante i gruppi terminali reattivi

La reazione difficoltosa → procede a stadi e non a catena

Per ottenere il polimero occorre che vi sia un urto efficace fra monomeri orientati favorevolmente

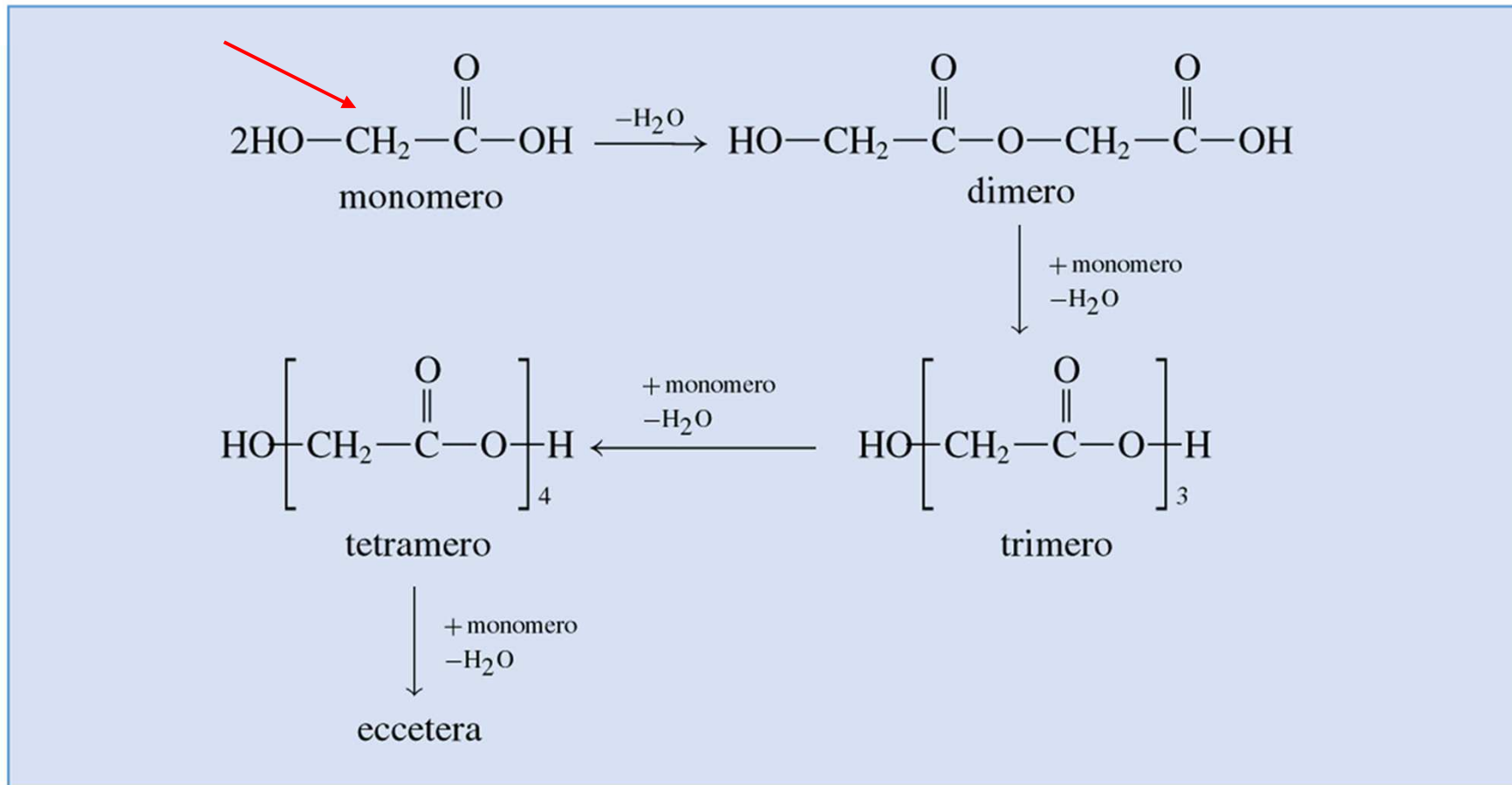
Il PM dipende da rapporto di massa tra i monomeri e dalle condizioni di reazione

Polimerizzazione di condensazione

Acido glicolico

Meccanismo a stadi

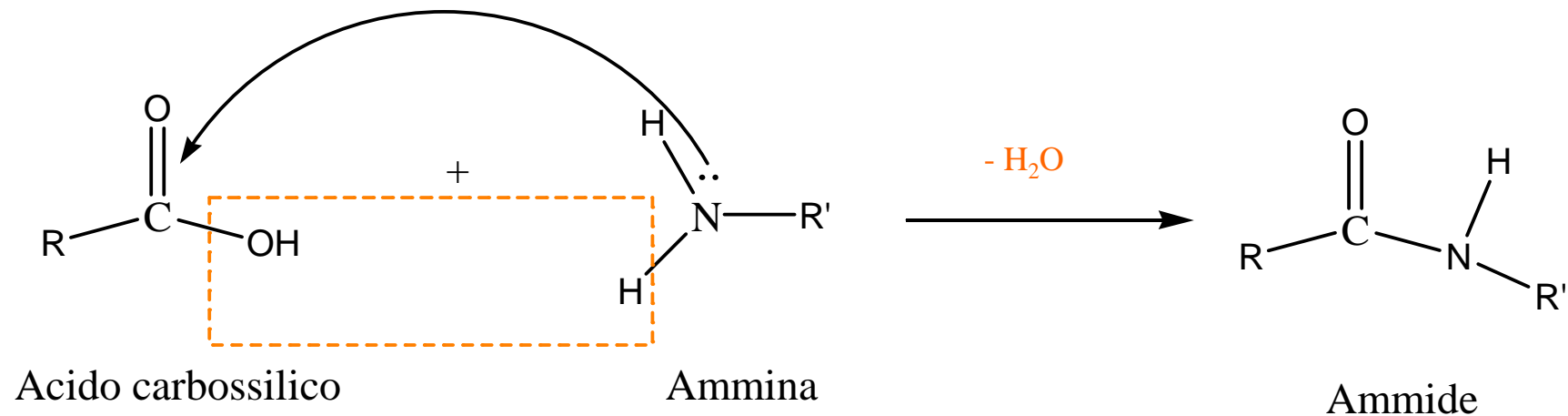
Poliesteri



II NYLON (poliammide)

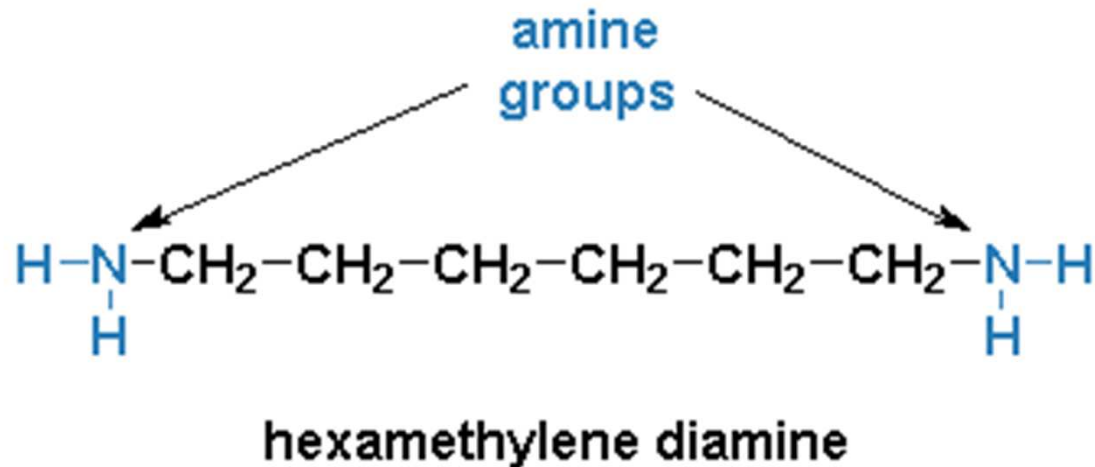
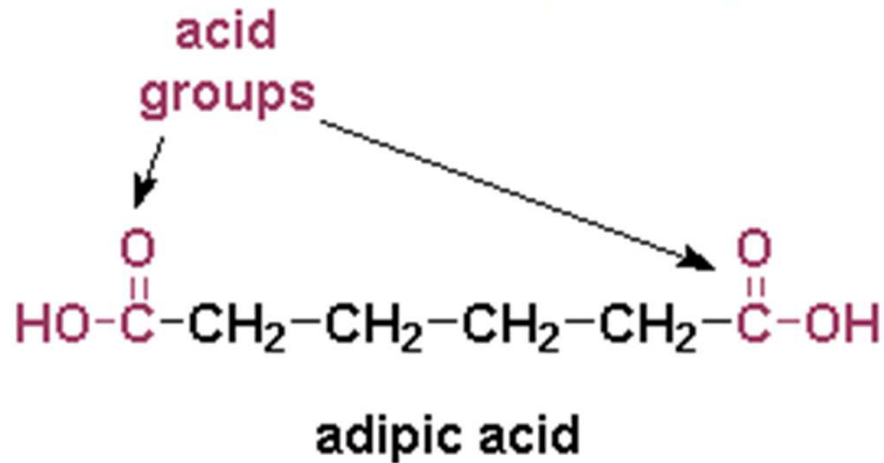
Nel nome sono presenti delle cifre che indicano il numero di atomi di C dei monomeri reagenti (es. nylon 6,6)

Materiale **poliammidico** (contenente un gruppo ammidico)

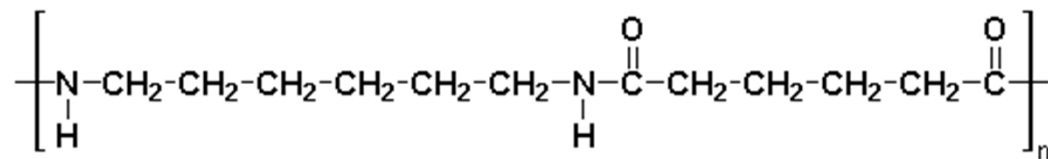
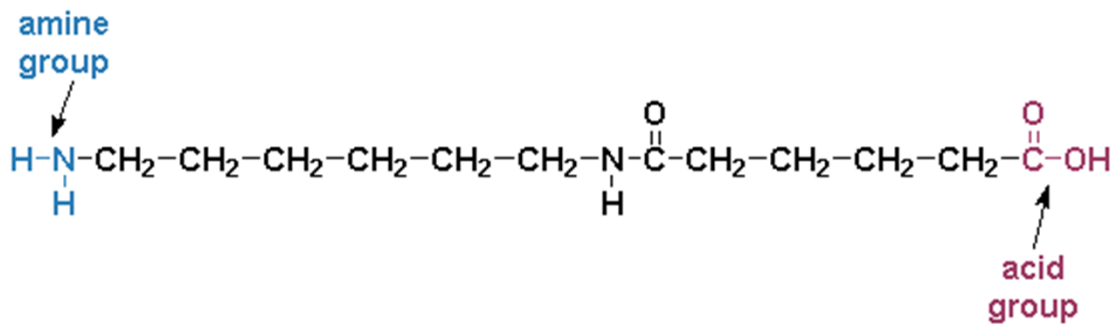
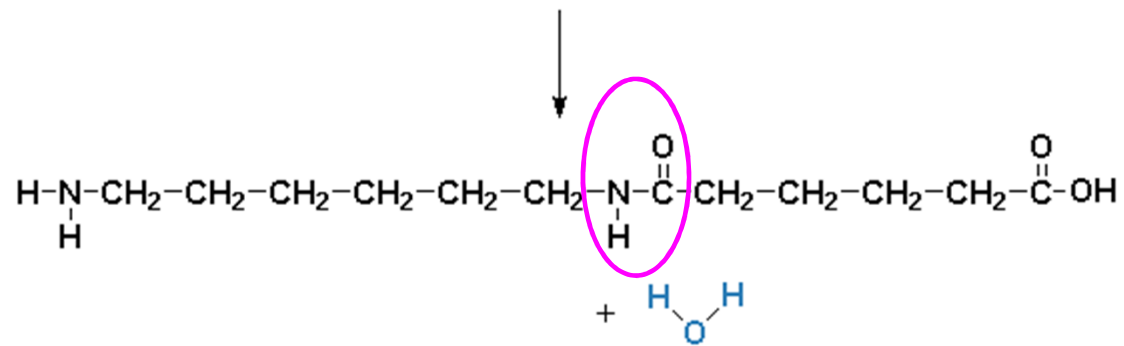
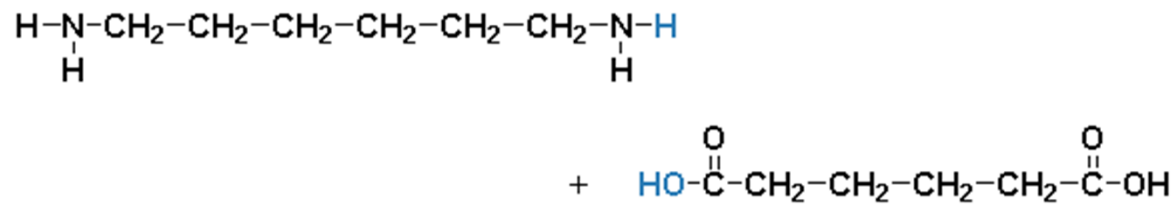


