

Chimica Industriale II – Fondamenti di Scienza (Chimica) dei Polimeri

1. Introduzione alla scienza dei polimeri

- Classificazioni
- Tipologie di polimerizzazione: a catena e a stadi
- Polimeri termoplastici e termoindurenti
- Metodi di determinazione dei pesi molecolari
- Analisi chimica e strutturale dei polimeri
- Polimeri allo stato solido

2. Polimerizzazioni a stadi

- Meccanismo
- Cenni di cinetica
- Esempi di polimeri da polimerizzazioni a stadi

3. Polimerizzazioni a catena: FRP

- Meccanismo
- Cenni di cinetica
- Tipici polimeri da FRP

4. Polimerizzazioni radicaliche controllate (CRP)

- Concetto di polimerizzazione vivente
- Esempi di CRP con alcune applicazioni

5. Polimerizzazioni cationiche

- Meccanismo, iniziatori, reazioni di trasferimento
- Esempi significativi

5. Polimerizzazioni anioniche

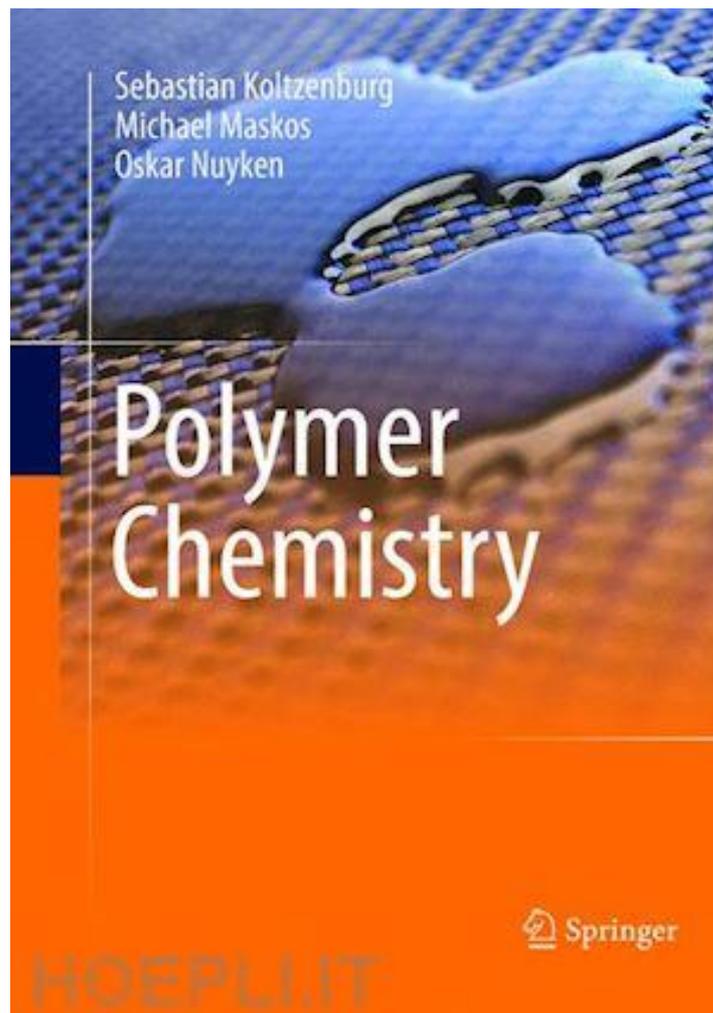
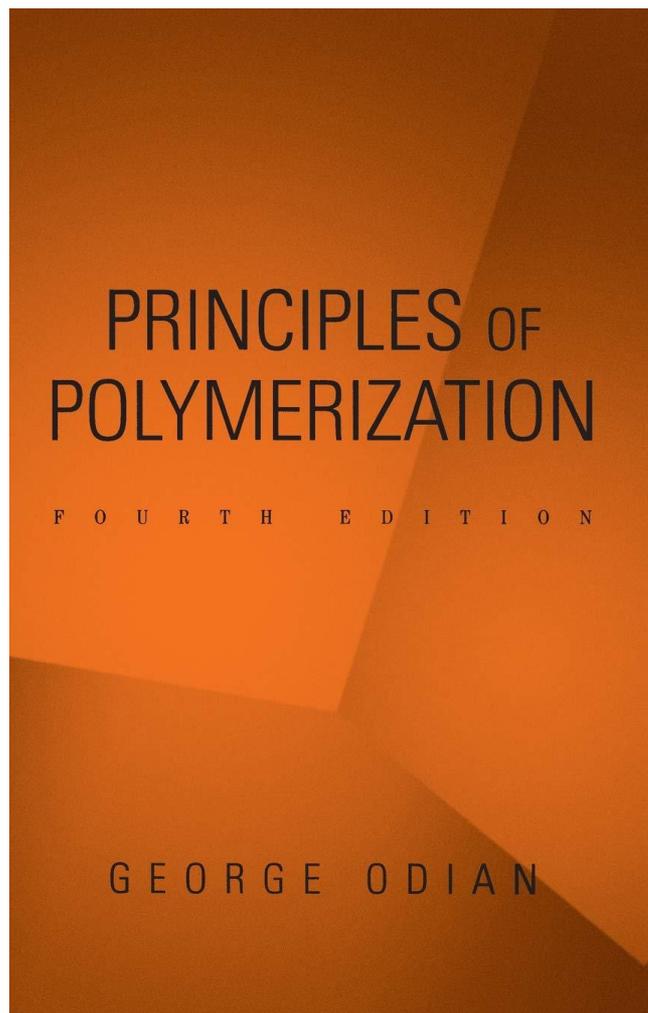
- Meccanismo, e concetti generali
- Alcuni esempi di sintesi di polimeri da polimerizzazioni anioniche

6. Polimerizzazioni Ziegler-Natta

7. Vernici, adesivi e coatings

Chimica Industriale II – Fondamenti di Scienza (Chimica) dei Polimeri

TESTI CONSIGLIATI:

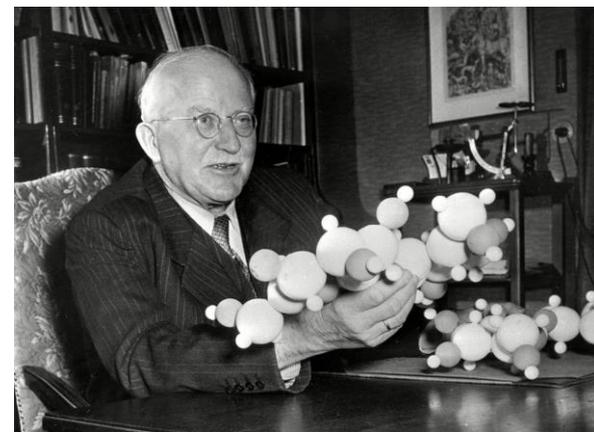


1. Introduzione alla scienza dei polimeri

- Concetto di Macromolecola o Polimero sintetico (*Hermann Staudinger*, 1920, ETH Zürich)

(...) Polymerization processes in a broader sense are all processes in which two or more molecules combine to form a product of equal composition, but higher molecular weight.

Macromolecole o polimeri sono costituiti da unità strutturali collegate tra loro da legami generalmente covalenti chimate monomeri

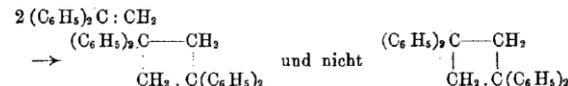


125. H. Staudinger: Über Polymerisation.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich.]
(Eingegangen am 13. März 1920.)

Vor einiger Zeit hat G. Schroeter¹⁾ interessante Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten, speziell über die Konstitution der polymeren Ketene veröffentlicht. Danach sollen diese Verbindungen Molekülverbindungen darstellen und sollen keine Cyclobutan-Derivate sein, wie früher angenommen wurde²⁾; denn diese polymeren Ketene unterscheiden sich nach den Schroeterschen Untersuchungen in wesentlichen Punkten von Cyclobutan-Derivaten, die durch Synthese aus Aceton-dicarbonester-Derivaten zugänglich sind.

Die gleichen Ansichten über die Zusammensetzung von Polymerisationsprodukten hat schon im Jahre 1909 H. Hildebrand in einer im Thieleschen Laboratorium ausgeführten Dissertation ausgesprochen³⁾, anschließend an eine Untersuchung über die Polymerisation des *asymm.* Diphenyl-äthylens. Das dimolekulare Polymerisationsprodukt soll nicht das Tetraphenyl-cyclobutan darstellen, sondern es soll eine Molekülverbindung sein, bei der Partialvalenzen den Zusammenhalt der ungesättigten Moleküle herbeiführen:



Solche Annahmen sind heute in der organischen Chemie sehr verlockend, nachdem eine große Anzahl gut charakterisierter Verbindungen, z. B. die Chinhydrone, nach den Untersuchungen von Pfeiffer⁴⁾ als Molekülverbindungen, die durch Nebervalenzen zusammengehalten werden, aufgefaßt werden. Und doch glaube ich, daß nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial solche Annahmen zur Erklärung des Entstehens der Polymerisationsprodukte nicht gemacht zu werden brauchen; vielmehr können die verschiedenartigsten Polymerisationsprodukte, wie ich im Folgenden zeigen möchte, durch normale Valenzformeln eine genügende Erklärung finden;

Origine dei Polimeri

I prodotti polimerici sono sostanze naturali, artificiali o sintetiche di natura organica ed inorganica

I polimeri naturali sono di origine:

- vegetale: cellulosa, amido, gomma naturale
- animale: seta, lana, sostanze proteiche

I polimeri artificiali sono ottenuti per trasformazione:

- di polimeri naturali (viscosa: si ottiene per trattamento chimico-fisico dalla cellulosa)

I polimeri sintetici si ottengono per sintesi chimica:

- da monomeri (polietilene, polipropilene, poliammidi, poliesteri....)

