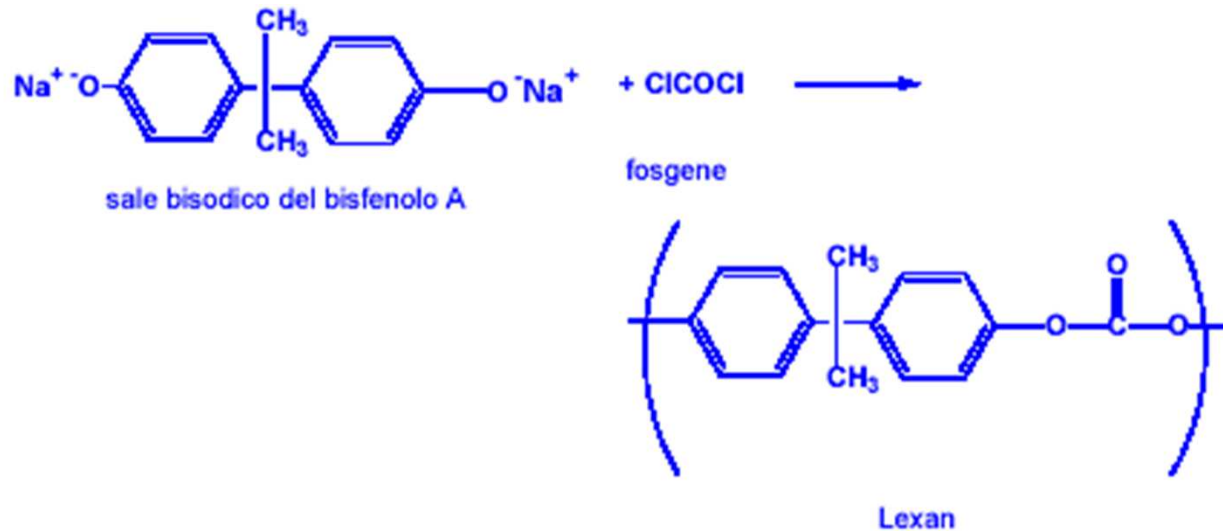


Policarbonati

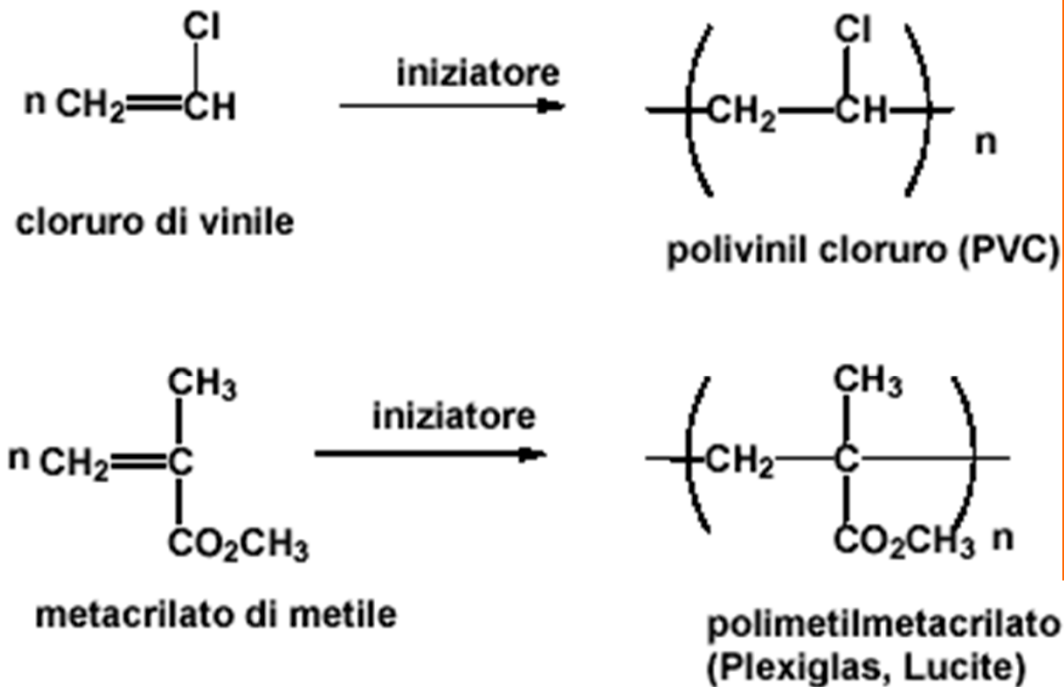
Lexan, polimero duro, molto resistente, trasparente (attrezzature sportive, caschi, protezioni trasparenti per elettrodomestici, industria automobilistica ecc)

Polimerizzazione anionica



Polivinilcloruro (PVC)

Polimetilmetacrilato (PMMA)



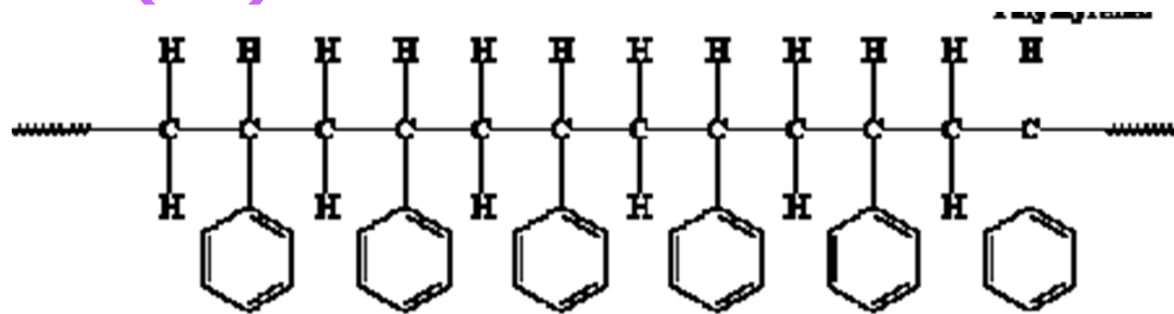
PVC: la plastica più usata nel mondo dopo il PE. Si utilizza fra l'altro per: materiali isolanti, tubazioni, infissi, pavimentazioni; strumenti chirurgici; nei settori dell'auto, dell'edilizia e dell'imballaggio

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

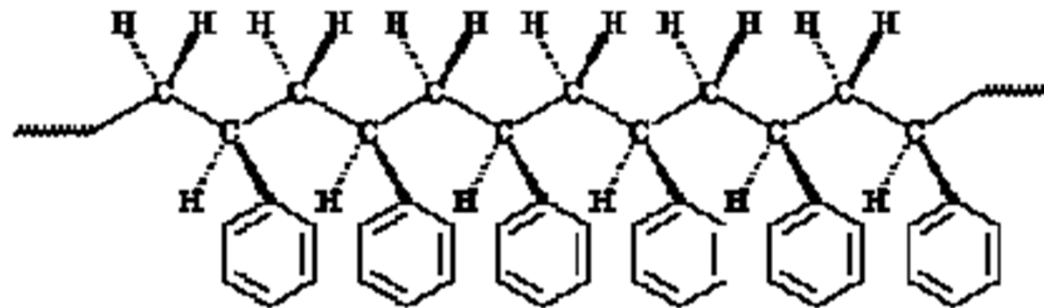
La **TATTICITA'**

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

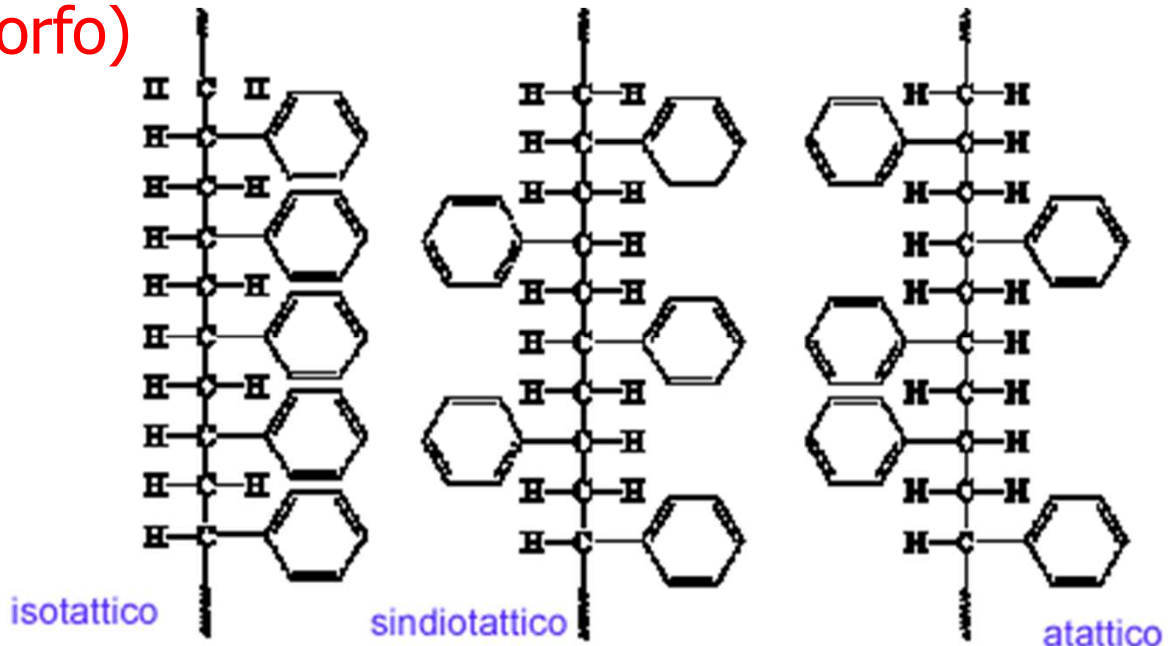
→ polimero isotattico (semicristallino)

Se i gruppi fenilici sono alternativamente da una parte e

dall'altra della catena → polimero sindiotattico (semicristallino)