Il Nylon 6,6

Reagenti: acido adipico (acido bicarbossilico) +
esametildiammina (diammina) → nylon 6,6



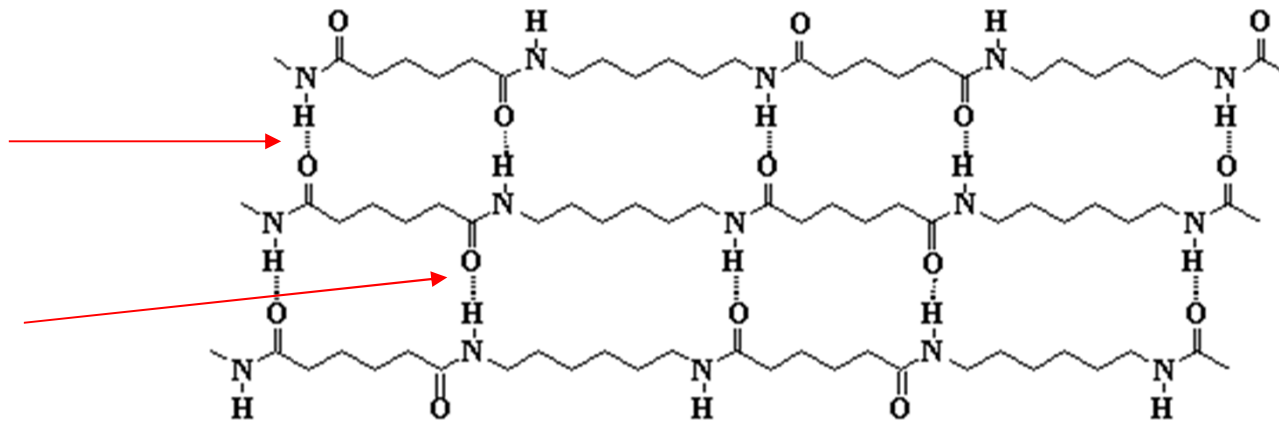
II Nylon 6,6

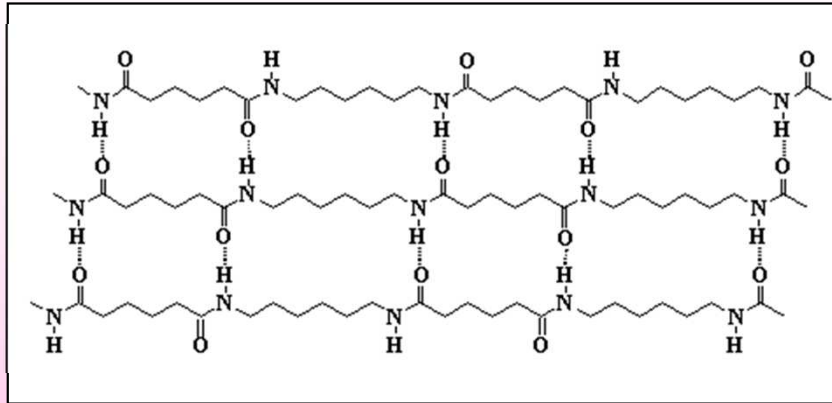


nylon 6-6

Interazioni tra catene polimeriche

Le forze intermolecolari servono ad aumentare la cristallinità di un polimero. Un esempio è il nylon. I gruppi ammidici polari nella catena principale del **nylon 6,6** sono fortemente attratti l'uno dall'altro. Essi formano **legami idrogeno** (indicati con le frecce) molto forti. Questi forti legami tengono insieme i cristalli





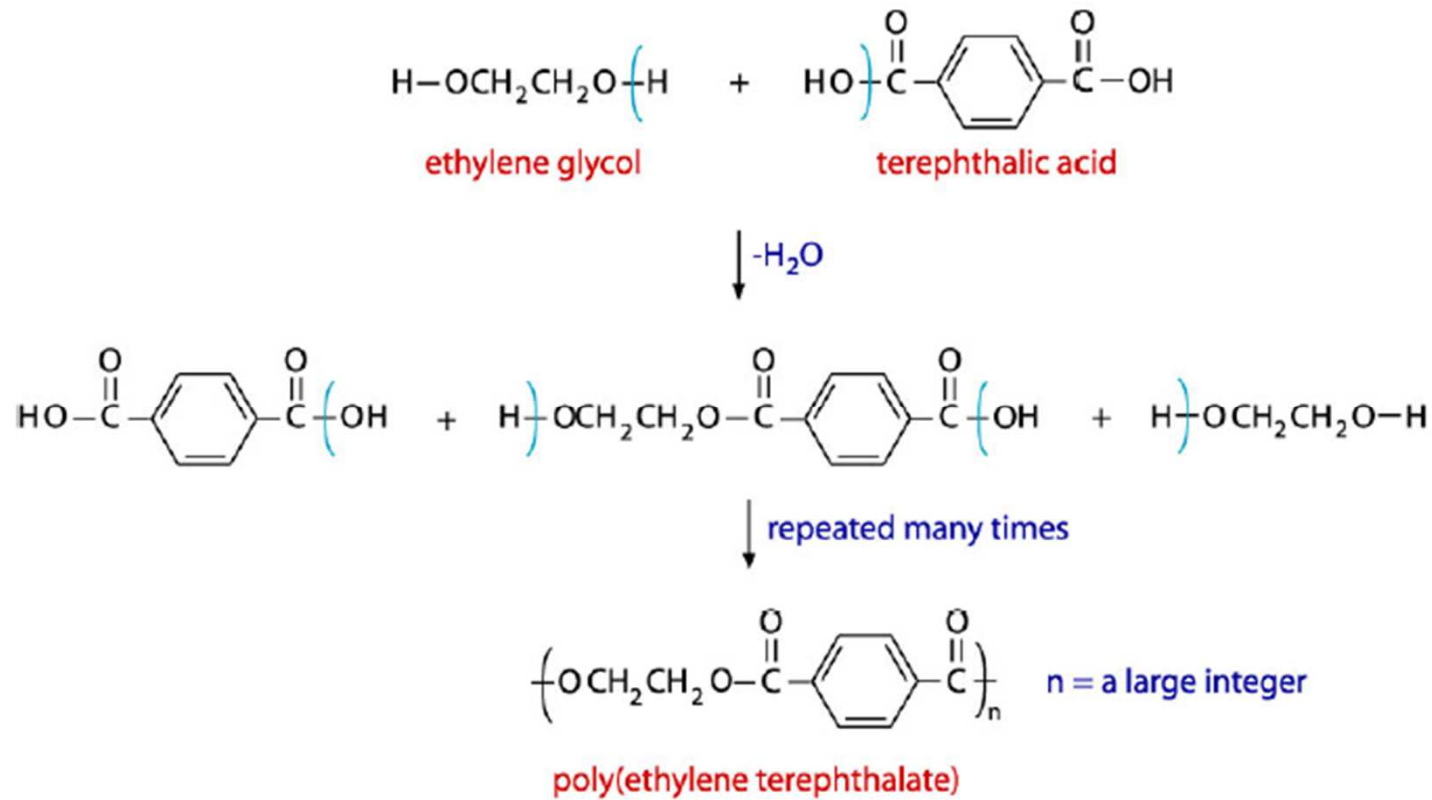
Nylon forma ottime fibre



I legami idrogeno e le interazioni secondarie in genere trattengono le catene in modo efficace così da non scivolare una sull'altra

Una fibra di nylon non si allunga molto o non si allunga per niente. E' il motivo per cui le fibre sono utili per essere utilizzate come corde e fili

SINTESI DEI POLIESTERI: alcool + acido carbossilico



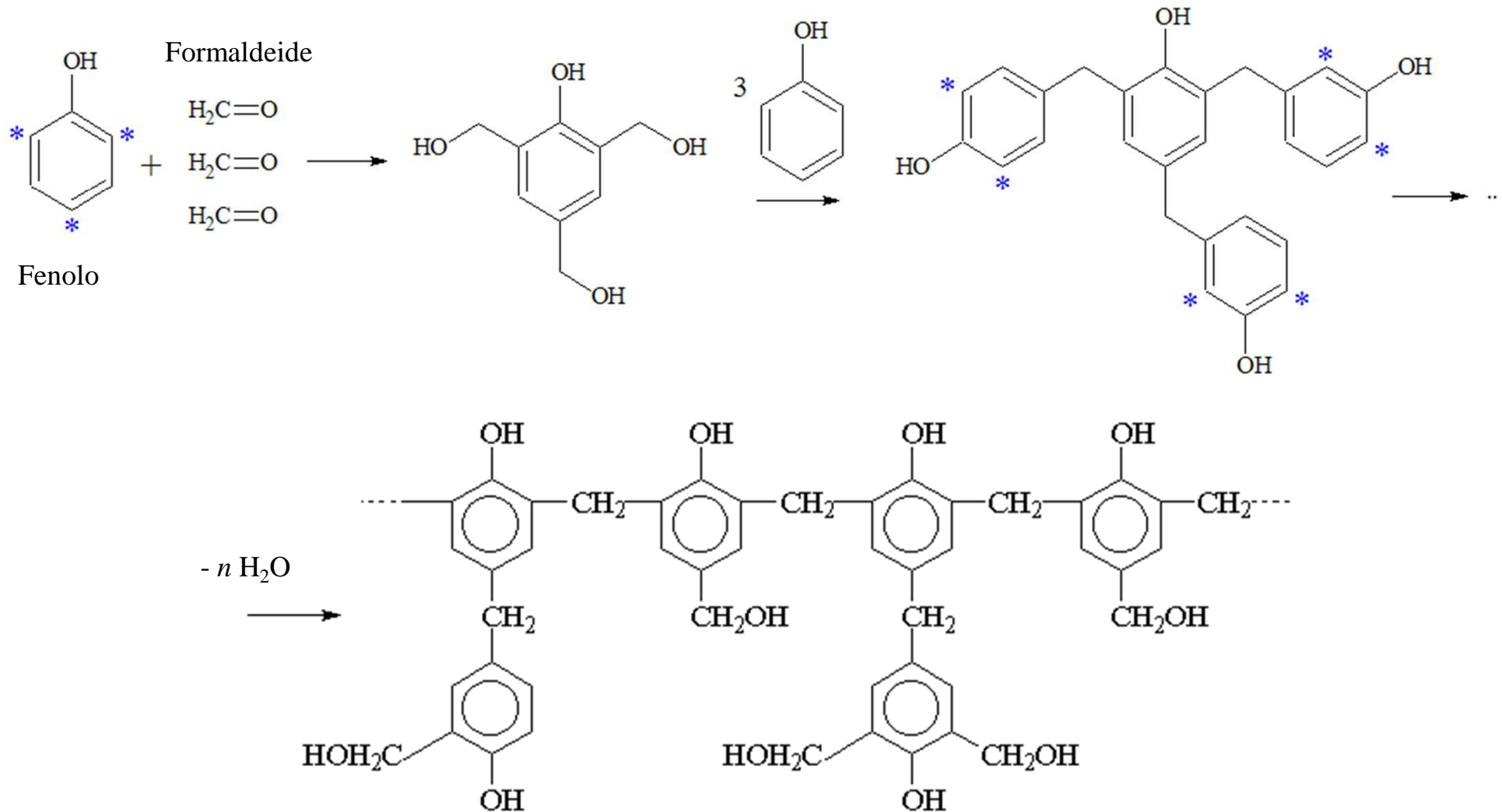
PET = Polietilentereftalato



BACHELITE (Resina fenolica)