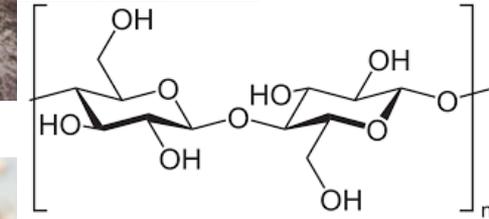
Polimeri Naturali



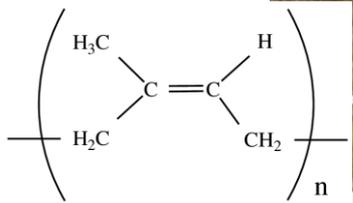
amido



lana



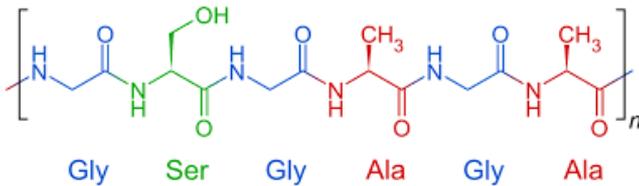
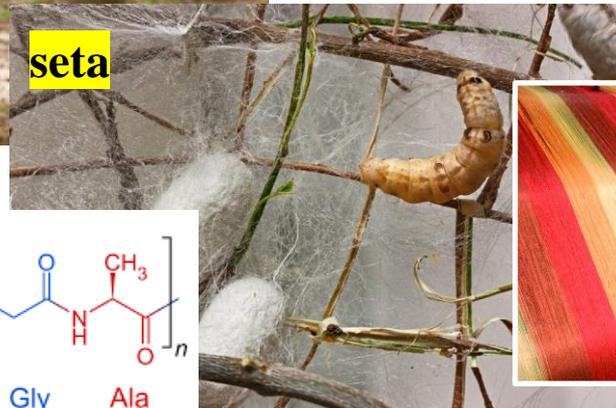
gomma naturale



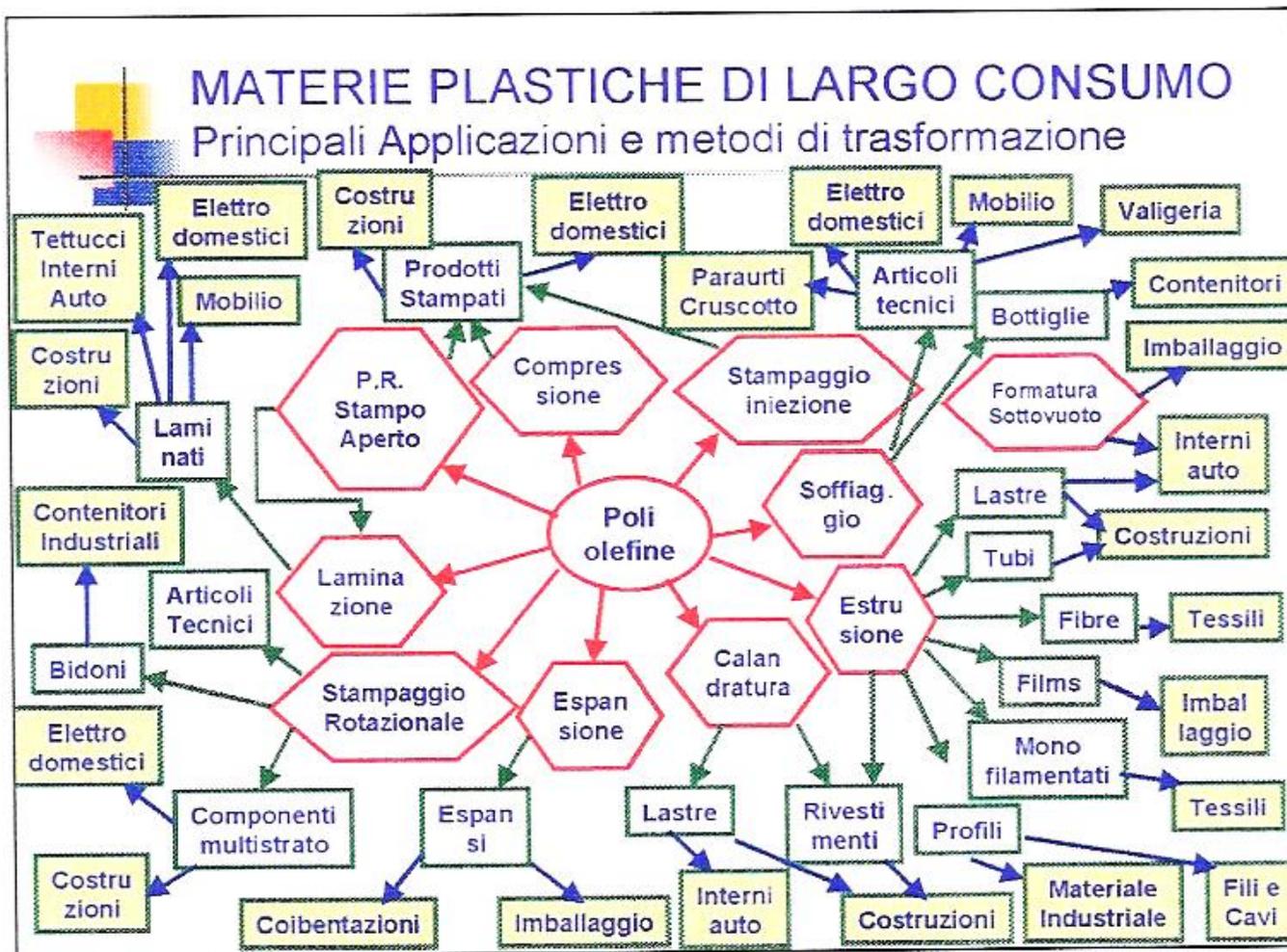
cotone



seta



Polimeri Sintetici



DEFINIZIONI

Macromolecole o **polimeri** sono costituiti da unità strutturali collegate tra loro da legami generalmente covalenti chiamate **monomeri**

Una molecola che funge da **monomero** deve possedere uno o più siti capaci di formare legami con altre molecole, uguali o diverse. Il numero di tali siti si definisce *funzionalità* del monomero

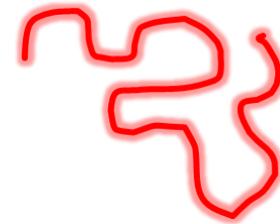
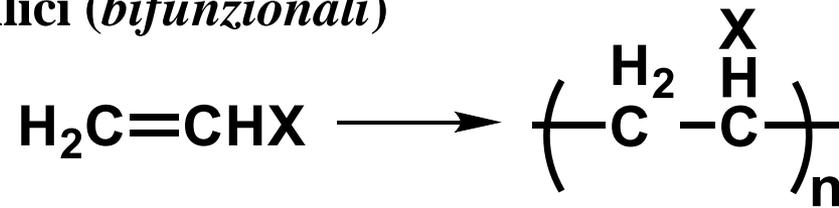


Oppure



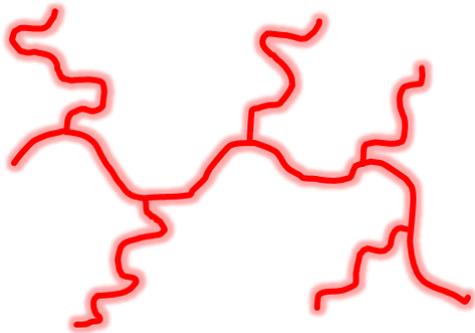
DEFINIZIONI

monomeri vinilici (*bifunzionali*)

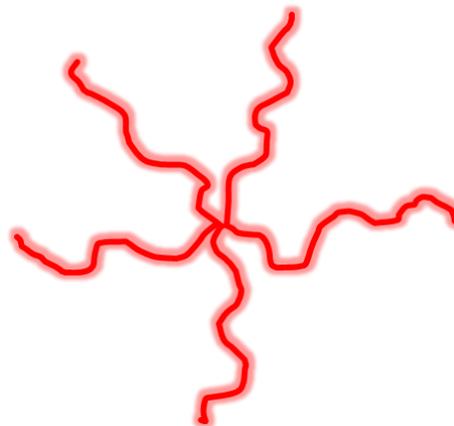


polimero LINEARE

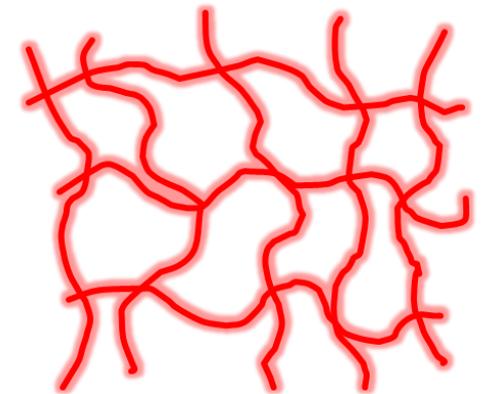
monomeri con *piu' di due* funzionalità:



Polimero RAMIFICATO
(branched polymer)



STAR polymer



Polymer NETWORK o GEL

DEFINIZIONI

Polimerizzazione di due o più monomeri
(COPOLIMERIZZAZIONE):



Condizioni di copolimerizzazione e natura chimica dei monomeri determinano il tipo di copolimero che si ottiene

DEFINIZIONI

Tipologie di polimeri da parte di Wallace Carothers
(1896-1937, inventore del Nylon)

**Classificazione in base alla differenza di composizione
tra il polimero e i monomeri da cui questo viene
sintetizzato**

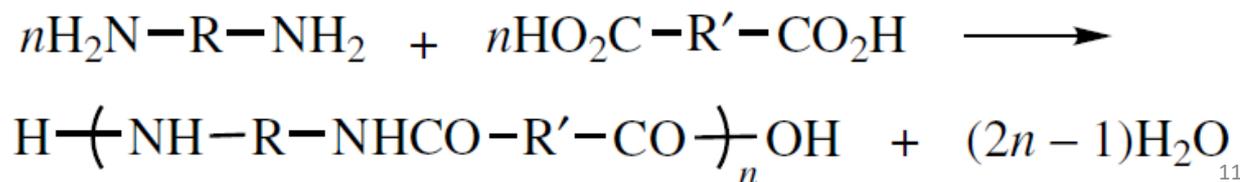


POLIMERI DI CONDENSAZIONE

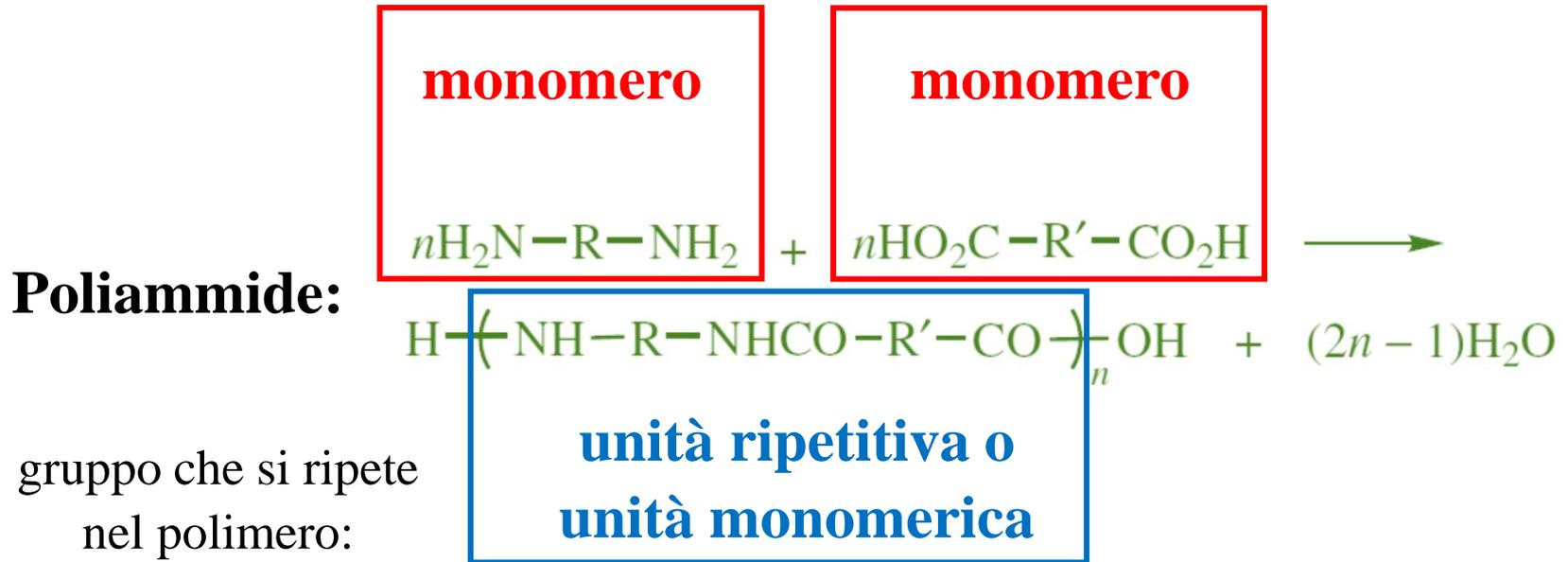
**ottenuti da monomeri multifunzionali attraverso
reazioni di condensazione che includono l'eliminazione
di una piccola molecola (tipo H₂O)**

*R e R' sono gruppi
alifatici o aromatici*

Poliammide:

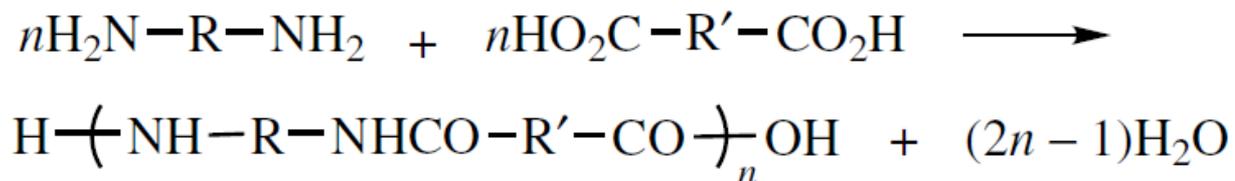


Sostanze dalle quali si sintetizza il polimero:

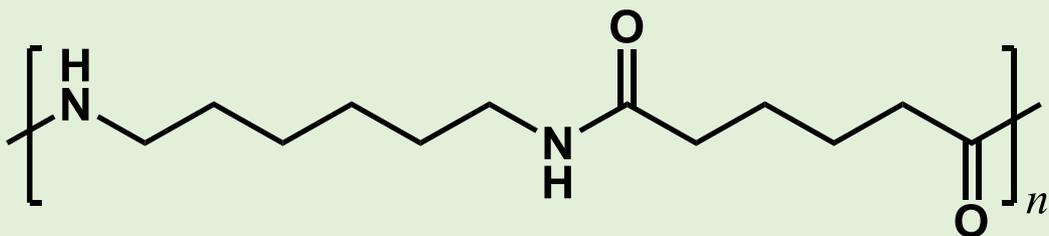


La composizione dell'unità ripetitiva differisce da quella dei monomeri: manca H_2O secondo la stechiometria

Poliammide:



Esempio:

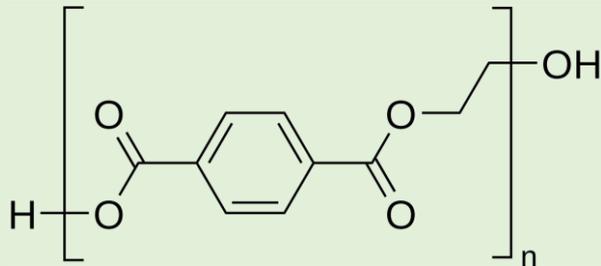
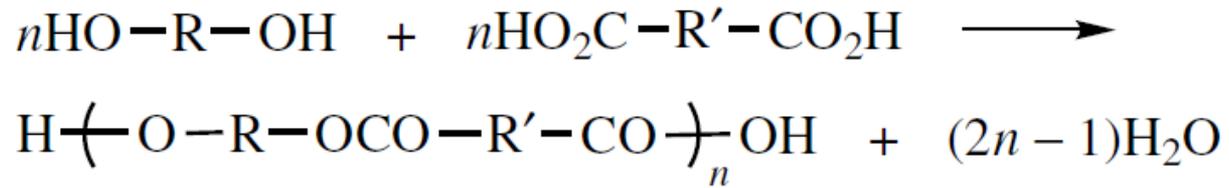


Nylon 6,6

(hexamethylene diamine + adipic acid)



Poliesteri:



Poly(ethylene terephthalate) (PET)

(terephthalic acid + ethylene glycol)