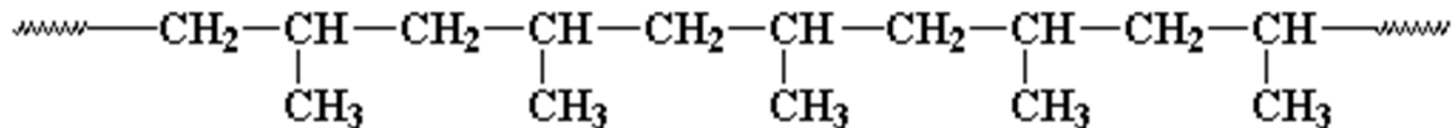
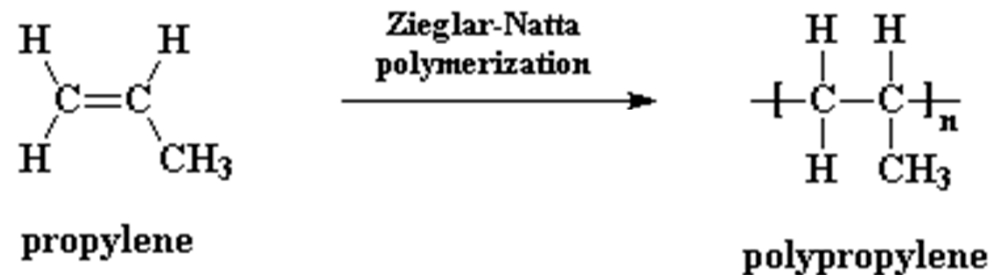
Se i gruppi fenilici sono su entrambi i lati in modo casuale →

polimero atattico (amorfo)

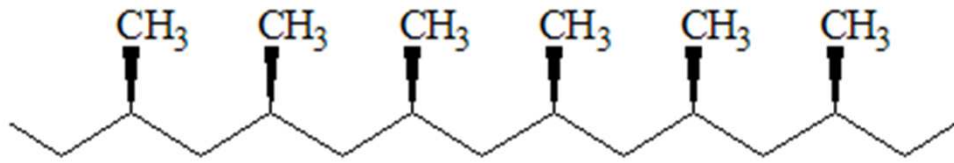


POLIPROPILENE (PP)

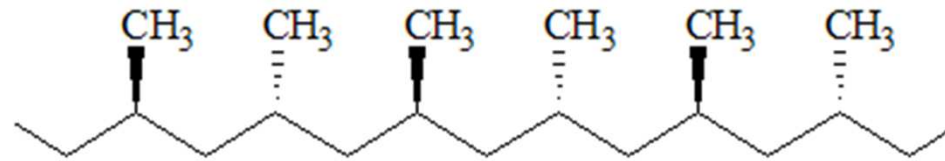
Il polipropilene, simile al polietilene, si può ottenere dal monomero di propilene (o propene) con catalizzatori di Ziegler-Natta.



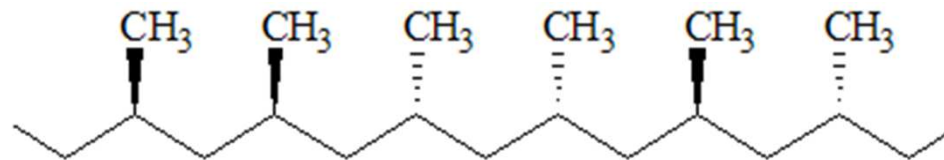
Il polipropilene isotattico, noto come Moplen, prodotto per la prima volta in Italia è altamente cristallino



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



- copolimeri casuali



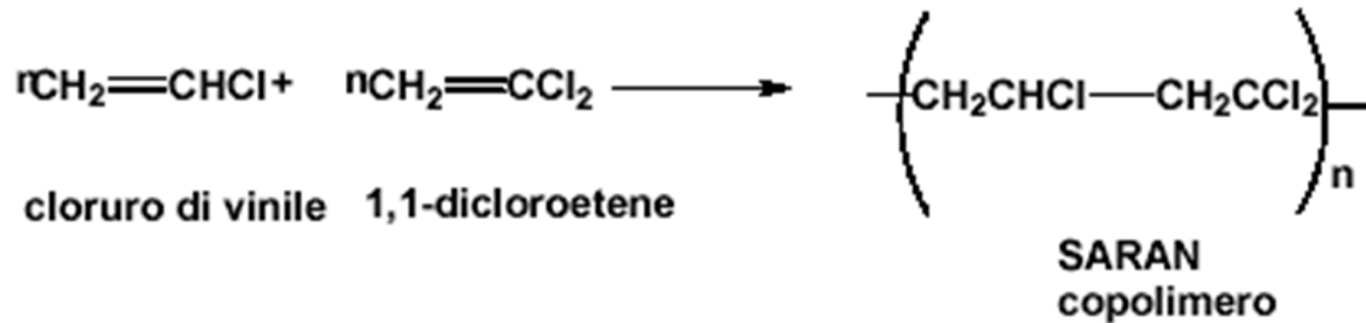
- copolimeri a blocchi



- 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 Politiolfene
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

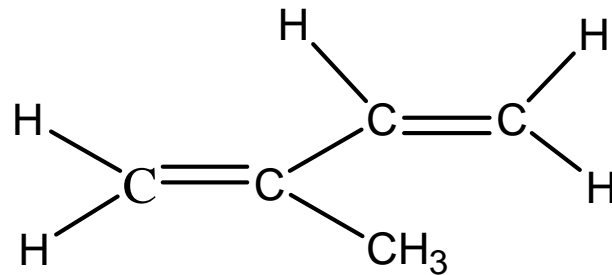
La gomma naturale è una **macromolecola d'origine vegetale** che viene estratta, sotto forma di lattice, dall'albero della gomma

Il lattice viene raccolto dall'albero incidendo la corteccia

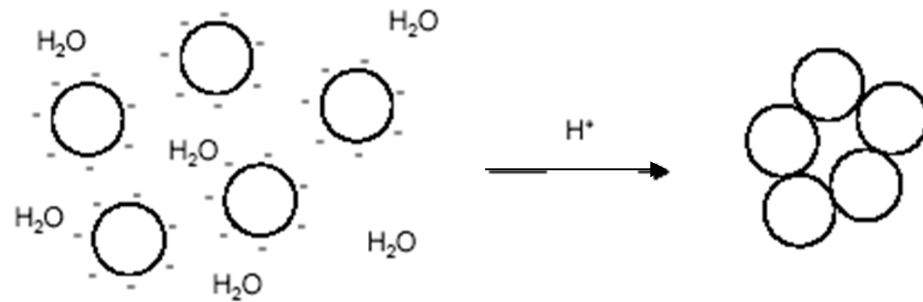
Il lattice cola dall'albero con un pH di circa 7, nel giro di poche ore diventa acido e coagula. Per impedire la coagulazione del lattice durante il trasporto si aggiunge ammoniaca (basica)

La gomma naturale presenta una T_g di -70°C

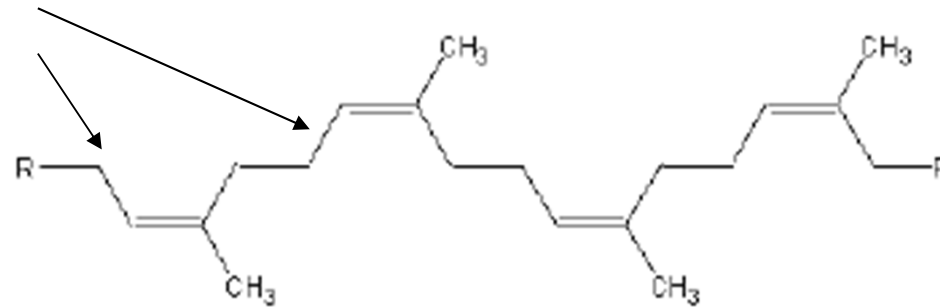
Il suo monomero è l'**isoprene**.



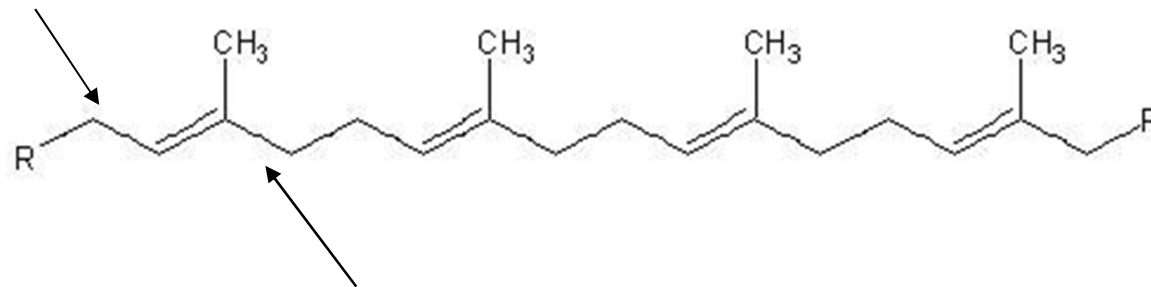
Le particelle microscopiche di oligomero ($0,5 \mu$), stabilizzate da uno strato di proteine, acidi grassi e lipidi che le avvolge, possono coagulare aggiungendo una soluzione al 5% di acido acetico (CH_3COOH) o di acido formico (HCOOH)