Fenolo + formaldeide

Polimero ottenuto nel 1907 e prodotto industrialmente dal 1920



POLIMERI di ADDIZIONE

MECCANISMO DI POLIMERIZZAZIONE A CATENA

Tipica di monomeri insaturi

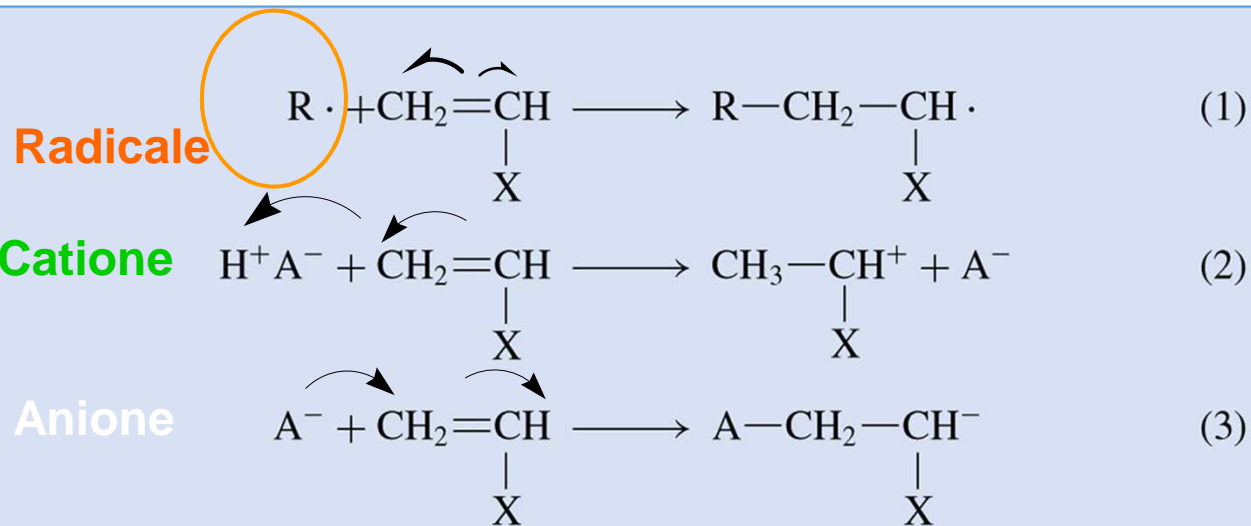
A seconda della specie chimica propagante:
polimerizzazione radicalica, cationica, anionica

Può essere assistita (catalizzata) → Catalizzatori di
Ziegler-Natta

Radicale: specie molto reattiva che presenta un numero dispari di elettroni; ha un elettrone spaiato ($R\cdot$)

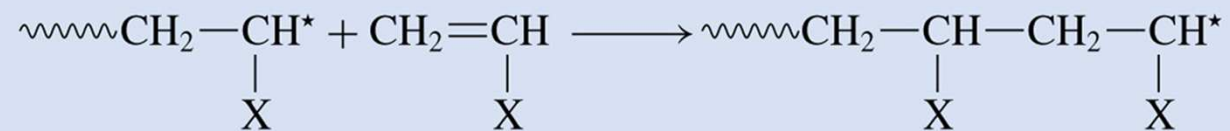
Stadio di inizio

Su un monomero si forma il **centro attivo propagatore** grazie all'azione di perossidi, azo-derivati, composti organometallici, radiazioni UV, vis, X, gamma, acidi e basi, metalli alcalini, ecc



Stadio di propagazione

Crescita della catena per successive inserzioni di unità monomeriche sul centro attivo (*)

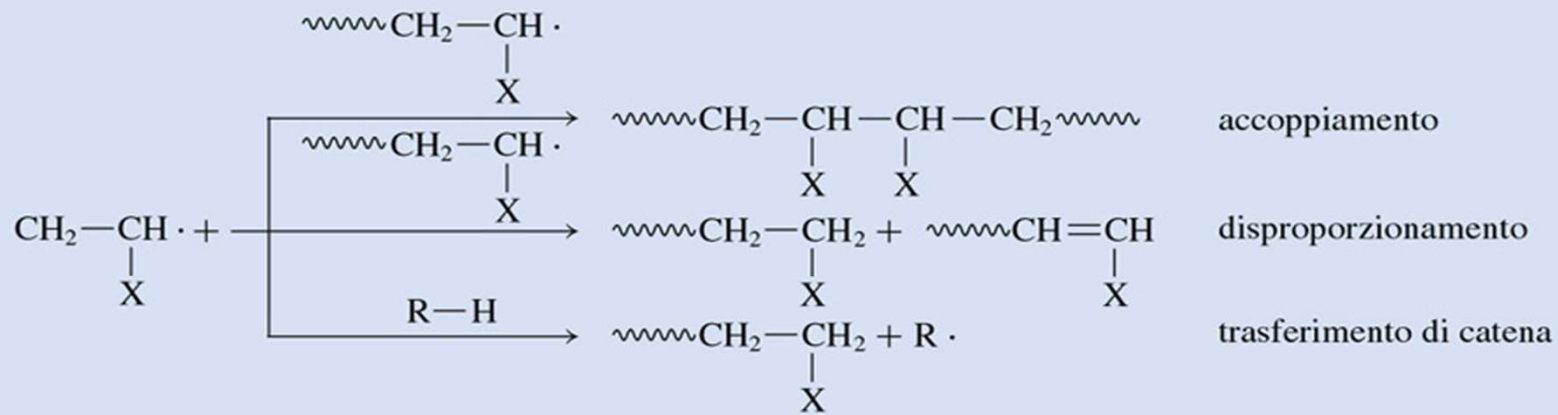


Stadio di terminazione

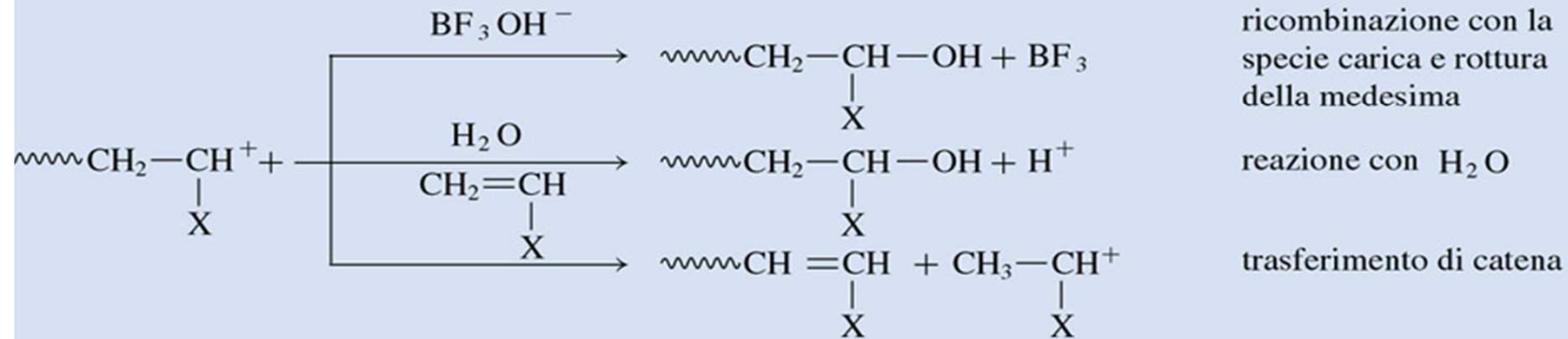
Crescita della catena si arresta per disattivazione del centro attivo per ricombinazione, accoppiamento, disproporzione, ecc

Polimerizzazione anionica: può non esserci terminazione
→ copolimeri a blocchi

Reazioni di terminazione per processi radicalici



Reazioni di terminazione per processi cationici



Reazioni di terminazione per processi anionici

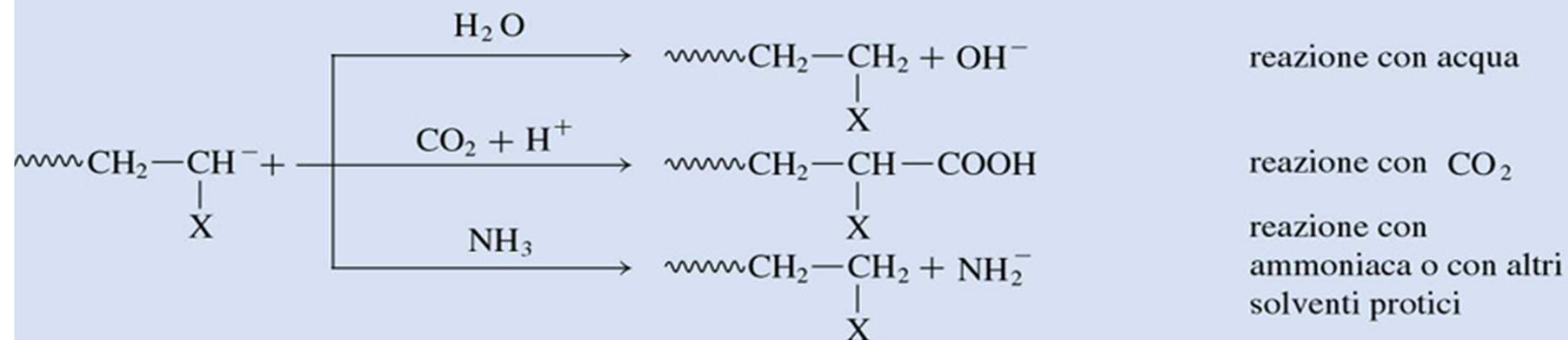
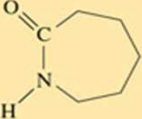
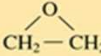

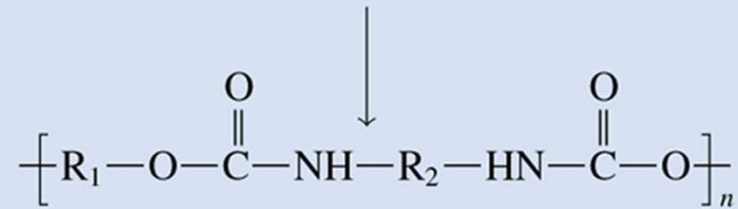
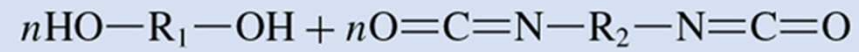