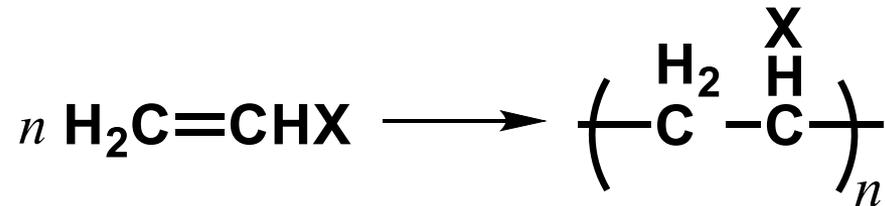


POLIMERI DI ADDIZIONE

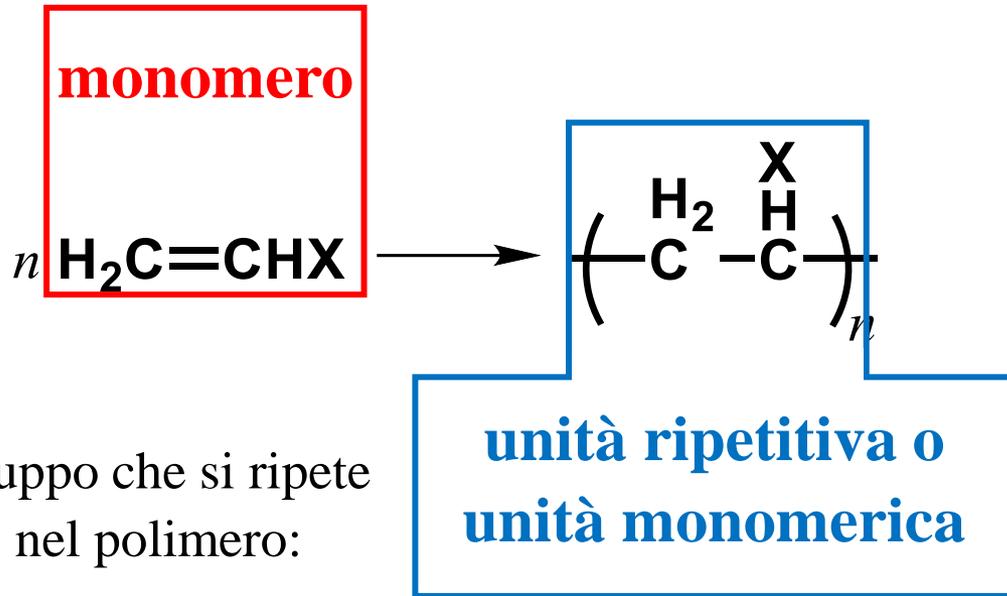
Sono ottenuti da monomeri senza l'eliminazione di una piccola molecola. Nella maggior parte dei casi prevedono il riarrangiamento elettronico del monomero che accompagna la trasformazione di un doppio legame a un legame singolo.

MONOMERI VINILICI (caso piu' frequente)

Reagiscono tra di loro, formando polimeri attraverso la conversione di un doppio legame in legami saturi



Sostanze dalle quali si
sintetizza il polimero:

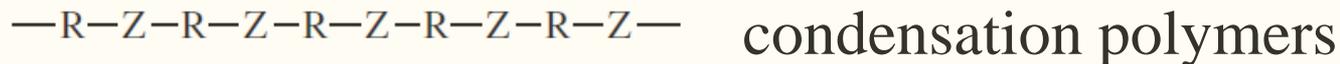


*Unità ripetitiva e monomero hanno la stessa
composizione*

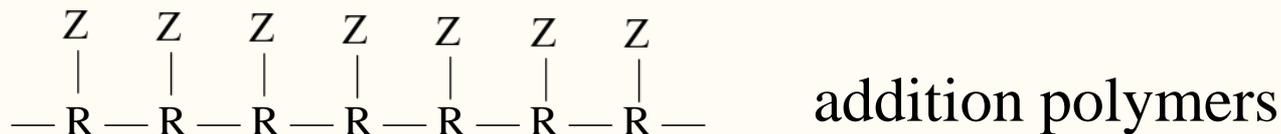
**La classificazione di Carothers non è sempre adeguata:
caso dei poliuretani:**



Thus the structure of condensation polymers has been defined by



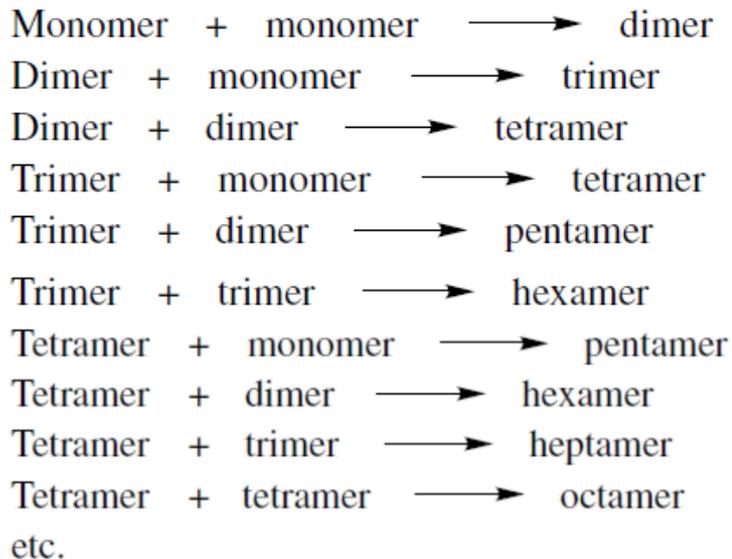
where R is an aliphatic or aromatic grouping and Z is a functional unit such as ---OCO--- , ---NHCO--- , ---S--- , ---OCONH--- , ---O--- , ---OCOO--- , and $\text{---SO}_2\text{---}$. Addition polymers, on the other hand, do not contain such functional groups as part of the polymer chain. Such groups may, however, be present in addition polymers as pendant substituents hanging off the polymer chain. According to this classification, the polyurethanes are readily and more correctly classified as condensation polymers.



Polimerizzazioni a catena e a stadi (*chain and step polymerizations*)

In aggiunta a differenze di composizione e strutturali è importante classificare i polimeri in base ai meccanismi di polimerizzazione che sottendono alla loro sintesi

Paul Flory, 1953

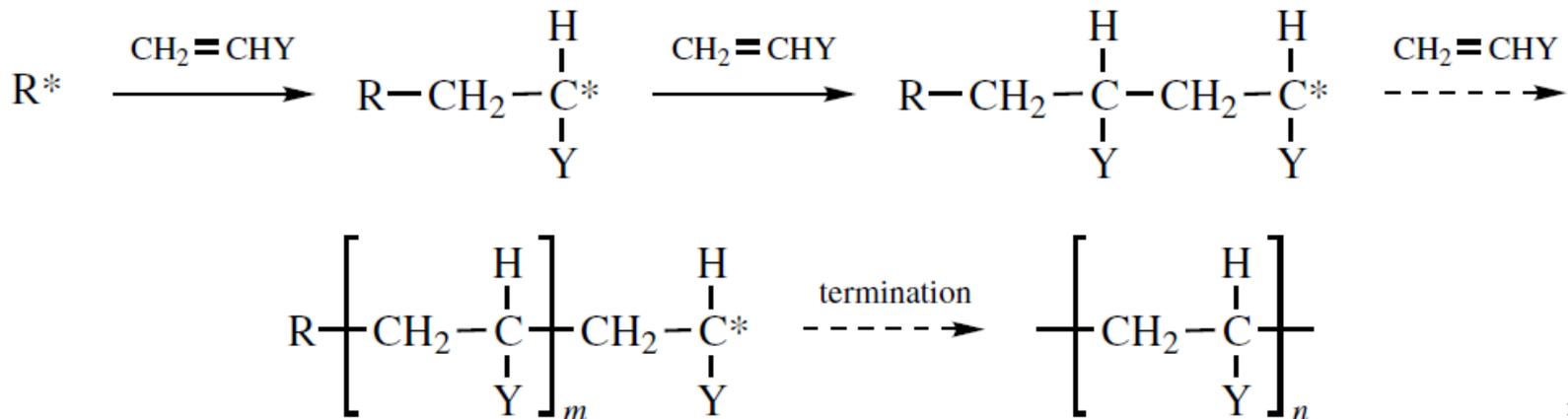


POLIMERIZZAZIONI A STADI:

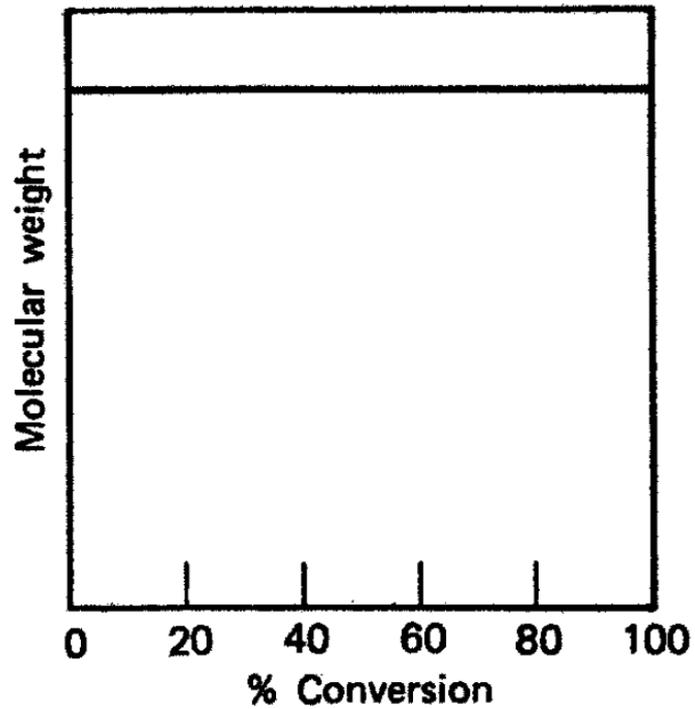
- procedono attraverso la progressiva (a stadi successivi) reazione tra gruppi funzionali dei monomeri;
- la reazione di polimerizzazione avviene tra speci a prescindere dalla loro grandezza (peso molecolare);
- questa è tipica dei polimeri di condensazione.