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



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



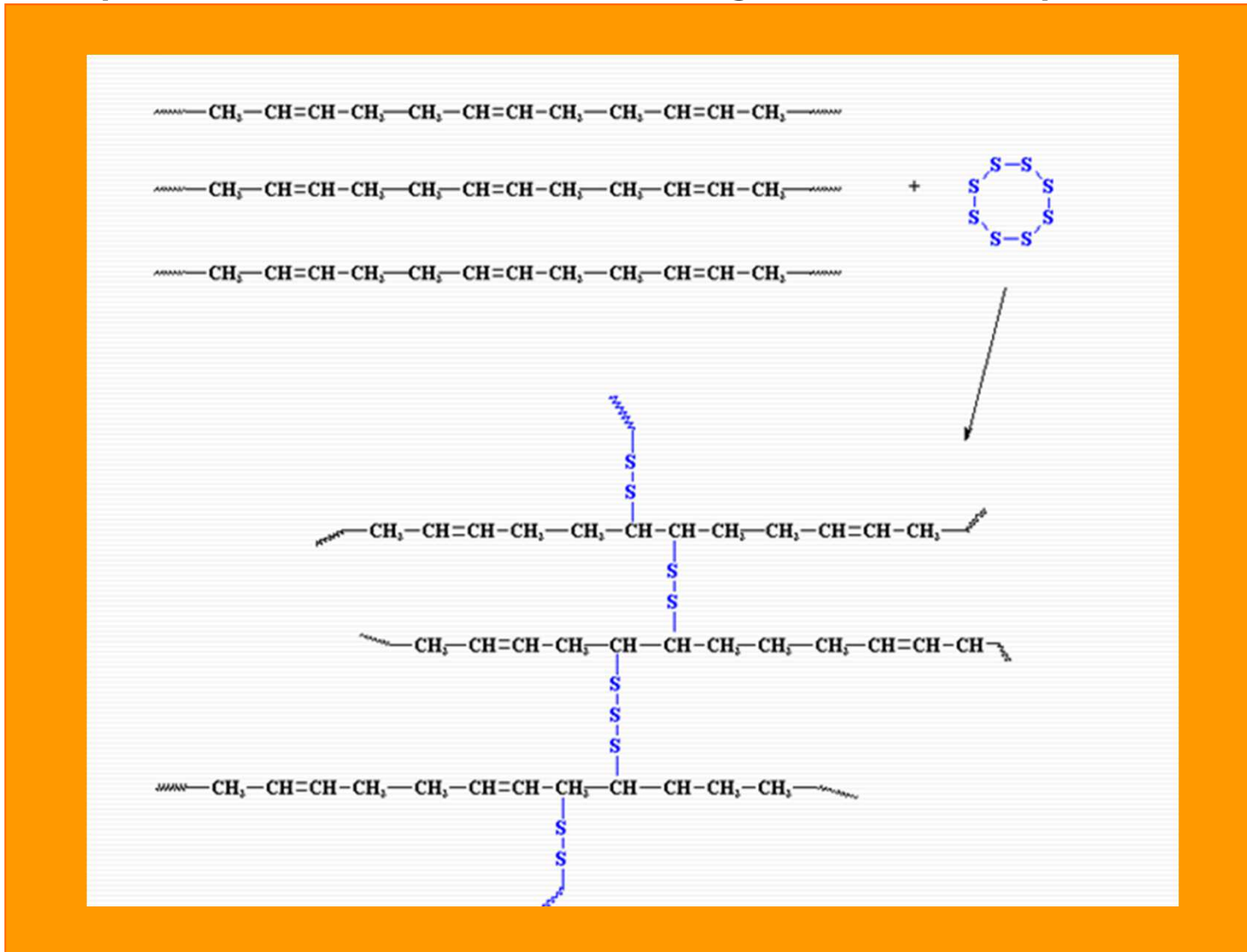
La gomma naturale ha particelle piccole e PM troppo bassi (10^6) per essere utilizzata in tutte le possibili applicazioni; è appiccicosa e per raffreddamento diventa rigida

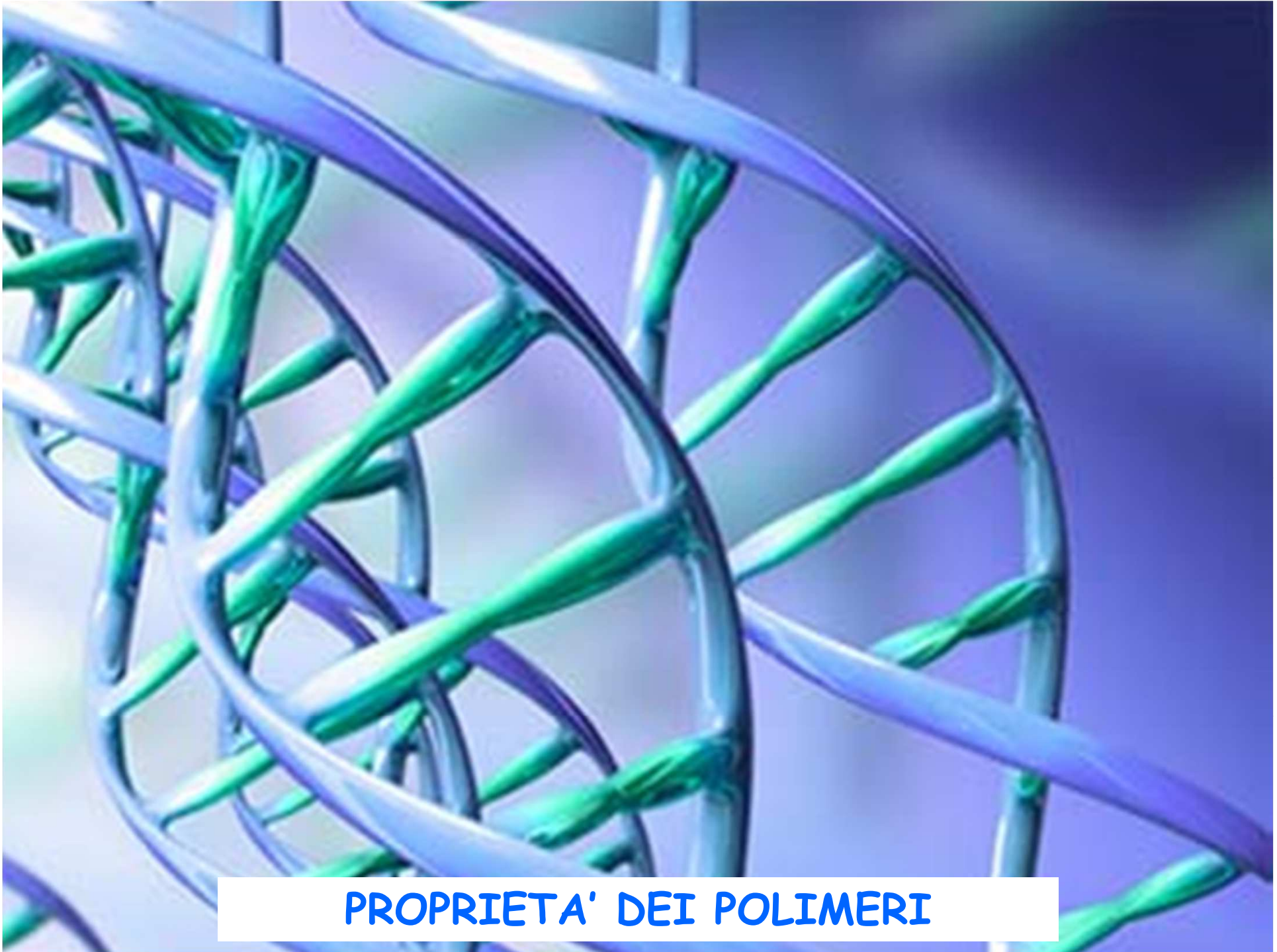
La gomma trattata ha però interessanti proprietà rispetto ad altri polimeri reticolati: essa presenta le caratteristiche tipiche di un **elastomero (recupera forma e dimensioni dopo deformazione)** grazie alla lunghezza delle macromolecole costituenti, che aggrovigliandosi fra loro creano dei nodi fisici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

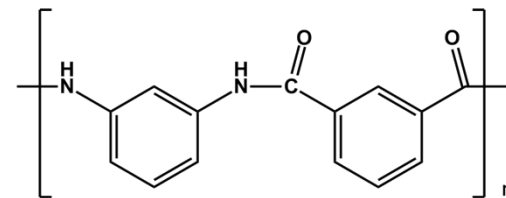
Struttura del polimero

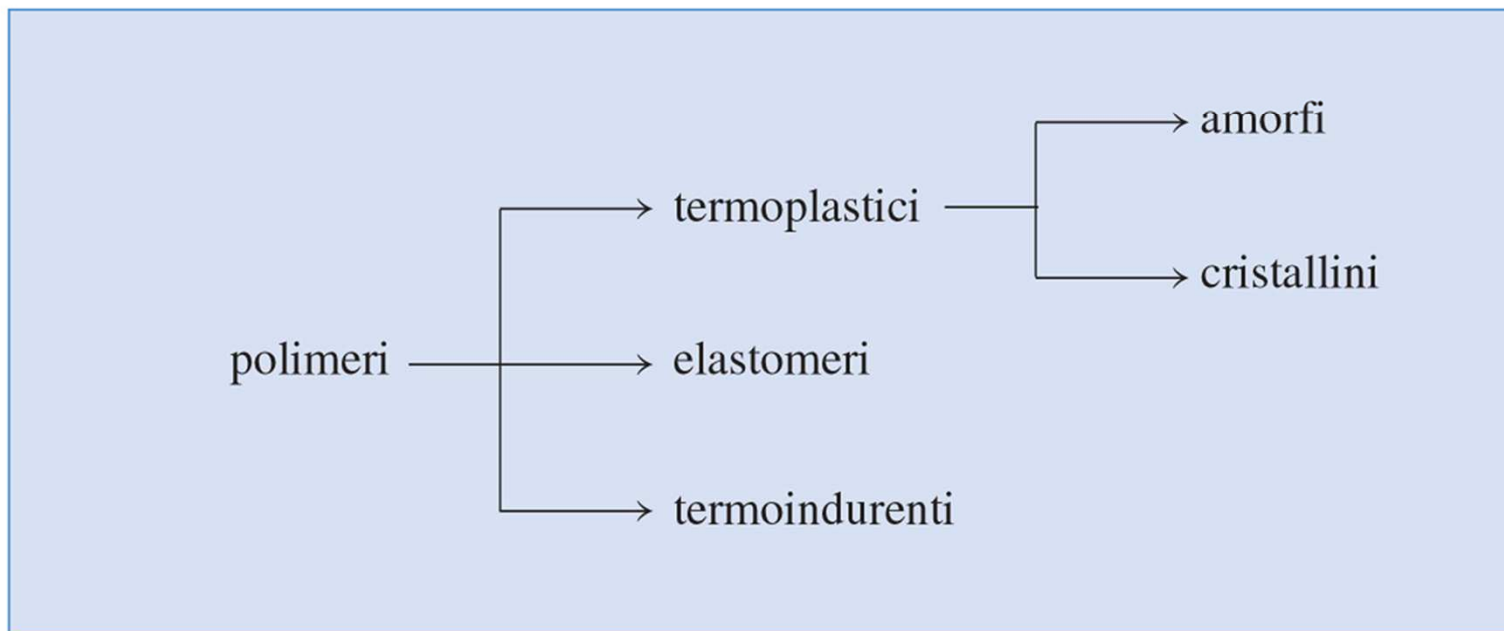
Catene lineari o con piccole ramificazioni → Materiali flessibili e resistenti (es. PE)