Tabella 16.7 Meccanismi di polimerizzazione dei monomeri più comuni

Monomero	Struttura chimica	Radicalica	Cationica	Anionica	Anionica assistita
Acronitrile	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CN	●		●	
Butadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	●		●	●
Caprolattame				●	
Cloroprene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	●			
Etilene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	●			●
Etilenossido				●	
Isobutilene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$		●		
Isoprene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	●			●
Metilmetacrilato	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	●		●	
Propilene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$				●
Stirene	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	●	●	●	●
Tetrafluoroetilene	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	●			
Vinilacetato	$\text{CH}_2=\text{CH}$ OCOCH ₃	●			
Vinilcloruro	$\text{CH}_2=\text{CH}$ Cl	●			
Vinilmetiletere	$\text{CH}_2=\text{CH}$ OCH ₃		●		

POLIADDIZIONE

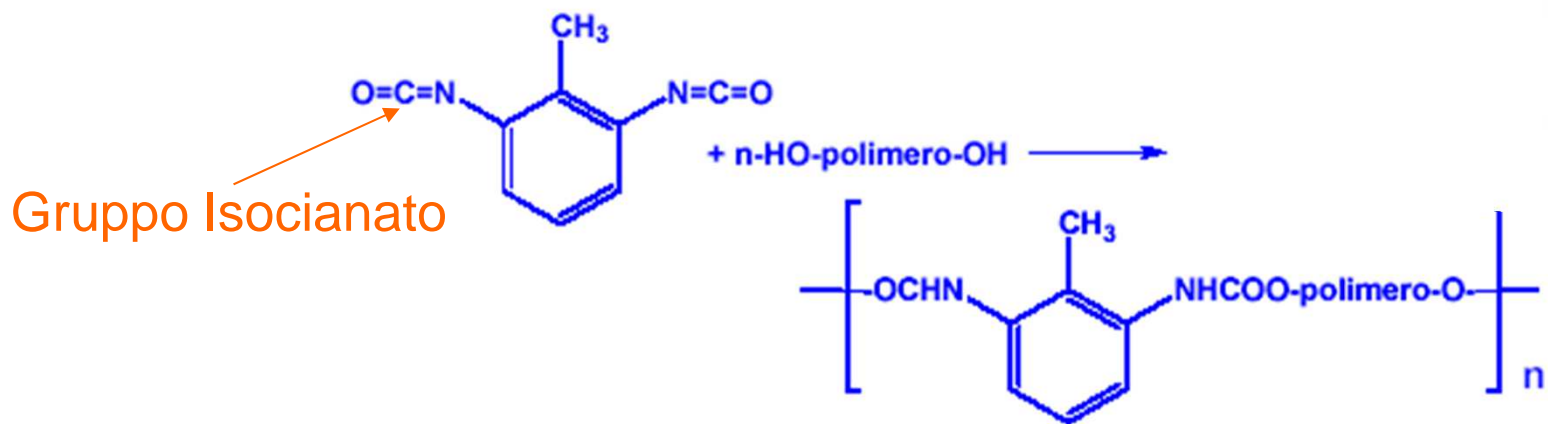
Sintesi di poliuretani mediante reazione di poliaddizione



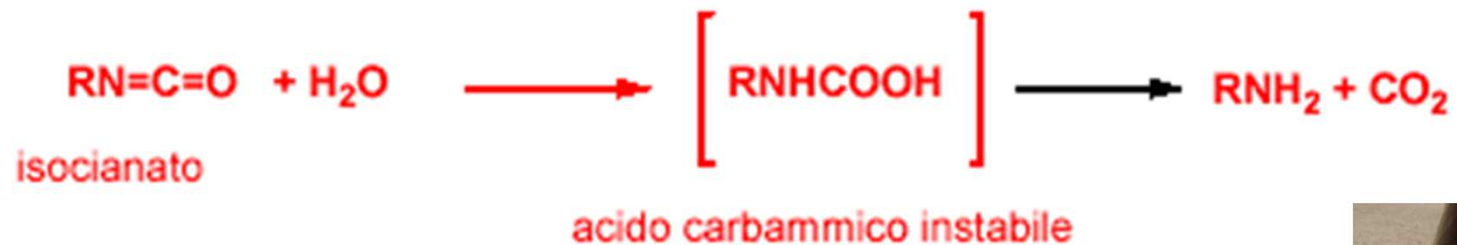
Poliuretani

I poliuretani sono formati da unità flessibili che si alternano con unità rigide

Alcune fibre di poliuretano (elastam, spandex) sono morbide ed elastiche e si usano per fare tessuti elastici per costumi da bagno, body, biancheria ecc



Le **schiume di poliuretano** per imbottiture vengono prodotte aggiungendo piccole quantità di acqua durante la polimerizzazione. L'acqua reagisce con i gruppi isocianato producendo CO_2 che agisce da schiumogeno



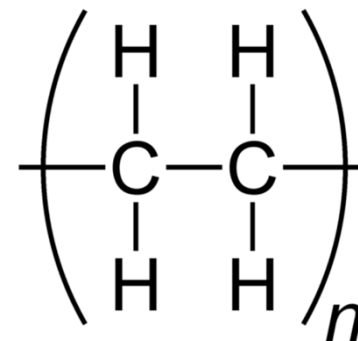
POLIETILENE

L'esempio più importante di polimeri di addizione è il **polietilene** che deriva dal monomero **etilene** (derivante dal settore petrolchimico)



Moltissime molecole di etilene si legano tra loro in un processo che prevede la rottura del legame π e la formazione di due nuovi legami σ tra le unità del monomero

La **reazione di polimerizzazione** può essere innescata dal calore, dalla pressione, da un catalizzatore chimico

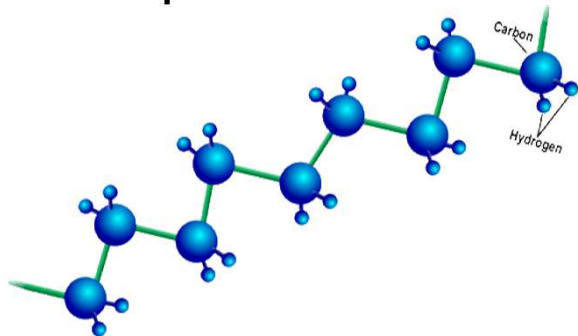


1° processo industriale

catalizzatore: perossidi organici; T: 500°C; P: 1000 atm
polimero soffice, resistente con brevi **catene ramificate** →

PE LDPE (low density polyethylene)

bassa densità, p.f. 115°C; il 40% del LDPE viene utilizzato per sacchetti di plastica; non può essere messo a contatto con acqua bollente



2° processo industriale NON RADICALICO

catalizzatore di **Ziegler-Natta** solido: tricloruro di titanio (**TiCl₃**)/trialchilalluminio (**AlR₃**) (catalisi eterogenea); T: 60°C; P : 20 atm

PE HDPE (high density polyethylene)

alta densità, non ramificato; p.f. 135°C

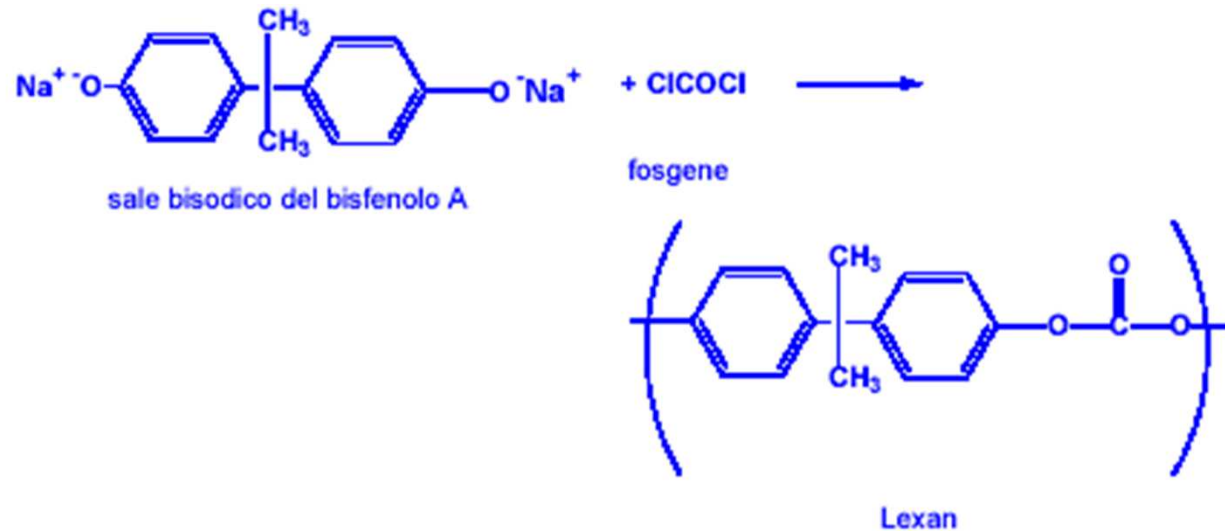
uso: bottiglie plastica, tappi, oggetti per la casa, contenitori, tubazioni, ecc



Policarbonati

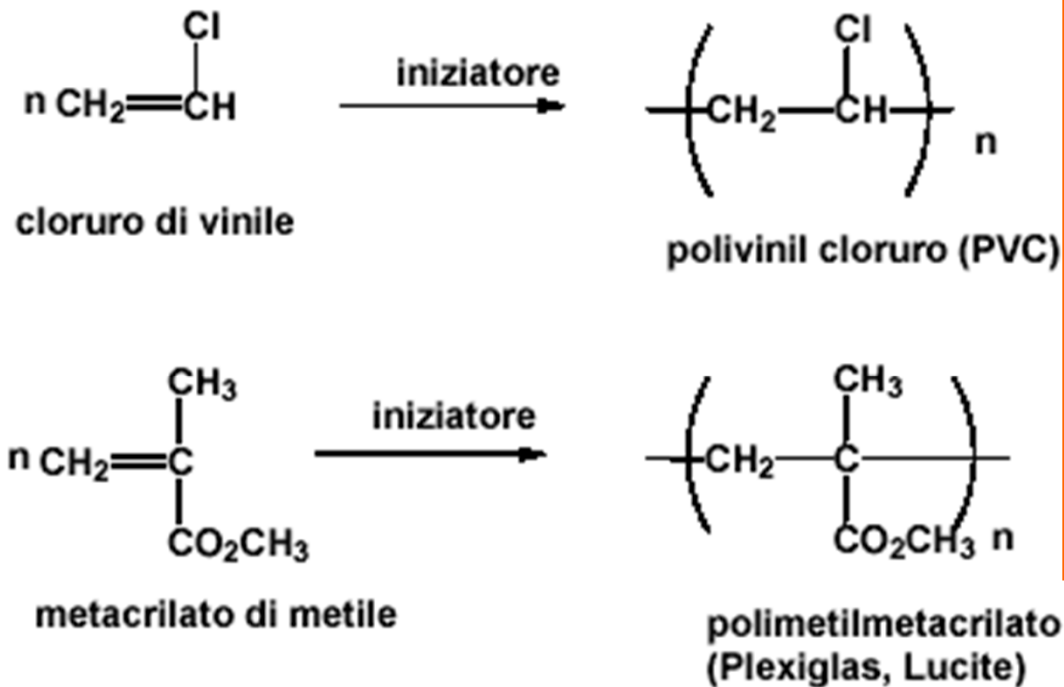
Lexan, polimero duro, molto resistente, trasparente (attrezzature sportive, caschi, protezioni trasparenti per elettrodomestici, industria automobilistica ecc)