POLIMERIZZAZIONI A CATENA:

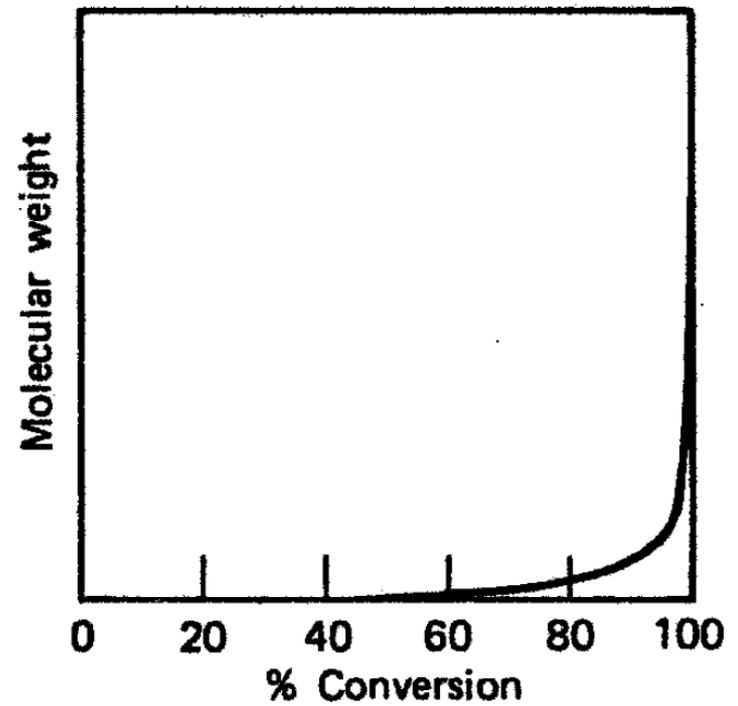
- si utilizza un iniziatore che genera una specie R* con un centro reattivo;
- il centro reattivo puo' essere un radicale, una specie cationica o anionica;
- la polimerizzazione avviene grazie alla propagazione del centro reattivo, attraverso l'aggiunta di un grande numero di monomeri seguendo una reazione a catena;
- la crescita del polimero avviene solo previa reazione del monomero con il centro reattivo (*monomero non reagisce con monomero, dimero non reagisce con trimero ecc.*);
- tipicamente polimeri di addizione.



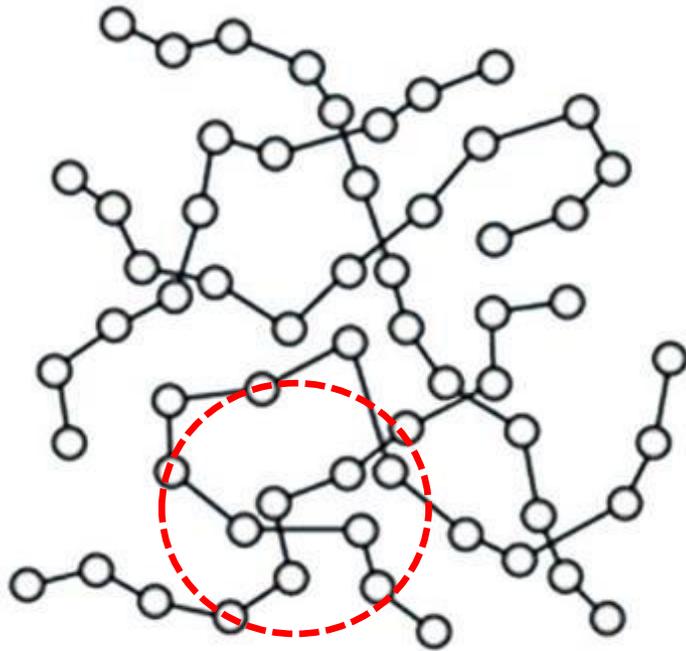
POLIMERIZZAZIONI A CATENA:



POLIMERIZZAZIONI A STADI:



Polimeri Termoplastici e Termoindurenti (*thermoplastic and thermosetting*)



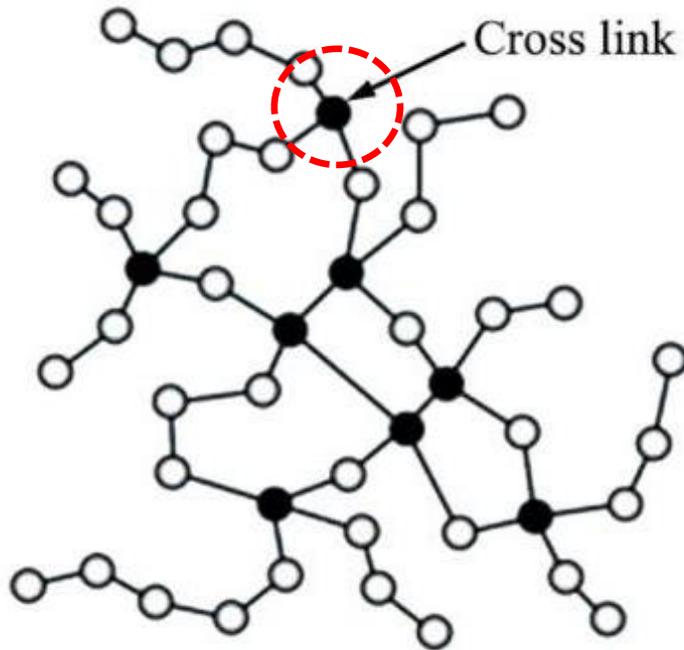
Il nome **termoplastico** indica che il materiale può essere trasformato più volte modificando la temperatura per impartire la forma desiderata

La proprietà di poter fluire sopra una certa temperatura è una delle peculiarità “storiche” dei polimeri che sono indicati in gergo comune come plastiche (*si possono plasmare*).

Interazioni fisiche intra- e inter-molecolari tra le catene possono venir meno sopra una certa temperatura, consentendo al materiale di fluire, e riformarsi a temperature inferiori.

La possibilità di fluire e la temperatura a cui ciò avviene sono strettamente correlate alla struttura del polimero (*entanglements*)

Polimeri Termoplastici e Termoindurenti (*thermoplastic and thermosetting*)

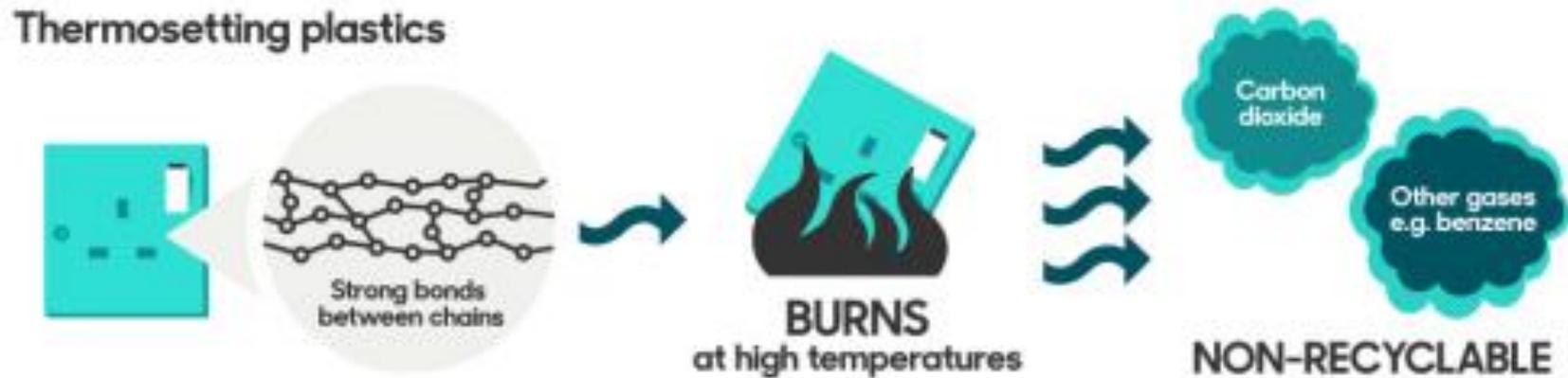


I polimeri reticolati (*network, cross-linked*) sono stampati nella forma del manufatto desiderato prima che avvenga il processo di reticolazione.