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

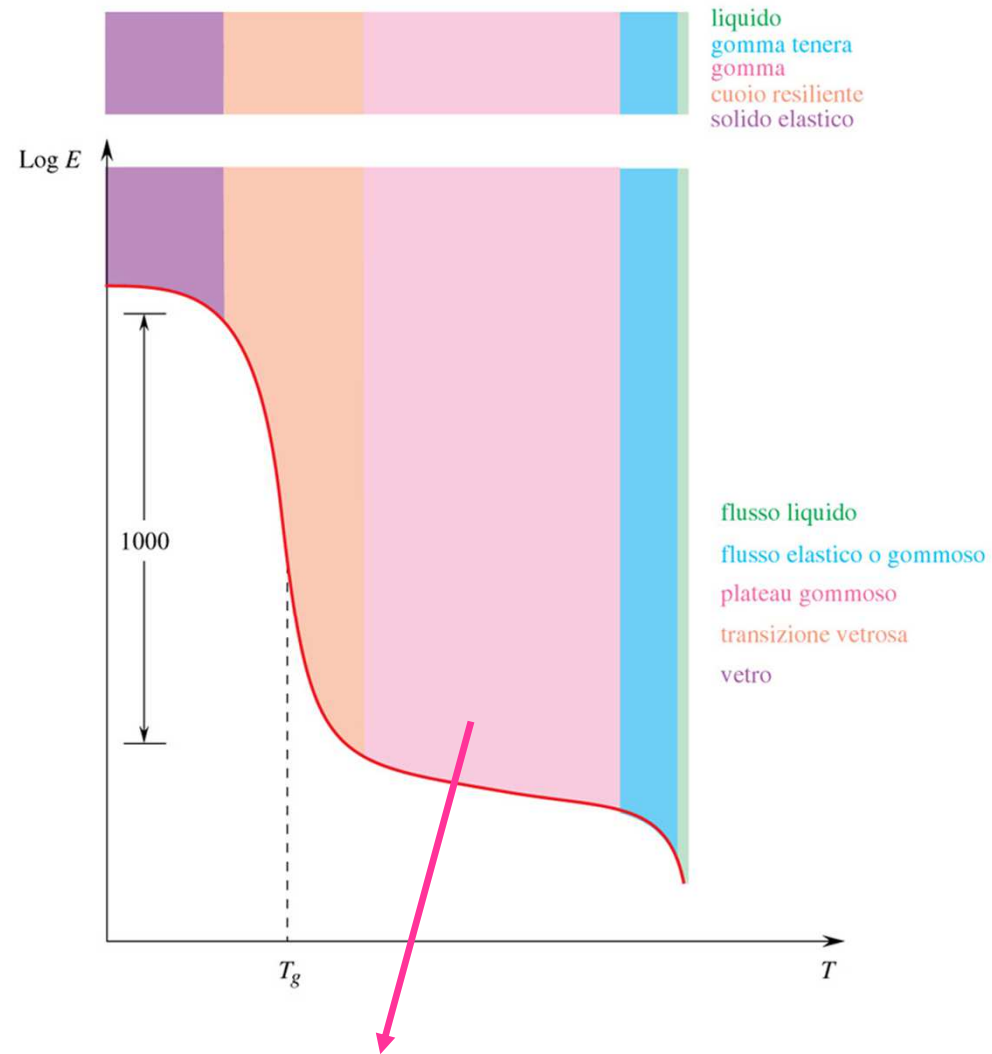
Diverso stato fisico in funzione della temperatura

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

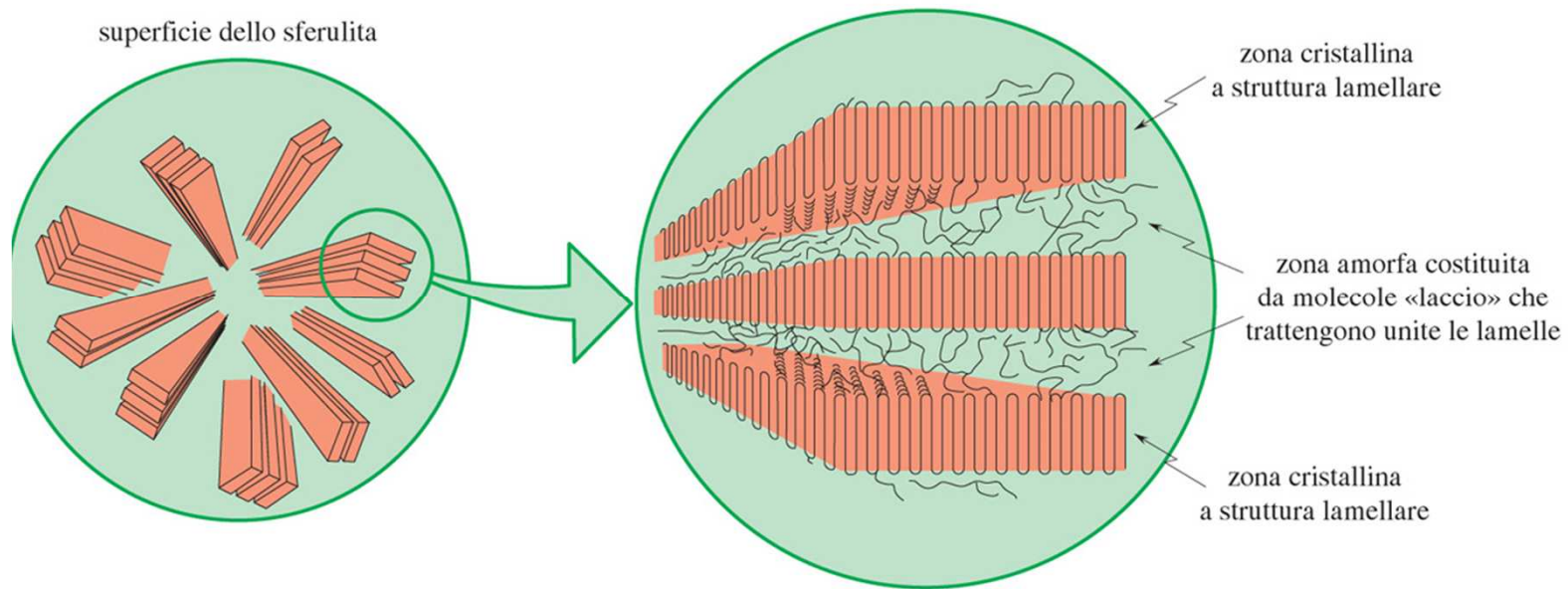
Basse temperature: stato vetroso; scaldando diventano flessibili ed elastici e poi fondono (due transizioni)

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

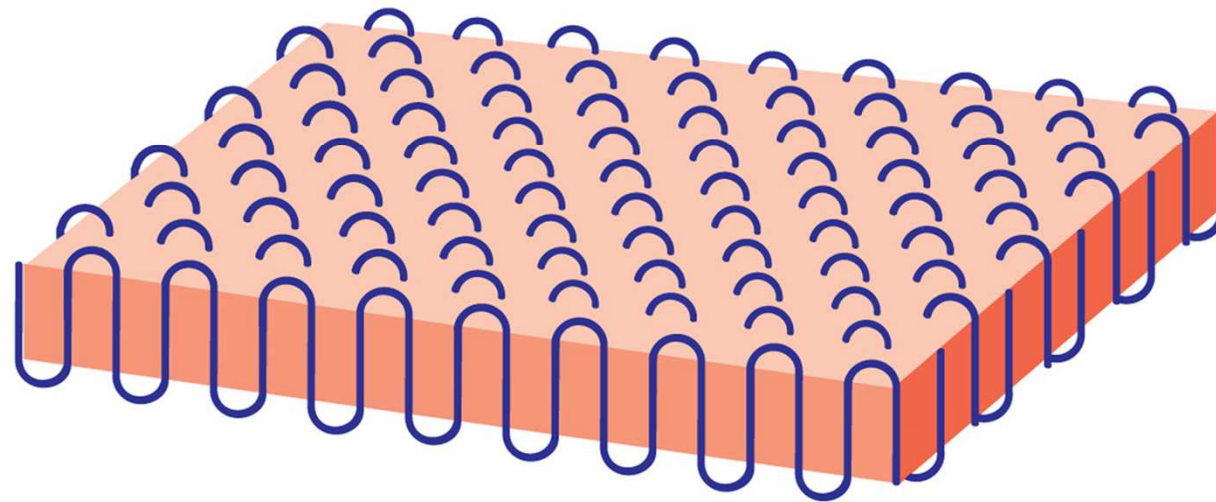
Elevato carattere cristallino: disposizione regolare dei monomeri, assenza di sostituenti flessibili o molto ingombranti, mancanza di ramificazioni; velocità non troppo elevata di raffreddamento dal polimero fuso (permette ad alcune zone intricate di districarsi)