Polimerizzazione anionica



Polivinilcloruro (PVC)

Polimetilmetacrilato (PMMA)



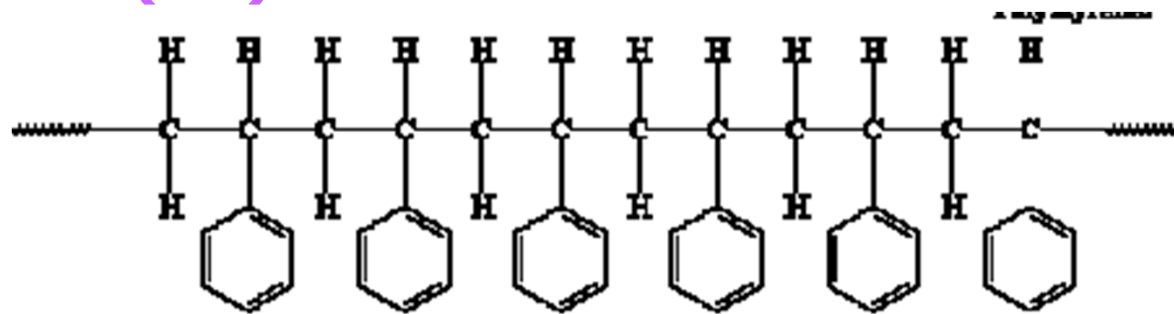
PVC: la plastica più usata nel mondo dopo il PE. Si utilizza fra l'altro per: materiali isolanti, tubazioni, infissi, pavimentazioni; strumenti chirurgici; nei settori dell'auto, dell'edilizia e dell'imballaggio

PMMA: noto come Plexiglas. Viene utilizzato al posto del vetro perché infrangibile, trasparente alle radiazioni visibili, al vicino UV e vicino IR. E' più leggero del vetro ma se non trattato si graffia facilmente. E' usato per la fabbricazione di vetri di sicurezza, nell'oggettistica e nell'arredamento

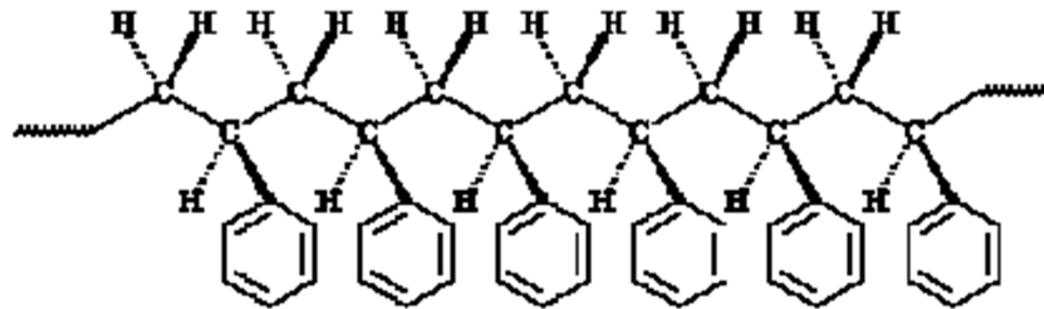
La **TATTICITA'**

è il modo in cui i sostituenti sono disposti rispetto alla catena principale in un polimero

Il **polistirene (PS)** ad es.



Gli atomi di carbonio della catena principale sono ibridati sp^3 per cui gli angoli sono circa 105° - 109° . La catena è "a zig-zag":



Se tutti i sostituenti fenilici sono dalla stessa parte della catena

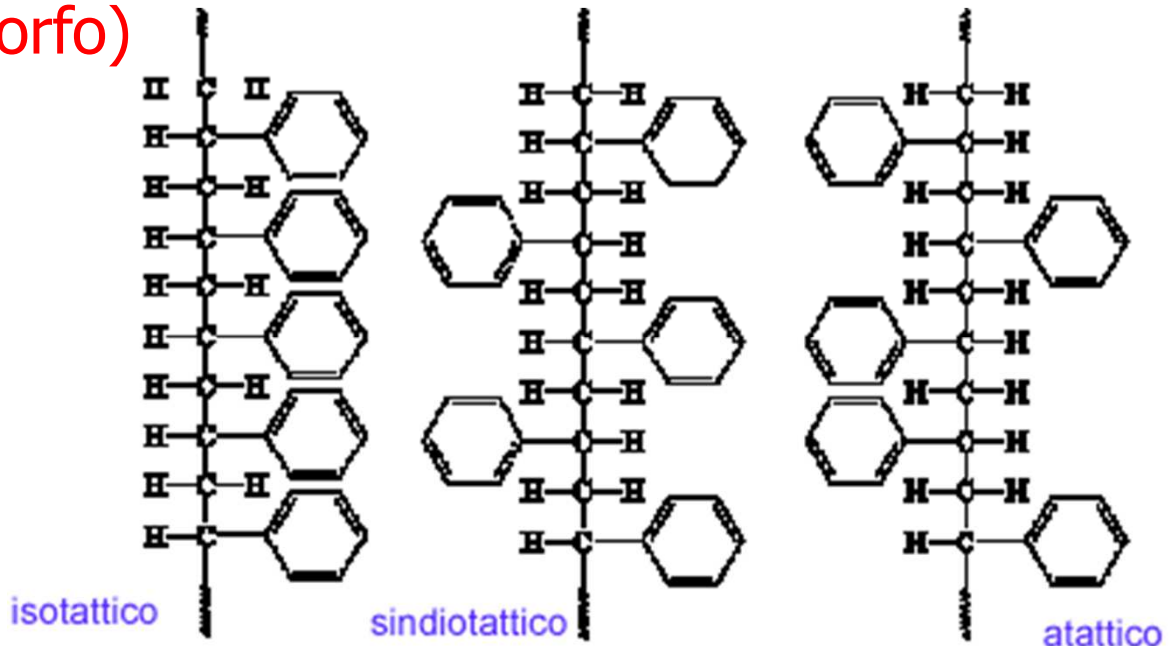
→ polimero isotattico (semicristallino)

Se i gruppi fenilici sono alternativamente da una parte e

dall'altra della catena → polimero sindiotattico (semicristallino)

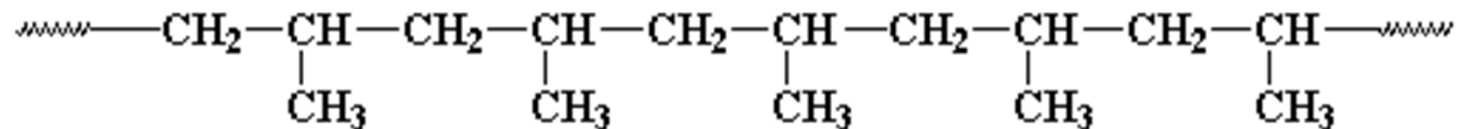
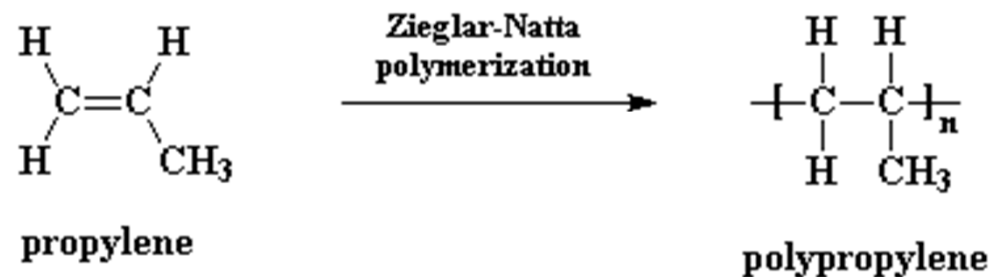
Se i gruppi fenilici sono su entrambi i lati in modo casuale →

polimero atattico (amorfo)

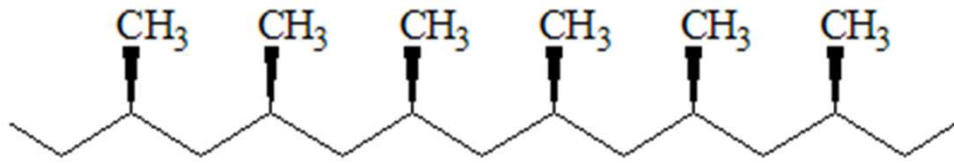


POLIPROPILENE (PP)

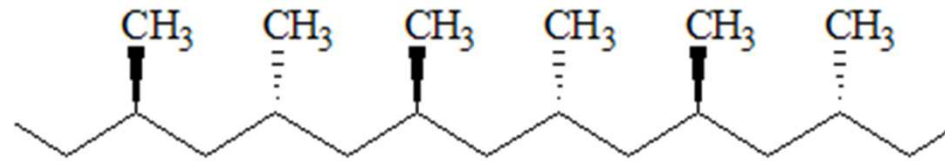
Il polipropilene, simile al polietilene, si può ottenere dal monomero di propilene (o propene) con catalizzatori di Ziegler-Natta.



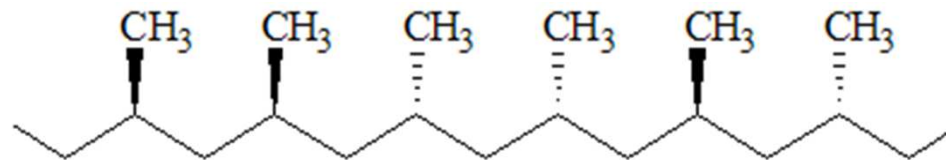
Il polipropilene isotattico, noto come Moplen, prodotto per la prima volta in Italia è altamente cristallino



Polipropilene isotattico



Polipropilene sindiotattico



Polipropilene atattico

Solo con
catalizzatori
Ziegler-Natta

COPOLIMERI

Sono costituiti da catene composte da due o più polimeri. Ad es. polimero A e polimero B possono formare:

- copolimeri alternati

ABABABABABABABABAB-

- copolimeri casuali

-AABBBAABBAAAABBBBABABAABB-

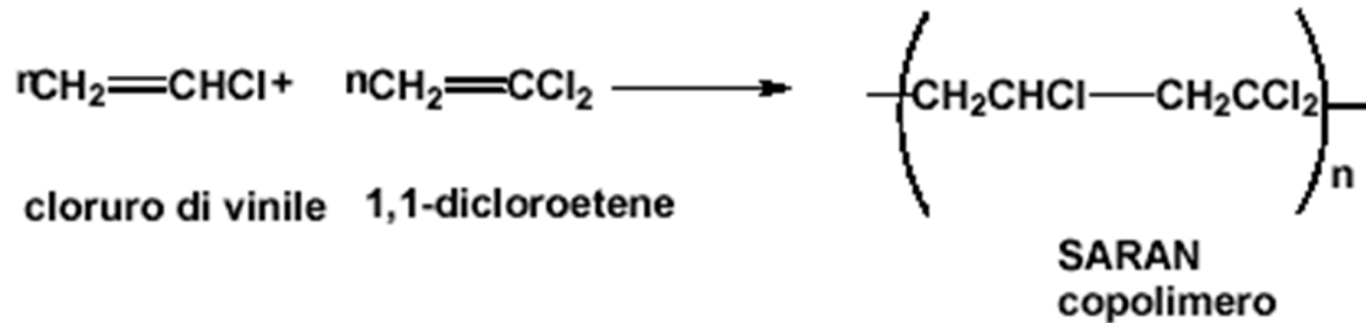
- copolimeri a blocchi

-AAAABBBBBBAAAABBBBBB-

- copolimeri ramificati

SARAN

(copolimero)