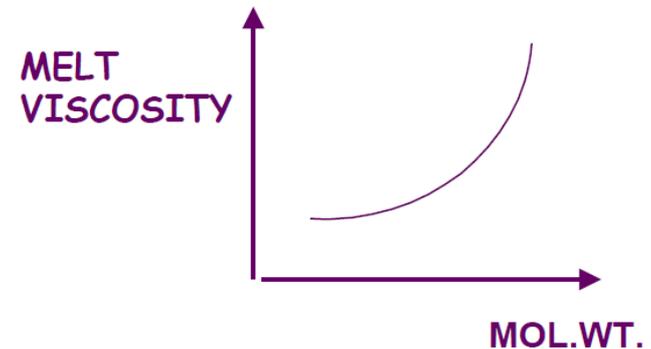
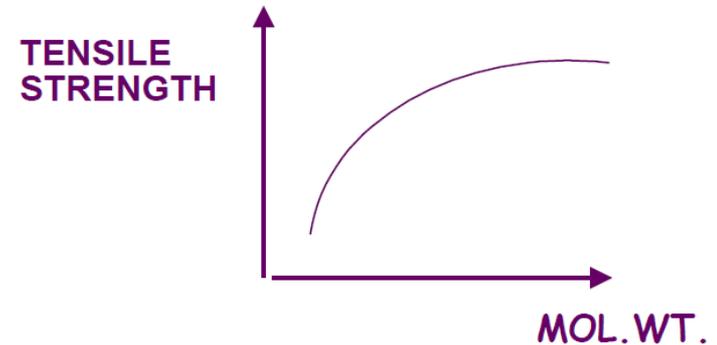
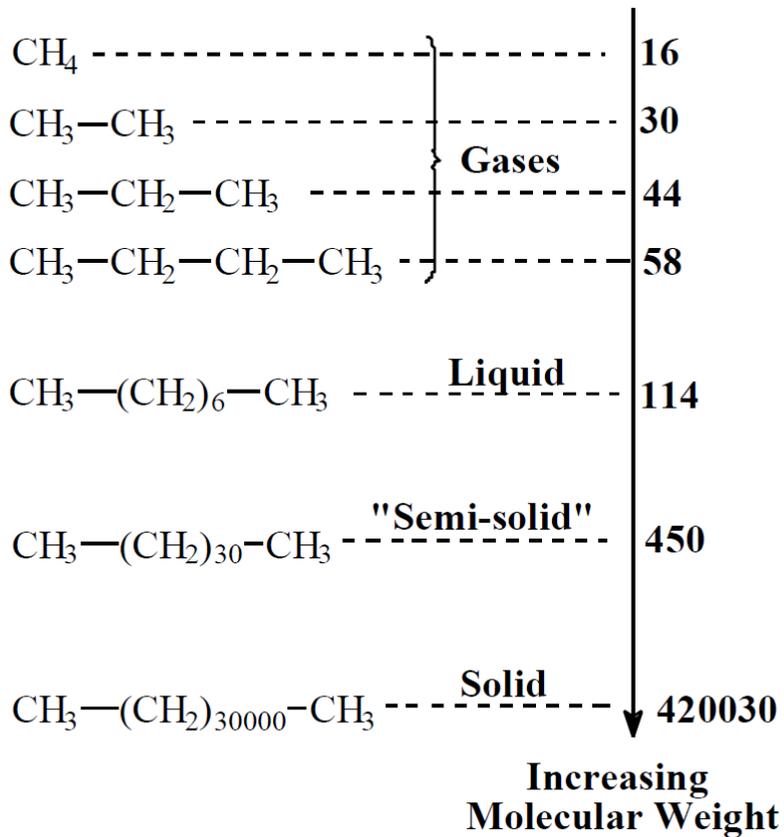
Nel momento in cui ha luogo la reticolazione, normalmente ad alta temperatura, la forma impartita diventa permanente e il materiale non può essere più processato (da cui il nome *termoindurente*).

Maggiori sono i punti di reticolazione più il materiale diventa rigido.

Polimeri Termoplastici e Termoindurenti (*thermoplastic and thermosetting*)



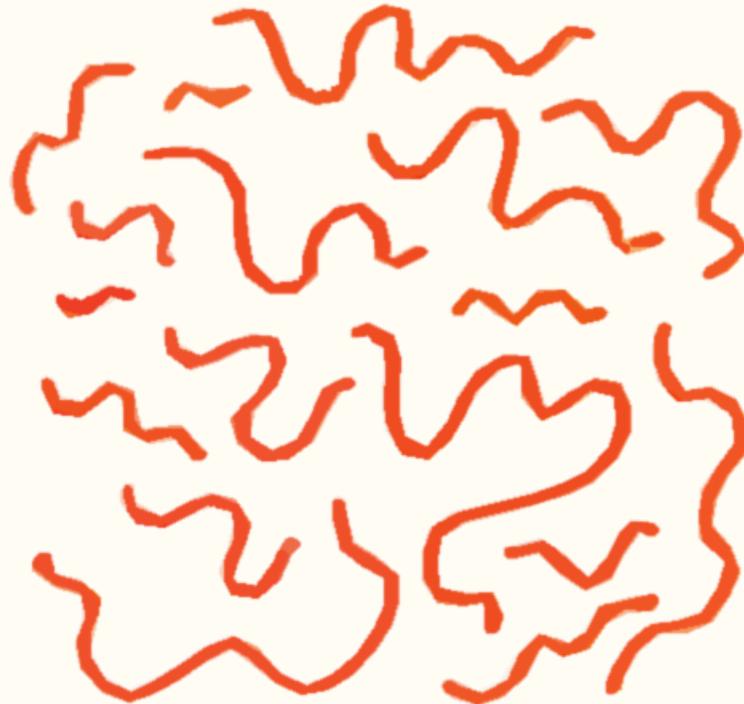
Pesi Molecolari dei Polimeri:



Pesi Molecolari dei Polimeri:

Il concetto di peso molecolare di un polimero differisce da quello di una piccola molecola!

La maggior parte dei polimeri sintetici è caratterizzata da una distribuzione di pesi molecolari:



Pesi Molecolari dei Polimeri:

Occorre definire e determinare un peso molecolare medio

$$M = \frac{W}{N}$$

W peso del campione, N numero di molecole

Questo vale anche per un sistema non uniforme costituito da N_i molecole di peso molecolare M_i , che hanno complessivamente massa W_i

$$W = \sum_i W_i \quad \text{peso totale campione} \qquad N = \sum_i N_i \quad \text{numero totale di molecole}$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i N_i} \quad \text{peso molecolare medio numerico}$$

$$W_i = N_i M_i \qquad n_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} \quad \rightarrow \quad \bar{M}_n = \sum_i n_i M_i$$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Pesi Molecolari dei Polimeri:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{frazione } *ponderale*$$

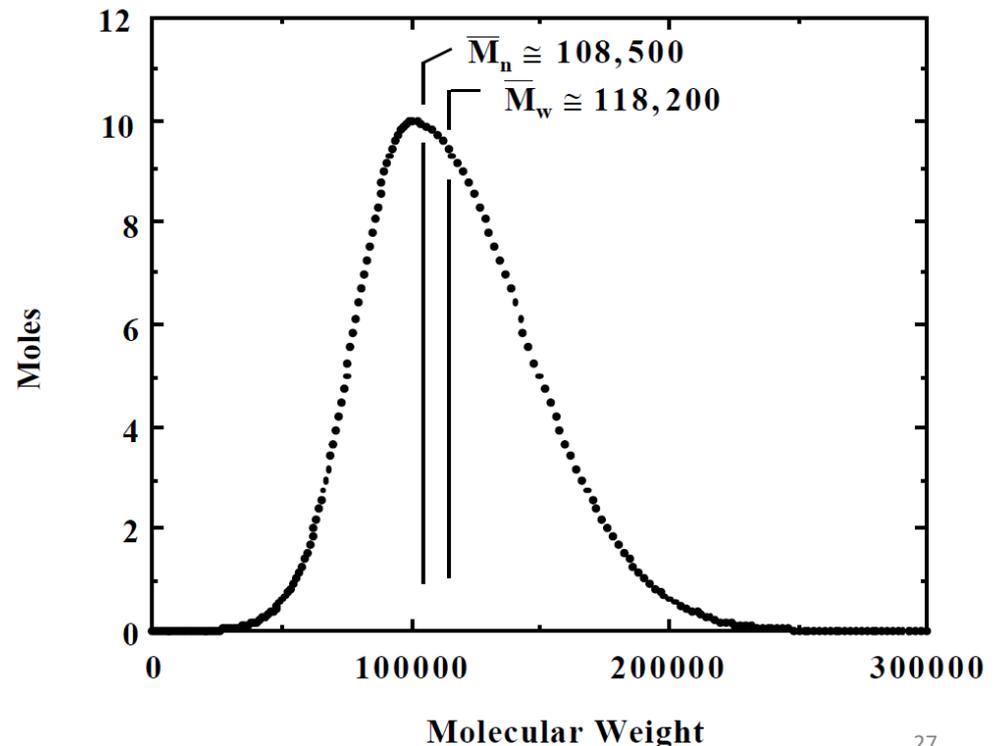
$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

peso molecolare medio *ponderale*

$$\bar{M}_n \leq \bar{M}_w \quad \mathfrak{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Indice di dispersione
(*dispersity*)

$$\mathfrak{D} \geq 1$$



$$z_i = \frac{N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i^2} \quad \text{peso } \textit{statistico} \text{ della frazione } i\text{-esima}$$

peso molecolare medio zeta:

$$\bar{M}_z = \sum_i z_i M_i$$

Relazione di Mark-Houwink

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad [\eta] \textit{ viscosità intrinseca}$$