Domini cristallini: **sferuliti tondeggianti**

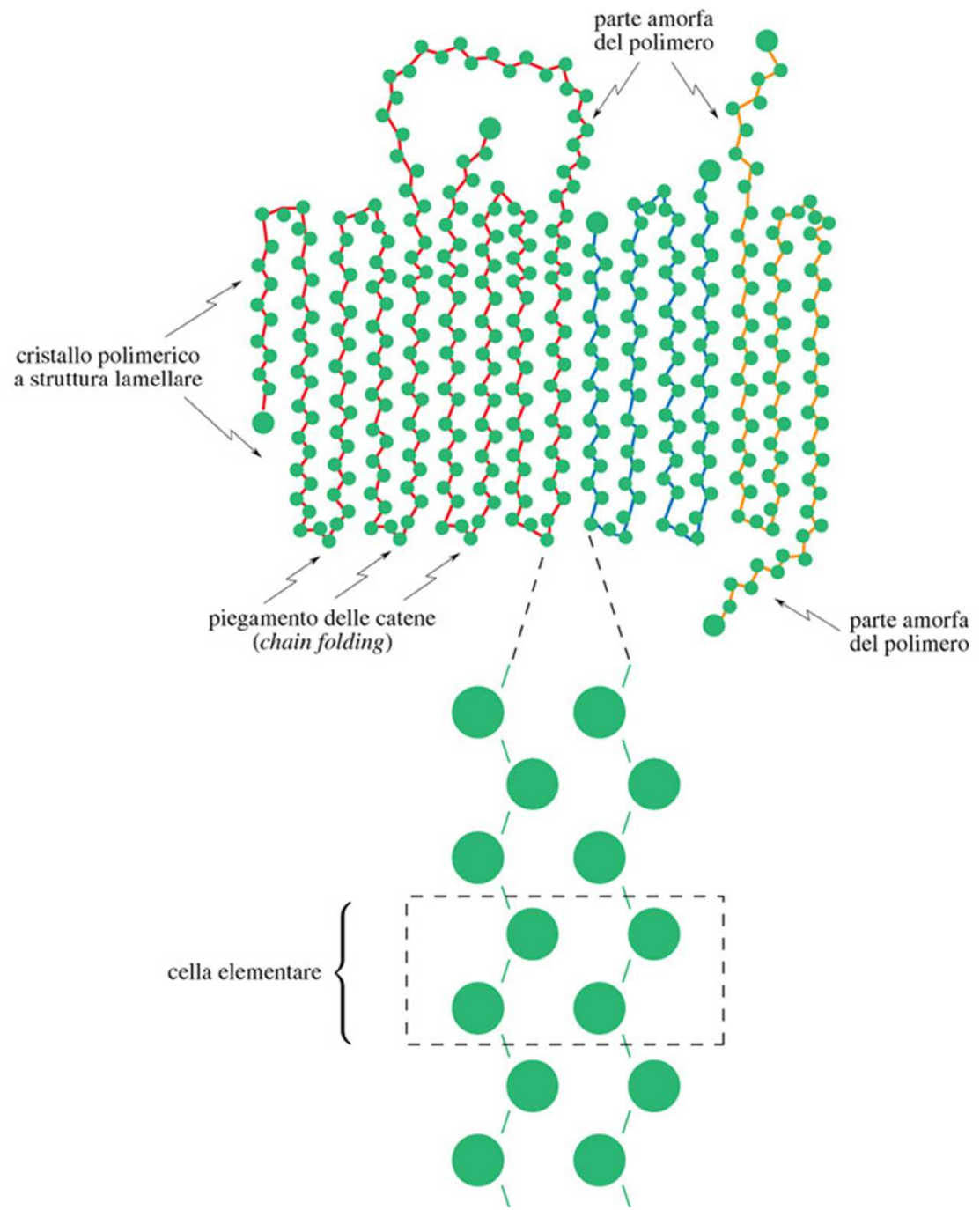
All'interno le catene polimeriche sono organizzate in **modo lamellare**, tenute insieme da forze inter- e intramolecolari



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

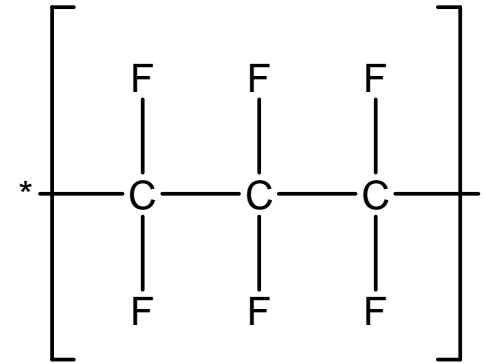
Polipropilene: elevata cristallinità, usato come film per imballaggio, nel settore tessile (abbigliamento e tappeti), per componenti di automobili; matrice per compositi dato che può essere rinforzato con fibre di vetro. Possiede migliore resistenza al calore del PE, resistente a solventi, acidi e basi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

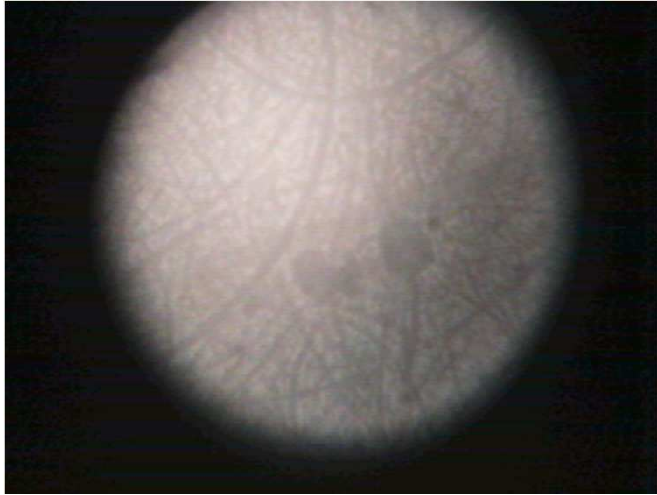
Politetrafluoroetilene o Teflon:



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)