PVDC (polivinilidencloruro) o Saran. Possiede ottime proprietà di materiale impermeabile per questo motivo trova una vasta applicazione nel campo degli imballaggi anche per confezioni di alimenti

Sigle dei polimeri (normativa DIN 7728 e 16780)

CA Acetato di cellulosa	PMMA Polimetilmetacrilato
EP Epossidi	POM Poliossimetilene, Poliformaldeide, Poliacetale
MF Melammina-formaldeide	PP Polipropilene
PA Poliammidi	PPE Polifenil etero
PAI Poliammidimmide	PPO Polifenil ossido
PAN Poliacrilonitrile	PPS Polifenil solfuro
PB Polibutene-1	PS Polistirene
PBT Polibutil tereftalato	PSU Polisolfone
PC Policarbonato	PT Politiofene
PCTFE Policlorotrifluoroetilene	PTFE Politetrafluoroetilene (Teflon)
PE Polietilene	PUR Poliuretano
PE-C Polietilene clorurato	PVB Polivinilbutirrale
PEK Polieterochetone	PVC Polivinilcloruro
PES Polietersolfoni	PVF Polivinilfluoruro
PET Polietil tereftalato	SI Siliconi
PF Fenolformaldeide	UF Urea-formaldeide
PI Poliimmide	UP Poliestere insaturo
PIB Poliisobutilene	PDMS Polidimetilsilossano
PMI Polimetacrilimmide	
PMMA Polimetilmetacrilato	

Poliisoprene o Gomma naturale

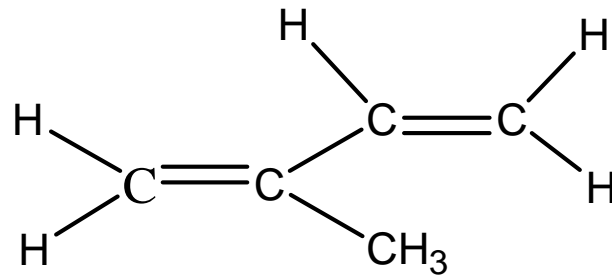
La gomma naturale è una **macromolecola d'origine vegetale** che viene estratta, sotto forma di lattice, dall'albero della gomma

Il lattice viene raccolto dall'albero incidendo la corteccia

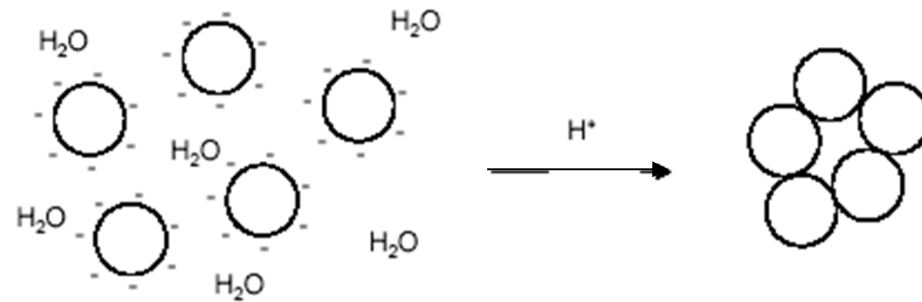
Il lattice cola dall'albero con un pH di circa 7, nel giro di poche ore diventa acido e coagula. Per impedire la coagulazione del lattice durante il trasporto si aggiunge ammoniaca (basica)

La gomma naturale presenta una T_g di -70°C

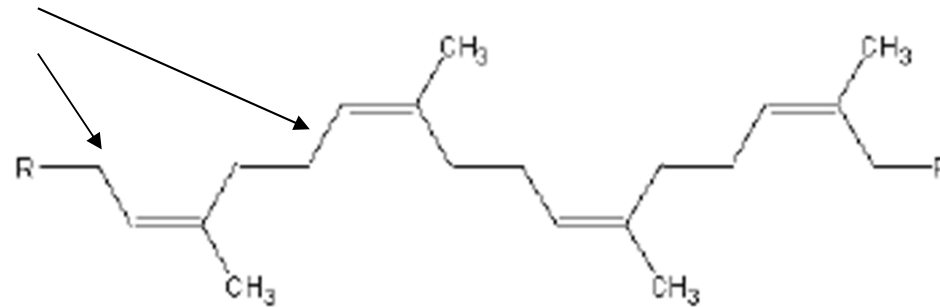
Il suo monomero è l'**isoprene**.



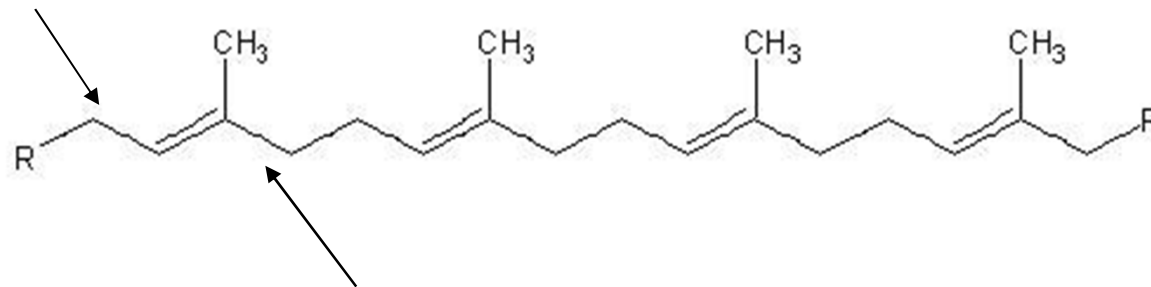
Le particelle microscopiche di oligomero ($0,5 \mu$), stabilizzate da uno strato di proteine, acidi grassi e lipidi che le avvolge, possono coagulare aggiungendo una soluzione al 5% di acido acetico (CH_3COOH) o di acido formico (HCOOH)



Gomma naturale a configurazione di tipo *cis* (caucciù)



Gomma naturale a configurazione di tipo *trans* (guttaperca, rigida e resistente)



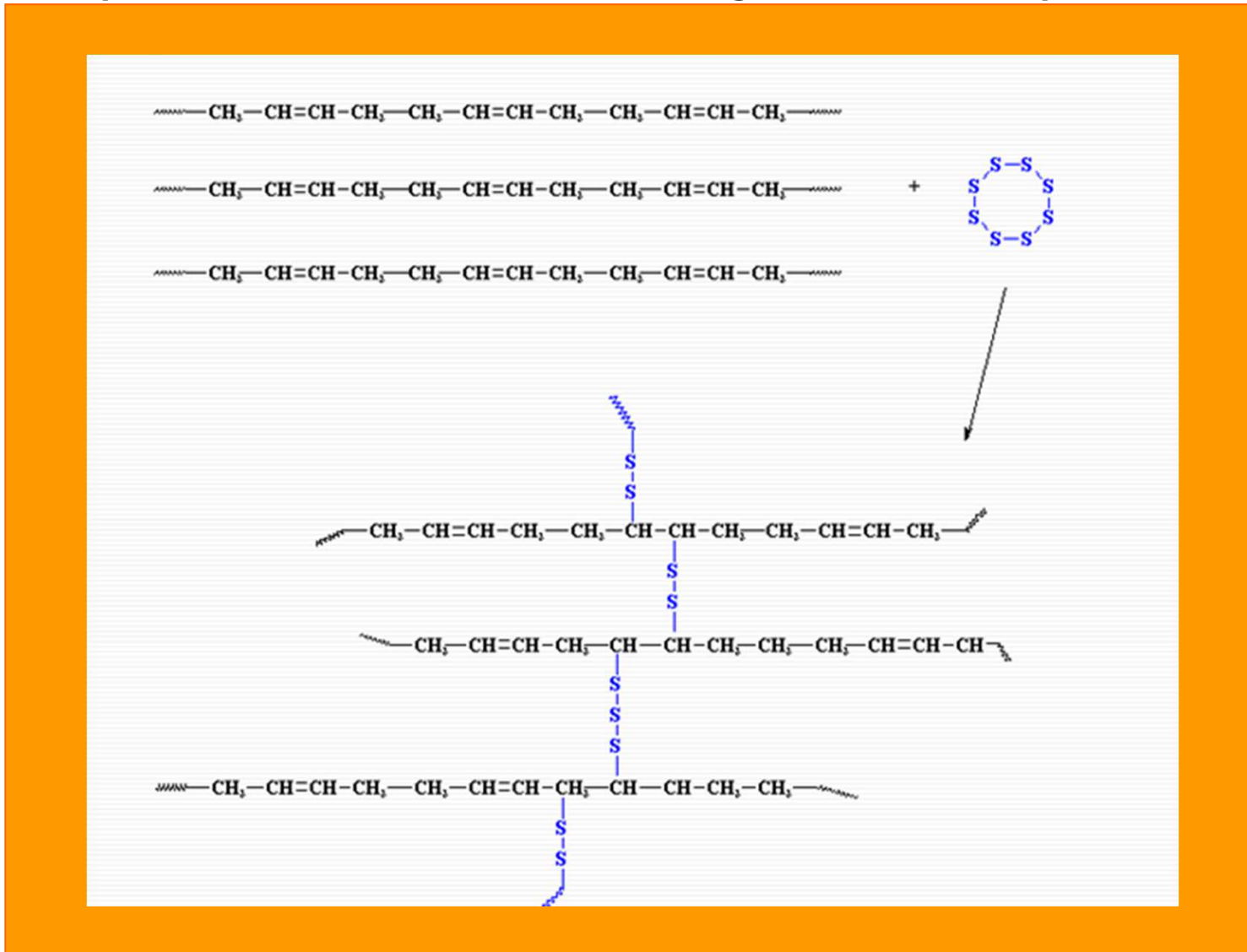
La gomma naturale ha particelle piccole e PM troppo bassi (10^6) per essere utilizzata in tutte le possibili applicazioni; è appiccicosa e per raffreddamento diventa rigida