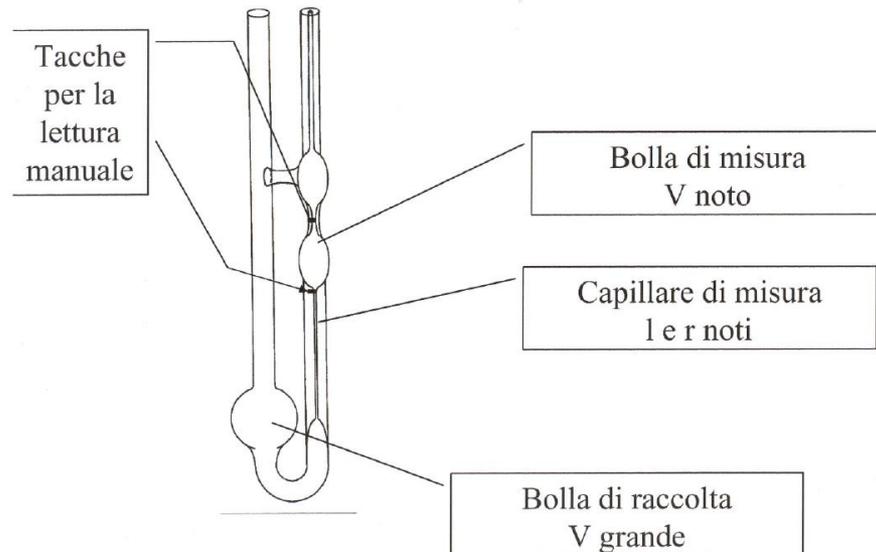
K e a costanti empiriche

Si puo' dimostrare che:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum w_i M_i^a}{\sum w_i} \right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$$

peso molecolare medio viscosimetrico

Viscosimetro a capillare (di Ostwald)



Grado di Polimerizzazione (*degree of polymerization*)

The number of repeating units in a polymer chain is referred to as the *degree of polymerization* P . If the end groups are neglected, P equals the quotient of the molar mass of the polymer chain and the molar mass of the repeating unit M_{RU} . As with the molar mass, the degree of polymerization of a polymer sample usually has the same (identical) distribution. Thus, the number and weight average degrees of polymerization can be defined as

$$P_n = \frac{M_n}{M_{RU}} ; \quad P_w = \frac{M_w}{M_{RU}}$$

M_n e M_w pesi molecolari medi numerico e ponderale, M_{RU} massa molare dell'unità ripetitiva (unità monomerica)

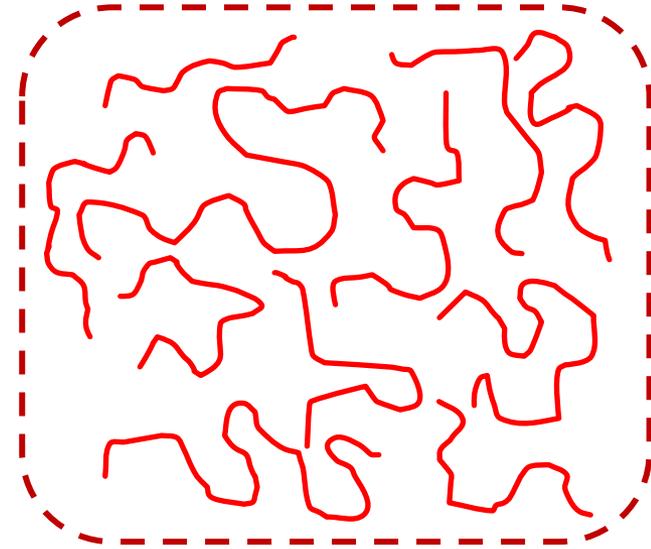
Ad esempio, supponiamo di avere ottenuto dalla polimerizzazione 5 catene di polimero (grado di polimerizzazione) di lunghezza 100, 5 catene di lunghezza 150 e 5 catene di lunghezza 200.

$$P_n = 150.$$

Se $M_{RU} = 100$

peso molecolare medio sarebbe = 15000.

(peso molecolare medio numerico!)



$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{[5 \times 10000] + [5 \times 15000] + [5 \times 20000]}{5 + 5 + 5} = 15000$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{[5 \times 10000^2] + [5 \times 15000^2] + [5 \times 20000^2]}{[5 \times 10000] + [5 \times 15000] + [5 \times 20000]} \sim 16000$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \geq 1$$

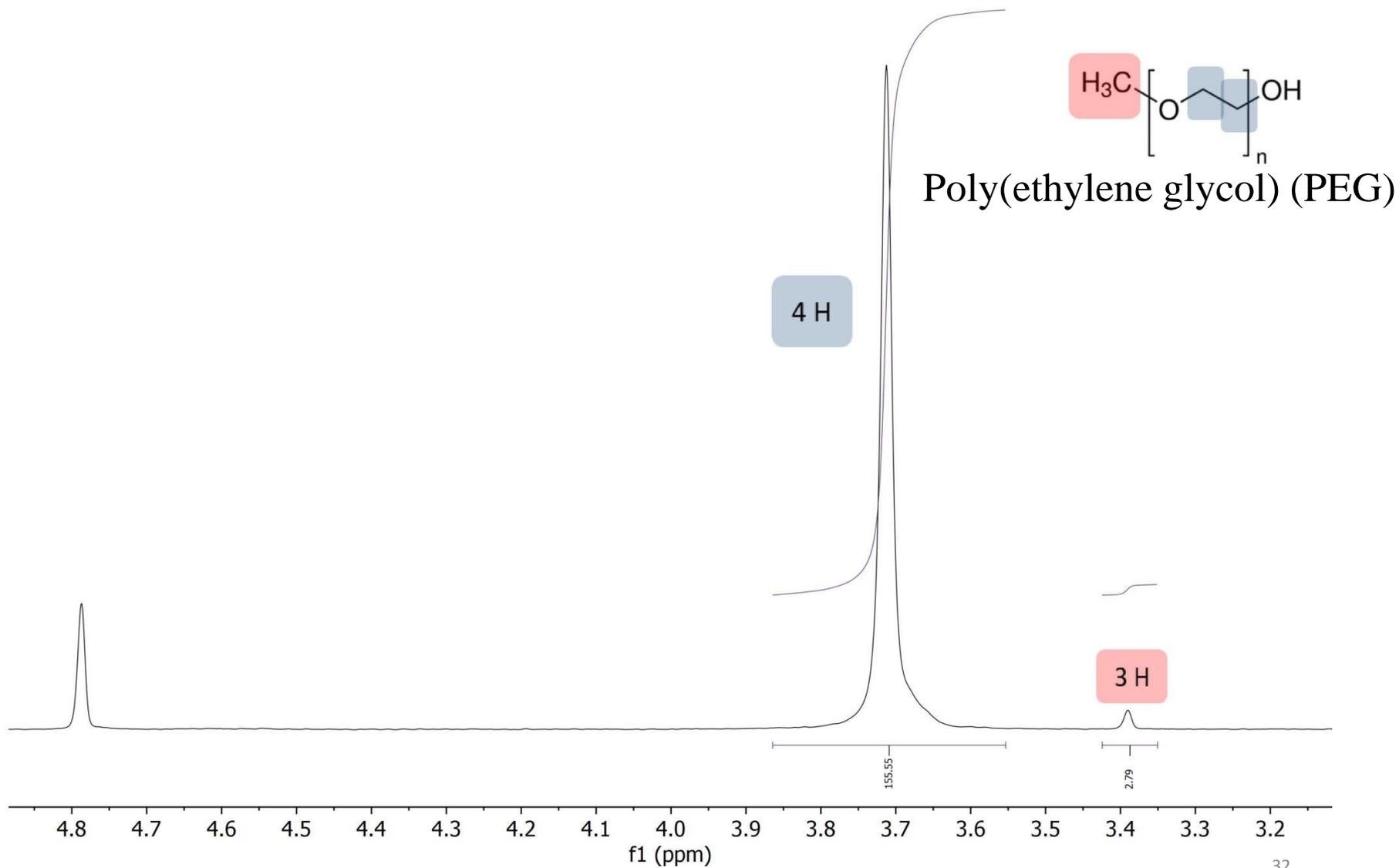
METHODS FOR THE DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHT

A B S O L U T E	END GROUP ANALYSIS	\bar{M}_n
	OSMOTIC PRESSURE	\bar{M}_n
	OTHER COLLIGATIVE PROPERTY MEASUREMENTS	\bar{M}_n
	LIGHT SCATTERING	\bar{M}_w
	ULTRA - CENTRIFUGATION	\bar{M}_w, \bar{M}_z
R E L A T I V E	SOLUTION VISCOSITY	$\bar{M}_v \sim \bar{M}_w$
	GPC	Complete distribution

Experimental methods for defining molar mass can be divided into two basic categories: those referred to as “absolute methods,” the results of which can be directly converted to a molar mass, and a second group of methods, the “relative methods,” from which the results need to be calibrated with samples of known molar mass to infer the molar mass of the unknown sample.