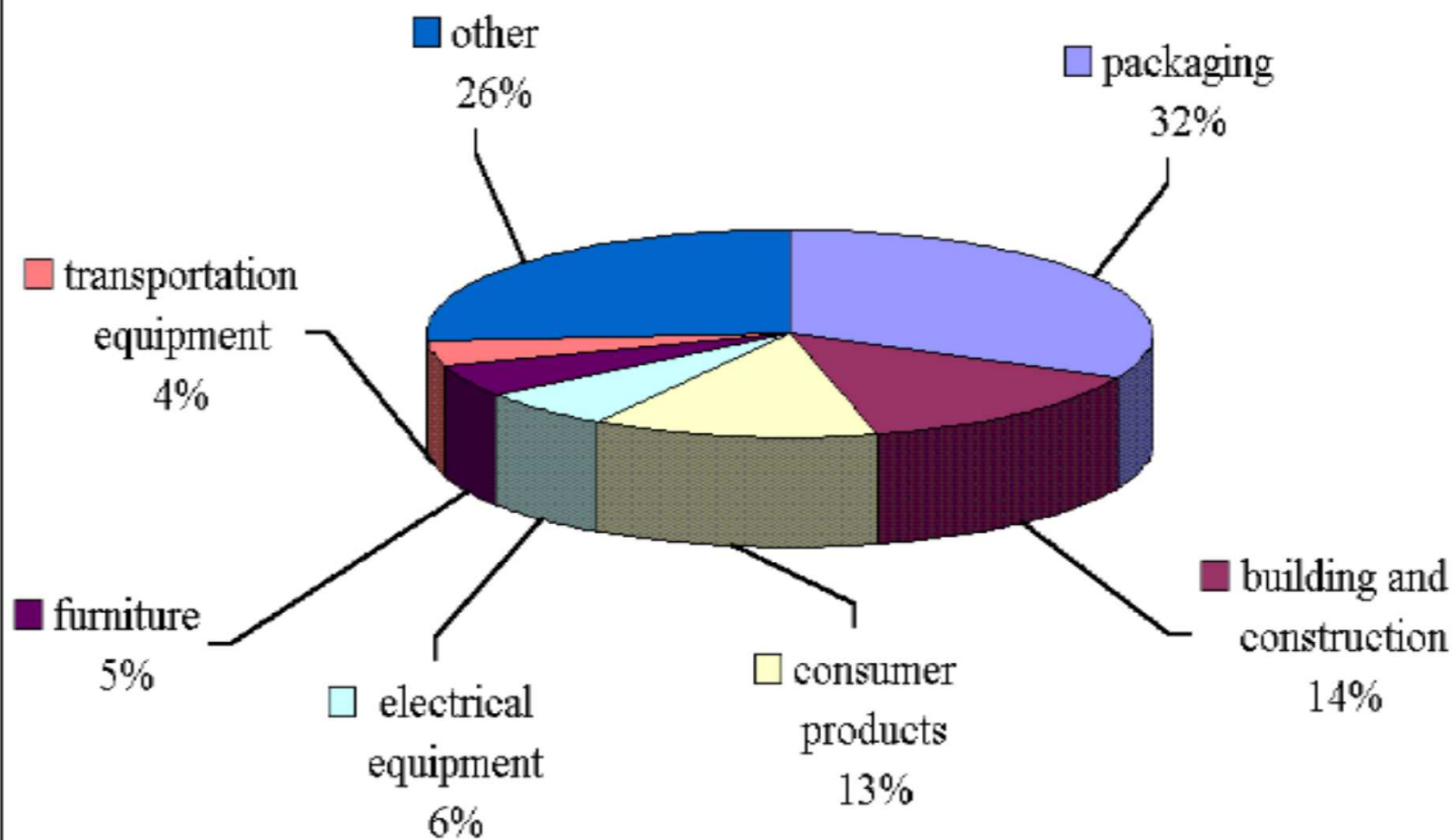
Politetrafluoroetilene



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



Thermoplastics' Uses



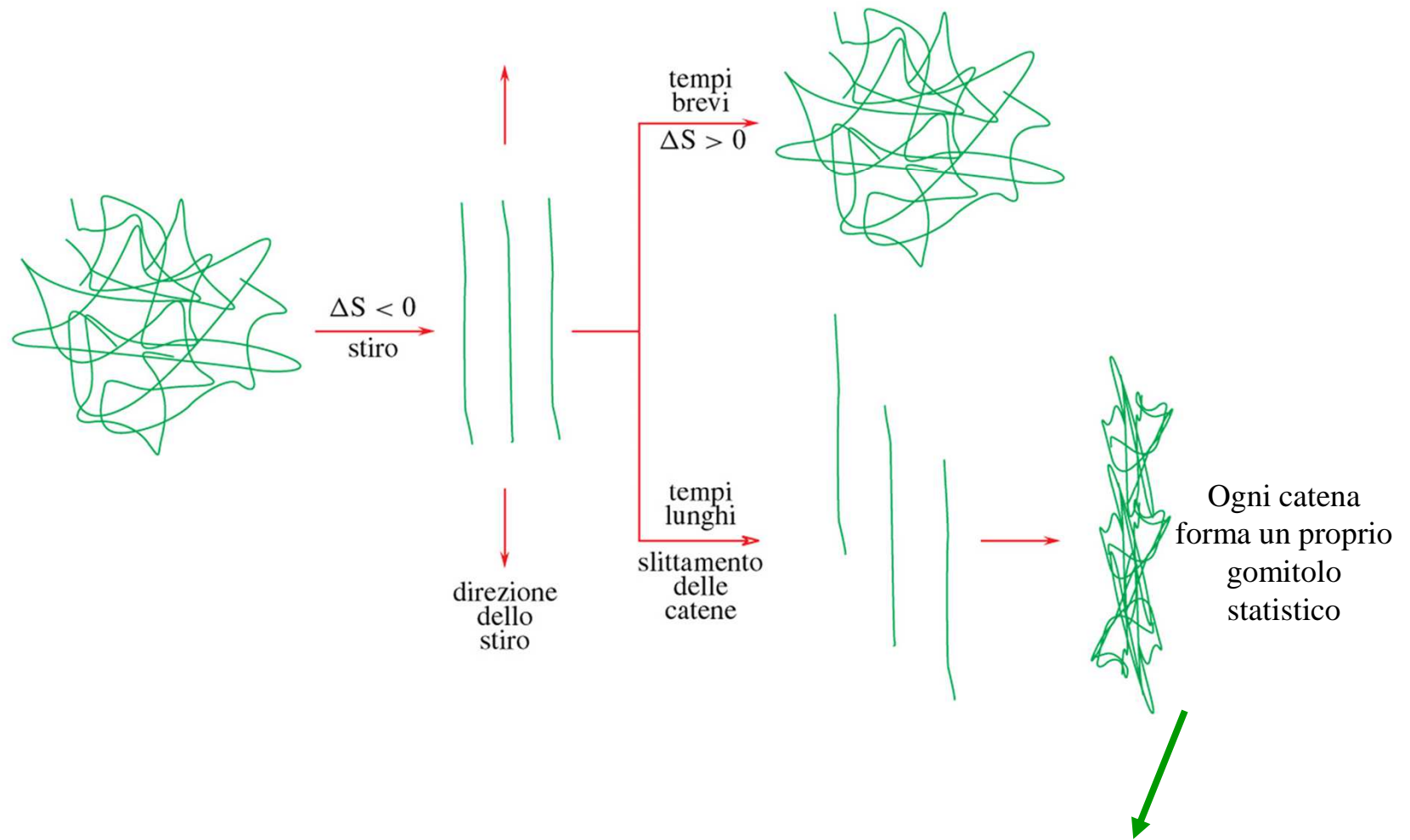
Elastomeri

Materiali con molta libertà **torsionale** e basse barriere energetiche **rotazionali**, con **basso grado di reticolazione**

T_g molto basse (in genere molto al di sotto di 0°C)

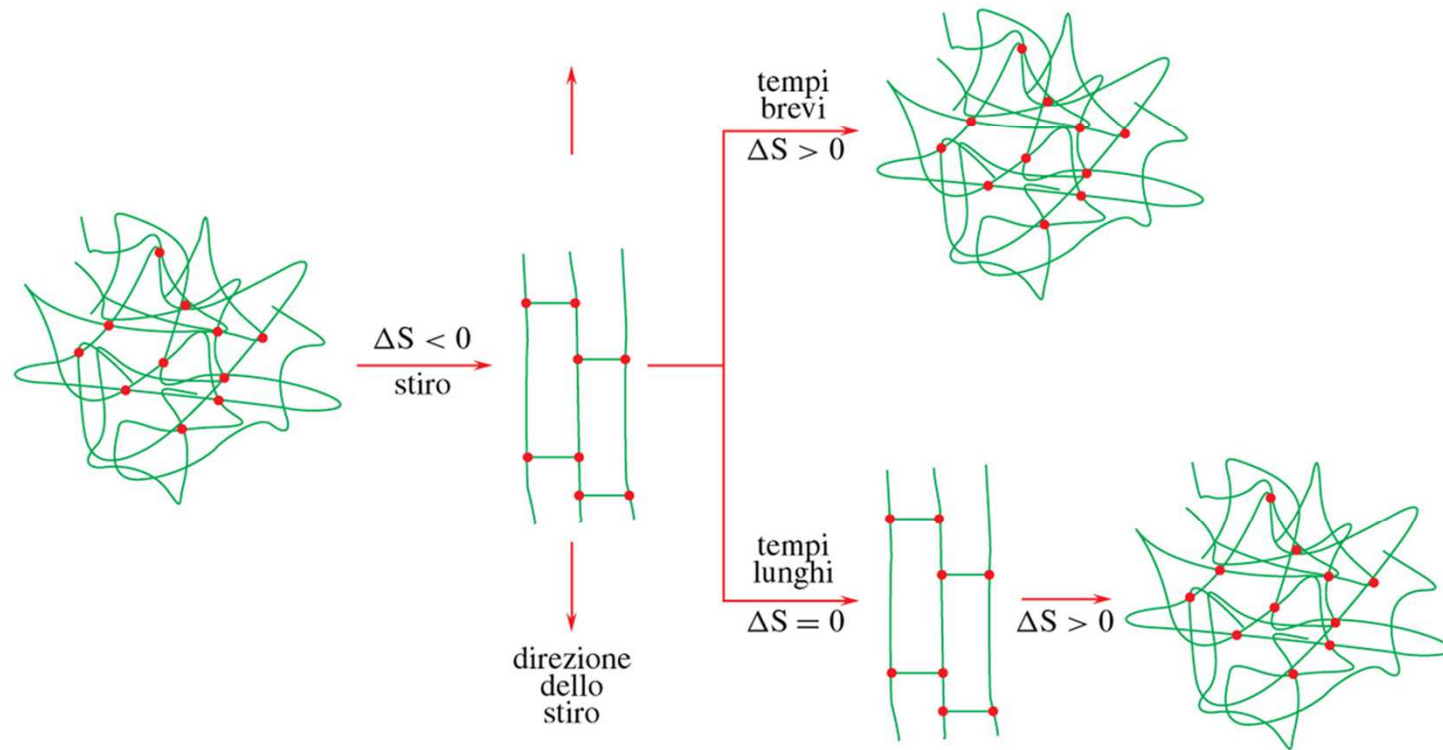
Spesso a $T > T_g$ le conformazioni sono al massimo disordine possibile (ΔS molto elevato) \rightarrow **gomitolo statistico**

Stiramento di Polimero non reticolato a $T > T_g$



Deformazione permanente

Stiramento di un polimero leggermente reticolato Elastomero



Deformazione non permanente

Riacquista forma e dimensioni

Introdurre un basso grado di reticolazione trasforma
materiali scadenti in polimeri elastici di pregio
(elastomeri)

Es. vulcanizzazione della gomma, reticolazione dei siliconi

Esempi di elastomeri: gomma, polibutadiene, POF, ecc

Resine termoindurenti

Materiali polimerici con elevatissimo grado di reticolazione

Non sono lavorabili o deformabili a caldo

Nel momento della sintesi il polimero assume la forma definitiva

Spesso in vendita è disponibile il materiale liquido, a basso PM (con circa 6 monomeri); la reticolazione avviene al momento dell'uso mediante reazioni chimiche che lo induriscono progressivamente

ESEMPI di RESINE TERMOINDURENTI

Bachelite

Resine di poliesteri insaturi: usate nella fabbricazione di scafi e di imbarcazioni; per lastre piane o ondulate utilizzate in edilizia

Poliuretani: finte pelli, soles e tacchi da scarpe, film per isolamento elettrico, articoli per lo sport, per uso tecnico e nel settore medicale

POLIVINILIDENFLUORURO - PVDF

RESINE ALCHIDICHE, ALLILICHE, EPOSSIDICHE

RESINE MELAMINICHE

RESINE UREICHE

Proprietà meccaniche

I Polimeri si comportano da **solidi viscoelastici**: proprietà intermedie tra un solido molto elastico e un fluido perfettamente viscoso

In un sistema elastico il lavoro fatto viene immagazzinato in forma di energia potenziale e viene restituito quando viene rimossa la sollecitazione

In un sistema viscoso il lavoro fatto viene dissipato irreversibilmente in forma di calore

I Polimeri rispondono ad una sollecitazione tensile
deformandosi irreversibilmente (creep) o non
deformandosi affatto

Se le molecole hanno possibilità di muoversi, scivolando
l'una rispetto alle altre andranno incontro a deformazioni
irreversibili; se le catene sono fisse nelle loro posizioni
non si deformeranno

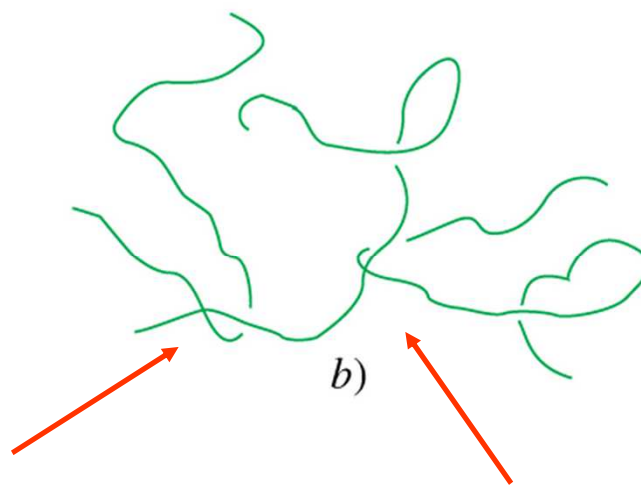
La possibilità di muoversi oppure no dipende da:

- Forze intermolecolari (vedi tabella seguente)
- Reticolazione chimica (dovuta a legami chimici primari)
- Grovigli polimerici (entanglements, ancoraggi fisici)
presenti soprattutto per $PM > 20000$
- Cristallinità (polimeri bloccati in lamelle)

Più sono presenti questi fattori minore è la possibilità di scorrere delle catene e minore è la deformabilità irreversibile