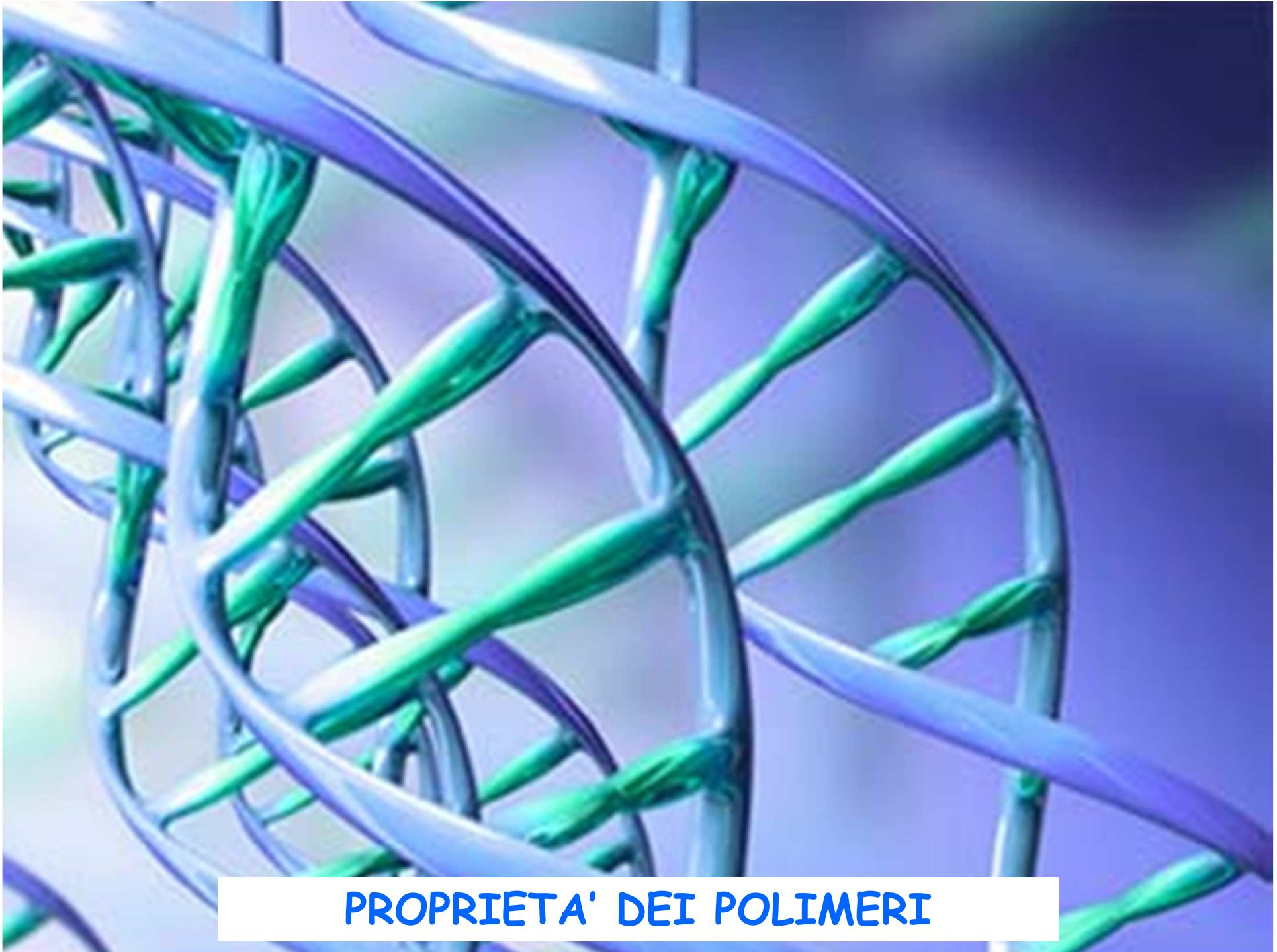
La gomma trattata ha però interessanti proprietà rispetto ad altri polimeri reticolati: essa presenta le caratteristiche tipiche di un **elastomero (recupera forma e dimensioni dopo deformazione)** grazie alla lunghezza delle macromolecole costituenti, che aggrovigliandosi fra loro creano dei nodi fisici che le tengono legate le une con le altre.

Inoltre tramite vulcanizzazione si possono aumentare i siti di ancoraggio tra le catene in modo da permettere un facile recupero della forma originaria

Vulcanizzazione

E' possibile migliorare le proprietà della gomma mediante **vulcanizzazione con zolfo** (creazione di reticolazioni, via legame covalente)





PROPRIETA' DEI POLIMERI

Struttura molecolare e proprietà dei polimeri

Le proprietà di un polimero dipendono da:

- Monomero
- Struttura del polimero
- Interazioni e legami intermolecolari

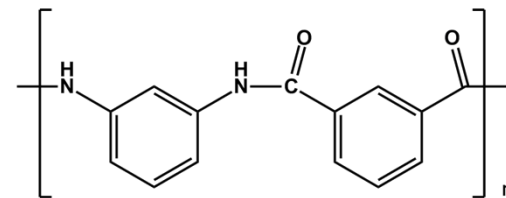
Struttura del polimero

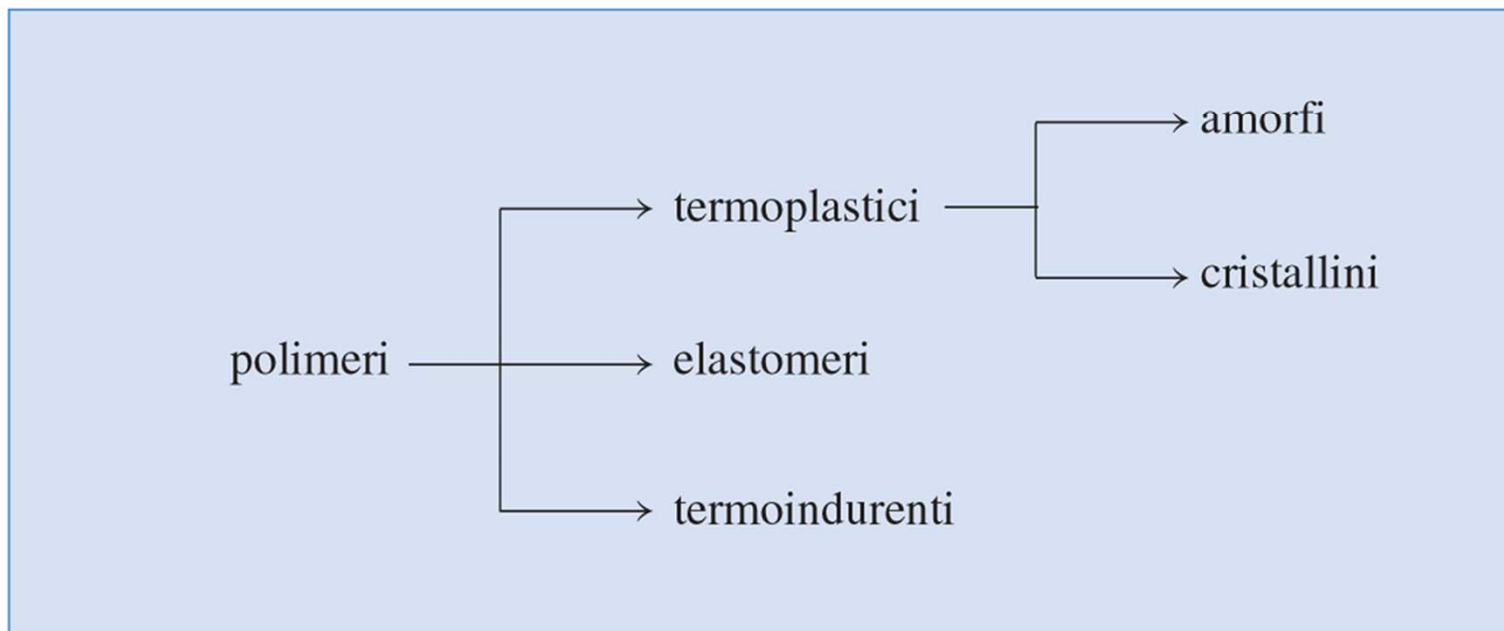
Catene lineari o con piccole ramificazioni → Materiali flessibili e resistenti (es. PE)

Presenza di anelli aromatici (sistemi π planari) → Materiali rigidi (es. Lexan, PET, kevlar)

Presenza alle estremità della catena di gruppi particolarmente resistenti all'ossidazione → Materiali resistenti al calore (NOMEX)

NOMEX





Polimeri termoplastici

Sono materiali facilmente lavorabili

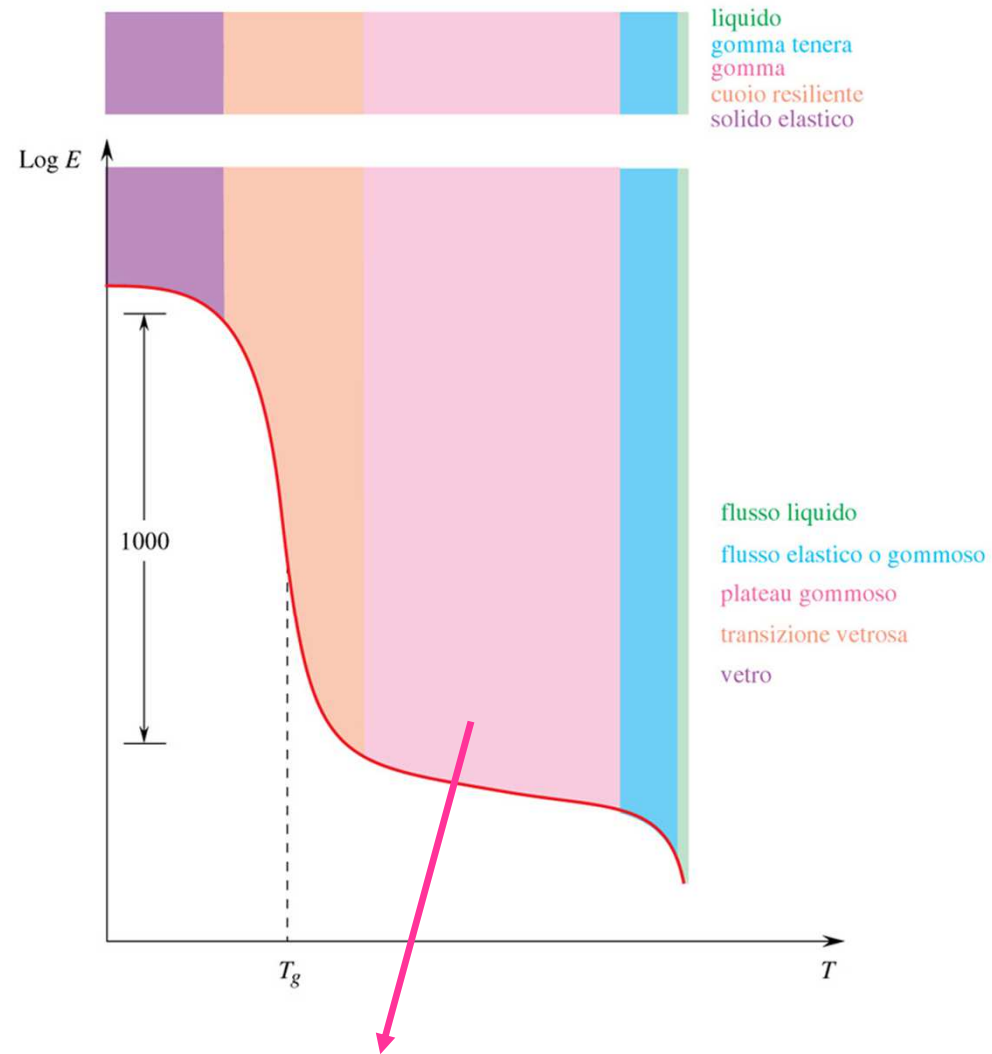
Diverso stato fisico in funzione della temperatura

Reversibilità degli stati fisici

Termoplastici Amorfi

A basse temperature (sotto T_g): rigidi e duri; scaldando diventano gomme, gomme tenere, polimeri liquidi

Discontinuità stato fisico solo intorno a T_g



Nel plateau gommoso: elastomero (proprietà sono indipendenti dalla T)