Nome	Tipo di forza	Principio di azione	Influenza della temperatura	Dipendenza dalla distanza $1/r^n$ n vale	Entità della forza singola	Entità della forza totale
Forze di coesione	Dispersione	Dipoli fluttuanti Forza non orientata	Piccola	7	Molto piccola	Elevata
	Induzione	Forze di dipolo indotte su molecole polarizzabili	Piccola	7	Piccola	Piccola
	Dipolo-dipolo	Attrazione orientata dovuta a dipoli permanenti	Grande	4	Da media a grande	Elevata
	Legami a idrogeno	Ponti ad H tra atomi di diversa elettronegatività	Grande	4	Grande	Molto elevata
	Forze coulombiane	Attrazione elettrostatica tra ioni	Piccola	2	Molto grande	Molto grande

ENTANGLEMENTS



Altri fattori che influenzano le proprietà di movimento:

- **Temperatura**: un aumento facilita i movimenti delle catene aumentando l'energia potenziale delle molecole

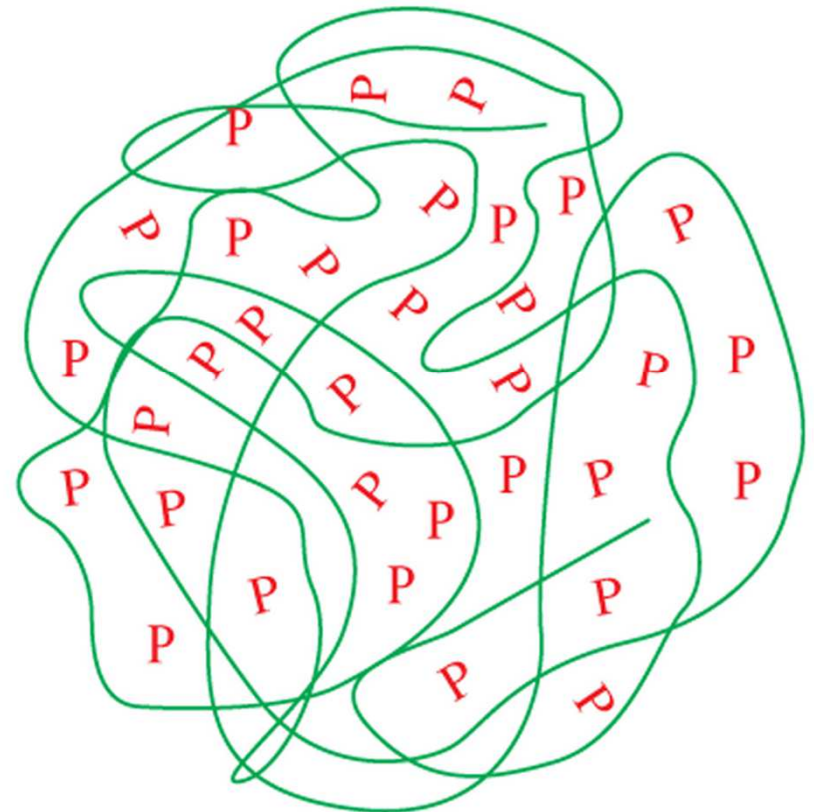
- **Tempo di misura**: tempo in cui la sollecitazione rimane applicata. Maggiore è il tempo e più alta è la possibilità di deformarsi perché le catene hanno il tempo per riarrangiarsi

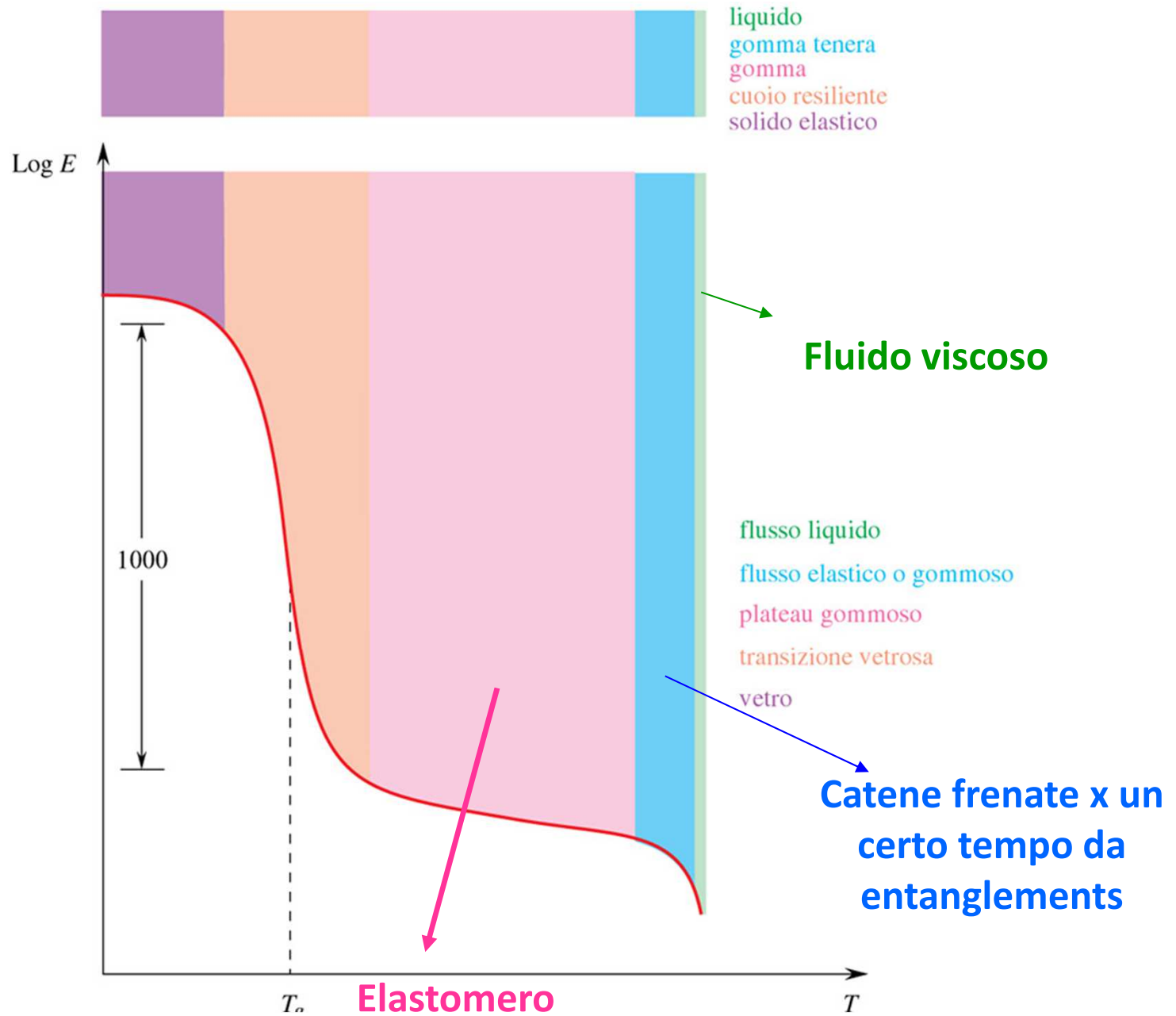
Principio di equivalenza tempo / temperatura

Altri fattori:

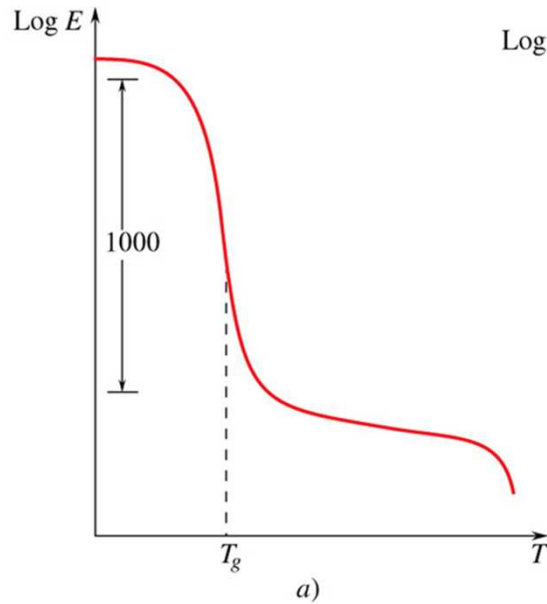
- **Aggiunta di plastificanti** in grado di interporsi tra le catene polimeriche (solvatazione) diminuendo la forza dei legami intermolecolari. Aumento dei movimenti delle catene, abbassamento delle T_g

I plastificanti permettono la lavorabilità dei polimeri a bassa temperatura e l'utilizzo di queste plastiche a temperature alle quali sarebbero altrimenti troppo rigide

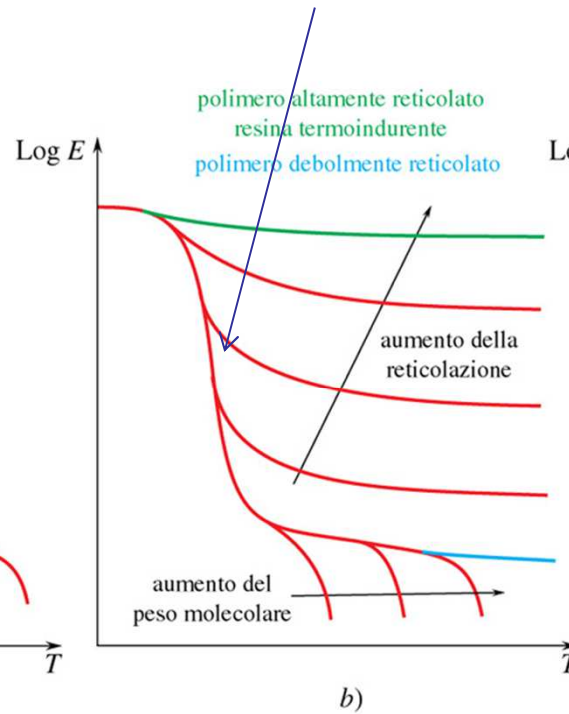




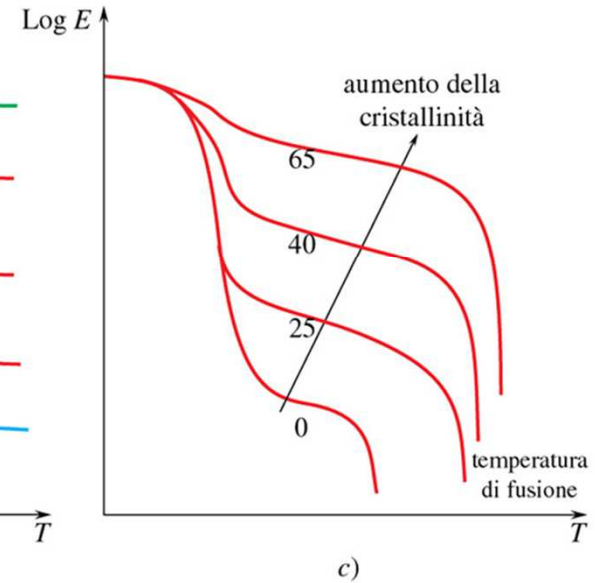
Il grado di reticolazione influenza T_g e le proprietà elastiche



Polimero termoplastico lineare amorfo



PM influisce sulla lunghezza del plat. gommoso (entangl.)



Grado di cristallinità influenza T_g e le proprietà elastiche

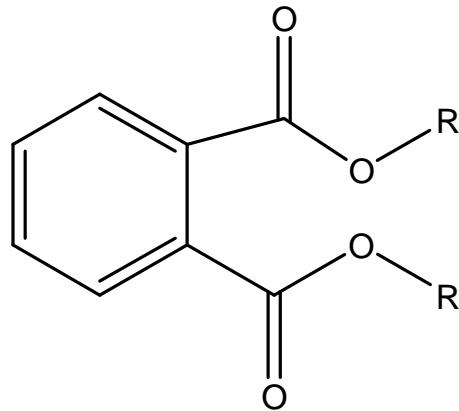
Plastificanti

Devono essere completamente miscibili con il polimero, in modo che siano incorporati stabilmente e in maniera omogenea nella sua massa e non tendano col tempo a migrare verso la superficie (essudazione). Non devono essere volatili.

Il plastificante deve essere **chimicamente inerte** nei confronti del polimero, **stabile** al **calore** e alla **luce**, non deve ossidarsi, deve essere **non infiammabile**, **inodore** e **incolore**

Nel PVC vengono aggiunti fino al 30% in peso

Esistono circa 100 plastificanti di uso commerciale. I più comunemente usati sono gli **ftalati**.



In Europa si producono circa un milione di tonnellate di ftalati ogni anno, di cui il 90% viene utilizzato per plastificare il PVC.

I più comuni plastificanti sono: di-isononilftalato (DINP) di-isodecilftalato (DIDP) e di-etilesilftalato (DEHP o DOP; per il PVC per apparecchiature mediche).

La loro atossicità non è completamente provata (soprattutto per DINP e DEHP) e sono vietati per alcuni utilizzi (alimenti, giocattoli, oggetti puericultura e igiene)

I polimeri più spesso additivati:

PVC; Nylon; Poliuretani; Polivinil acetato; ecc



Degrado dei polimeri

Degrado dei polimeri

Il degrado dei polimeri può avvenire per:

- **attacco di solventi**: provoca eliminazione di additivi (plastificanti) e rigonfiamento; dipende dalla solubilità, dalla resistenza agli agenti chimici
- **ossidazione** in presenza di **aria** a temperature elevate (termoossidazione) o per azione di **radiazione UV o visibile** (fotoossidazione)
- decomposizione per **effetto di elevate temperature** o per **irraggiamento** con neutroni o raggi γ

I polimeri possono subire deterioramenti del tipo:

- **rigonfiamento** (provocato generalmente da un solvente): è un processo fisico che comporta incremento del volume del polimero, eliminazione del plastificante e dissoluzione
- **invecchiamento** (per ossidazione): degrado del polimero in presenza di aria a temperature elevate o per azione di radiazioni
- **corrosione**: degrado per reazione chimica sulla superficie del polimero

Rigonfiamento del polimero

Il rigonfiamento dei polimeri viene facilitato dai seguenti fattori:

- struttura amorfa del polimero
- polimero senza o con poca reticolazione
- polarità e carattere chimico del solvente simile a quella del polimero
- solvente costituito da molecole piccole che possono posizionarsi negli spazi vuoti del polimero

La **luce solare e il calore** sono spesso i fattori principali che portano al degrado dei polimeri

Per ogni polimero esiste un intervallo di lunghezze d'onda che possono essere assorbite dal materiale e portare al degrado

Polimero	λ (nm)
Poliesteri	315
Polistirene	318, 340
Polietilene	300
Polipropilene	370 (280)
PVC	310, 370
Policarbonati	280 – 305, 330 – 360
Poliammidi	250 - 310

Impurezze o additivi presenti nei polimeri possono assorbire energia in un intervallo di lunghezza d'onda dove il polimero puro non assorbe. Alcune di queste sostanze agiscono come **fotosensibilizzanti** e possono portare alla degradazione del materiale polimerico in tempi brevi

Effetto della temperatura











Fino a 60 °C i polimeri sono generalmente stabili e non avviene reazione di decomposizione termica. Il calore elevato può causare cambiamenti reversibili (dilatazione termica) e irreversibili (degrado) dei polimeri. In presenza di ossigeno il degrado è più veloce (termoossidativo).

Limite di utilizzo di polimeri

Polimero	breve termine	lungo termine
PE ramificato	60	80
PE lineare	80	100
PP	100	130
PS	60	80
Teflon	250	300
PVC duro	50	80
PMMA	70	95
Poliammidi	90	140
Polyoximetilene	100	160
Epossidici	100 – 150	
Gomma	60 – 70	

P O L Y M E R I



 PET	Polyethylene terephthalate	$\text{-(OC}_6\text{H}_4\text{COO(CH}_2\text{)}_2\text{O)-}$	Carbonated drinks bottles, fibres
 HDPE	High density polyethylene	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}$	Bags, blow moulding
 PVC	Polyvinyl chloride	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ Cl	Pipe, fittings
 LDPE	Low density polyethylene	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)-}$	Bags, films
 PP	Polypropylene	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ CH ₃	Food packaging, fibres
 PS	Polystyrene	$\text{-(CH}_2\text{-CH)-}$ C ₆ H ₅	Foam
 OTHER	Polymethyl methacrylate	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{))-}$ C(=O)OCH ₃	Signs, glazing
 OTHER	Polycarbonate	$\text{-(O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO)-}$	Glazing
 OTHER	Nylon 6	$\text{-(NH(CH}_2\text{)}_5\text{CO)-}$	Carpets, fibres
 OTHER	Acrylonitrile-butadiene-styrene	$\text{-(CH}_2\text{-CH(CN)-CH=CH-CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)-)-}$	Automotive

R I C H C H L I A B H L H

Riciclabilità dei polimeri

Solo parte (**circa 50%**) del materiale plastico raccolto viene riciclato, recuperato e riutilizzato.

La maggior parte delle plastiche **non viene riutilizzata per lo stesso scopo** (es. alimentare) e non può essere riciclata all'infinito

Spesso è **più vantaggioso** economicamente ottenere i polimeri nuovamente dal **petrolio**

Per le scarse qualità la plastica riciclata viene spesso utilizzata per **applicazioni minori**, come l'arredo urbano (panchine, recinzioni, cassonetti, giochi)

Riciclabilità del PET

E' interessante se PURO, cioè separato da altri tipi di polimeri e incolore

Si possono ottenere nuovi contenitori (a contatto con alimenti solo se proveniente da PET per alimenti e fino al 25-30%, fibre per imbottiture, maglioni in pile, moquette, interni per auto, lastre per imballaggi, energia (con un termovalorizzatore da 1 bottiglia si ottiene energia per 60W per 1h). In studio nuovi materiali tecnici composti dal PET riciclato



Stechiometria

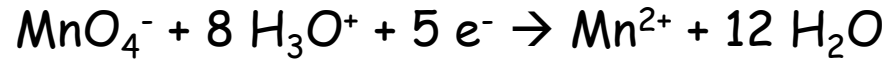
1) 207 g di un metallo M vengono messi in un recipiente vuoto del volume di 103 L a temperatura di 22°C. Dopo l'aggiunta di acido cloridrico in eccesso si sviluppa idrogeno gassoso secondo la reazione:



La pressione finale misurata è di 2,7 atm. Che metallo è M?

Elettrochimica

2) Sapendo che $E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_3\text{O}^+/\text{Mn}^{2+}} = + 1.51 \text{ V}$ calcolare il potenziale per la seguente reazione a pH 1 e a pH 5 con concentrazioni 1 M di Mn(II) e di Mn(VII)



Suggerimento

Utilizzare l'equazione di Nerst

$$E = E^\circ - (0,059/n) \times \log K_c$$

3) Calcolare la fem della pila Zn/Cu sapendo che $[Zn^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ e che $[Cu^{2+}] = 0,53 \text{ M}$

$$E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0.76 \text{ V} \quad E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = + 0.34 \text{ V}$$

Svolgimento

Scrivere la reazione globale

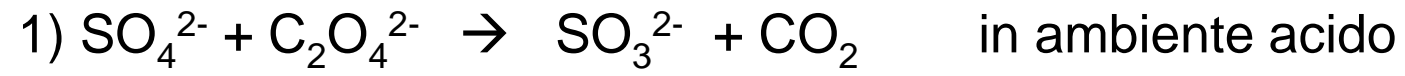
Utilizzare l'equazione di Nerst

$$E = E^\circ - (0,059/n) \times \log K_c$$

Formule Lewis, cariche formali, angoli di legame e geometria
molecolare

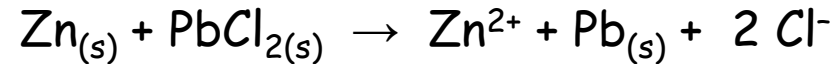


Ossidoriduzioni



Elettrochimica

1. In una cella galvanica avviene la reazione:



Si chiede a) di scrivere le semireazioni che avvengono agli elettrodi e la notazione sintetica della cella galvanica

b) di individuare quale dei due elettrodi è il polo positivo

c) di stabilire quale è l'anodo e quale il catodo

d) di calcolare il potenziale dell'elettrodo a $\text{PbCl}_{2(s)} - \text{Pb}_{(s)}$ sapendo che la cella in questione ha una forza elettromotrice di 0,595 V e che l'elettrodo $\text{Zn}^{2+} - \text{Zn}_{(s)}$ ha un potenziale di -0,762 V