Termoplastici semicristallini

In genere sono presenti zone cristalline e zone amorfe

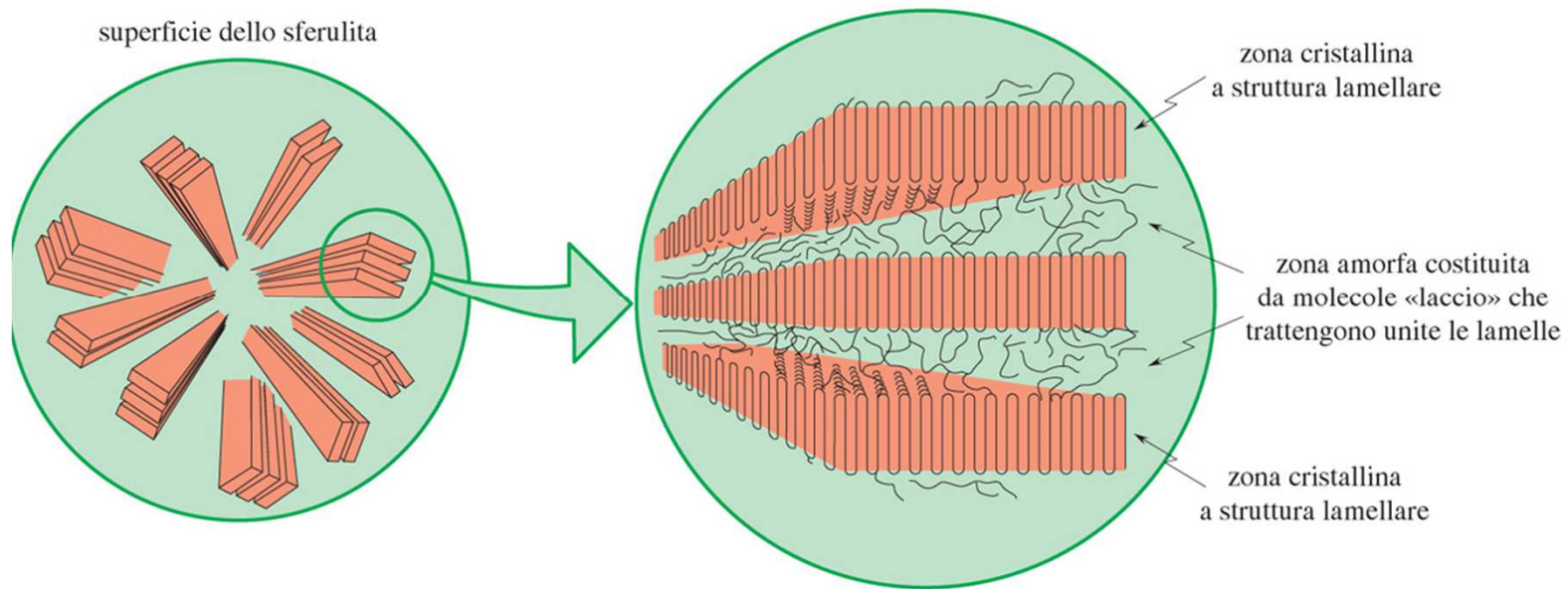
Basse temperature: stato vetroso; scaldando diventano flessibili ed elastici e poi fondono (due transizioni)

A $T > T_g$: migliore resistenza meccanica rispetto a quelli amorfi

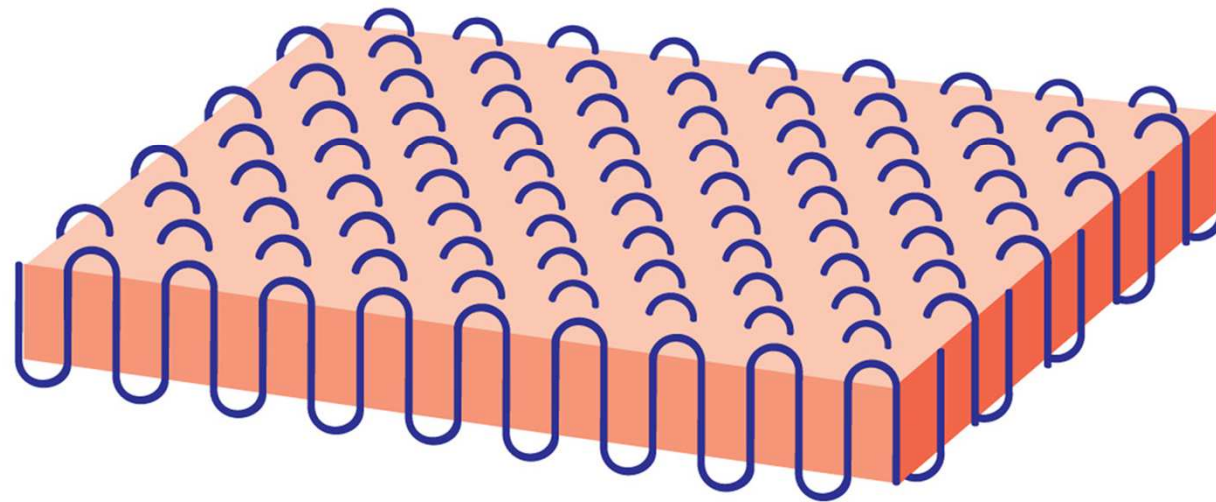
Elevato carattere cristallino: disposizione regolare dei monomeri, assenza di sostituenti flessibili o molto ingombranti, mancanza di ramificazioni; velocità non troppo elevata di raffreddamento dal polimero fuso (permette ad alcune zone intricate di districarsi)

Domini cristallini: **sferuliti tondeggianti**

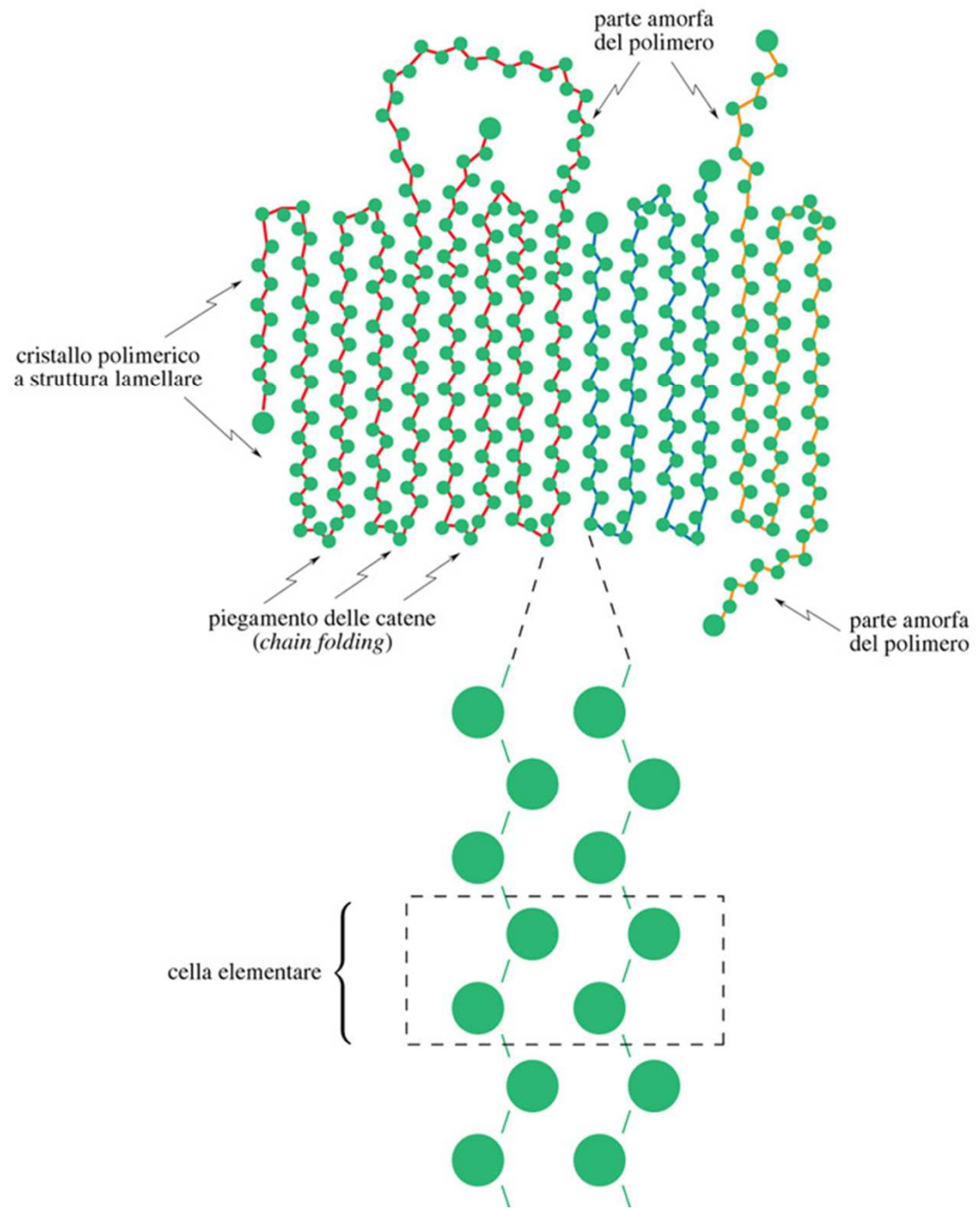
All'interno le catene polimeriche sono organizzate in **modo lamellare**, tenute insieme da forze inter- e intramolecolari



Le catene polimeriche sono ripiegate all'interno della lamella (**chain folding**) e sono orientate in modo perpendicolare alla lamella stessa



Polimeri **poco resistenti alla trazione** perché le catene non sono allineate. Possono essere stirate in **fibre** per migliorare le proprietà meccaniche



Alcuni polimeri termoplastici:

Polietilene: flessibile, con alta resistenza ai composti chimici, isolante

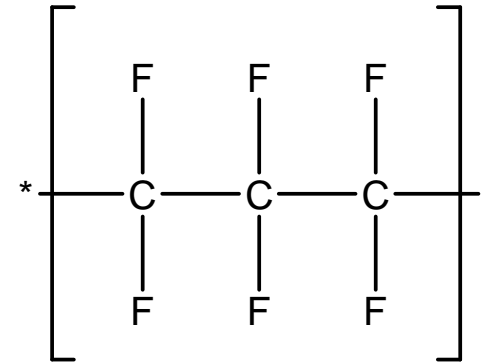
Polipropilene: elevata cristallinità, usato come film per imballaggio, nel settore tessile (abbigliamento e tappeti), per componenti di automobili; matrice per compositi dato che può essere rinforzato con fibre di vetro. Possiede migliore resistenza al calore del PE, resistente a solventi, acidi e basi anche ad alta temperatura

Polivinilcloruro: amorfo, usato per i tubi, coperture di cavi elettrici, elmetti di sicurezza, finta pelle, infissi

Polistirene: polimero vetroso, più fragile di PE, sensibile al petrolio e ai solventi organici, isolante, a basso costo

Polimetilmetacrilato: resistente meccanicamente, rigido, attaccabile da solventi organici, rammollisce in acqua bollente

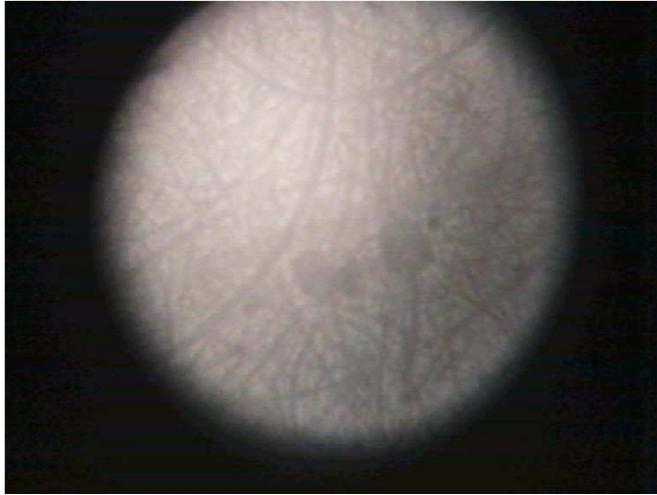
Politetrafluoroetilene o Teflon:



Eccellente resistenza al calore (usato fino a 270°C), ha elevata inerzia chimica, è isolante elettrico, non brucia.

Usato in industria chimica (serbatoi anticorrosione, valvole, condotti) e utensili domestici (pentole antiaderenti)

Politetrafluoroetilene



Scoperto per caso nel 1938 da
R. Plunkett (DuPont)



Thermoplastics' Uses