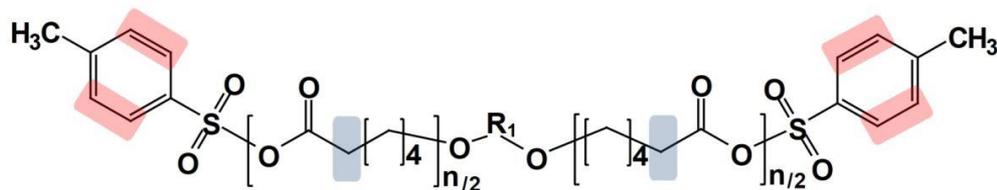
End-Group Analysis by NMR

$$M_n = P_n M_{RU}$$

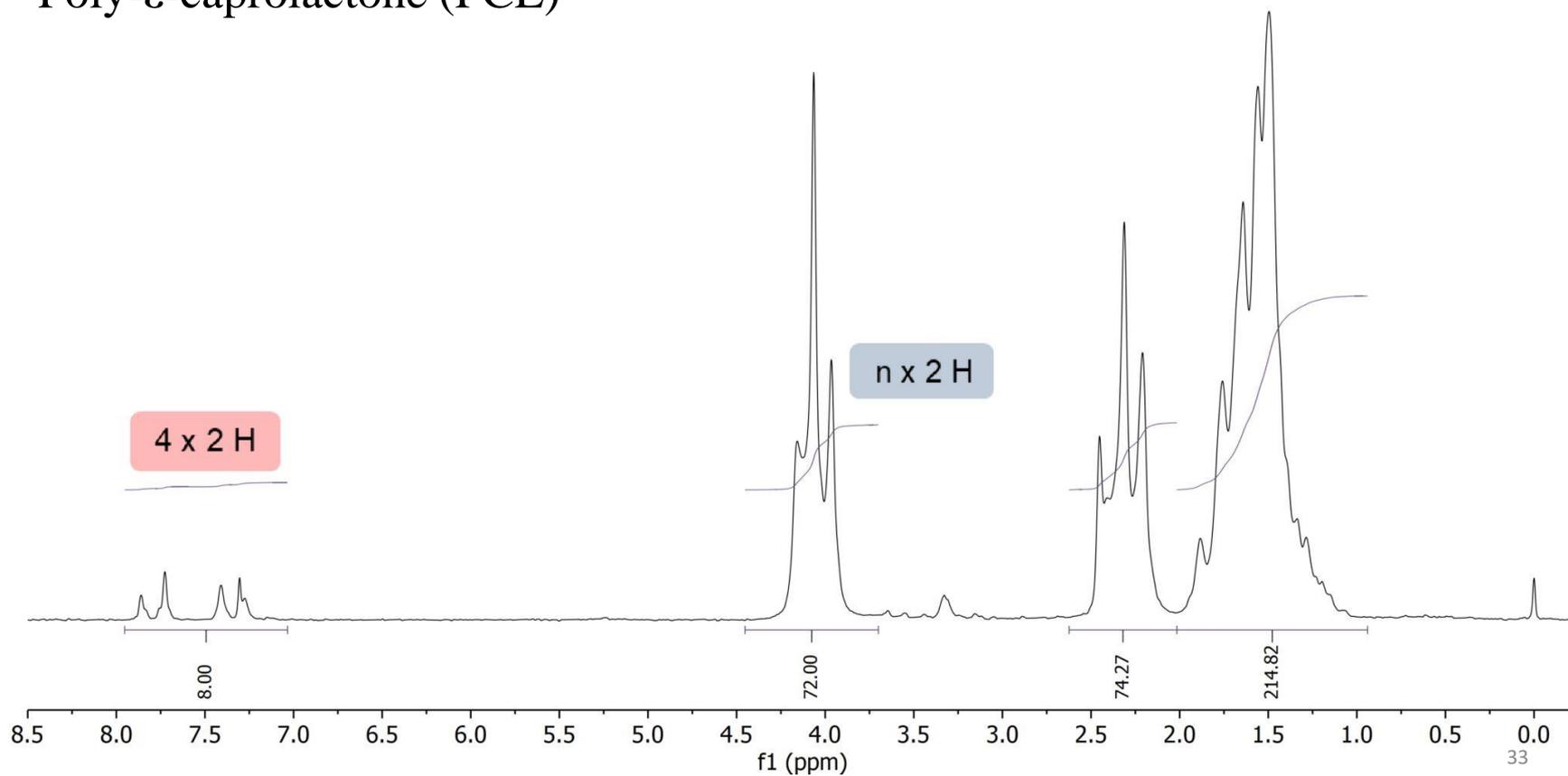


End-Group Analysis by NMR

$$M_n = P_n M_{RU}$$



Poly-ε-caprolactone (PCL)



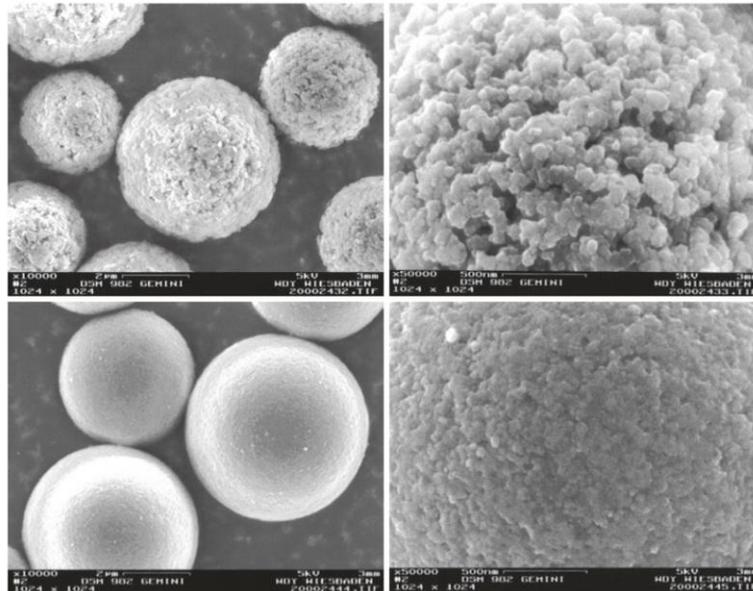
Gel Permeation Chromatography (GPC) (oldies)

Size-Exclusion Chromatography (SEC) (better)

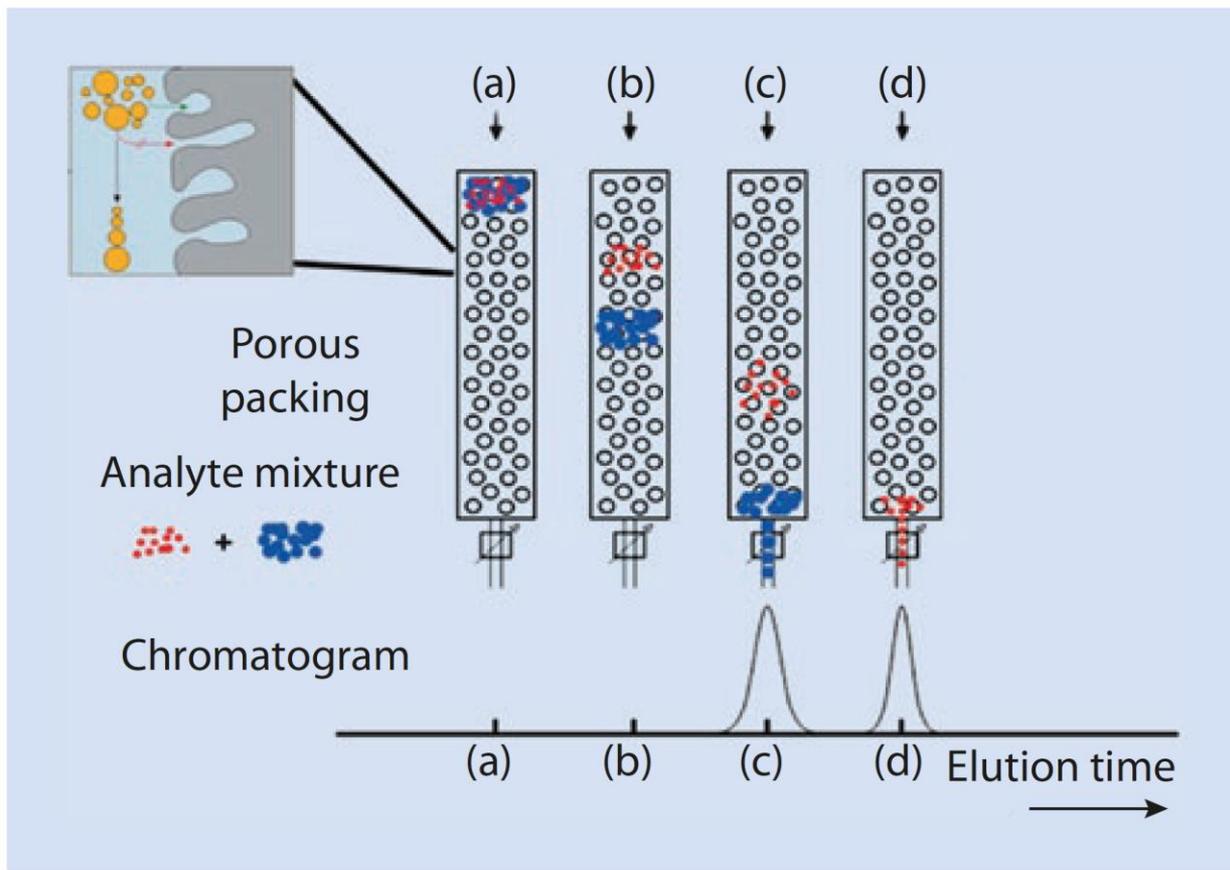
Il setup è del tutto simile ad un HPLC, il campione è introdotto nel sistema e trasportato da una fase mobile attraverso una o piu' colonne di separazione.

A differenza dell'HPLC pero', la separazione non avviene per via della diversa affinità (adsorbimento) dell'analita verso la fase stazionaria, bensì a causa delle differenti dimensioni molecolari, o meglio differenti raggi idrodinamici.

FASE STAZIONARIA: polimero poroso reticolato (*swollen*)



Dimensione dei pori è comparabile alle dimensioni molecolari del polimero che analizziamo



E' essenziale che i pori della fase stazionaria abbiano diversa grandezza. In questo caso, un polimero di massa M_2 (ad esempio) potrà entrare solo in una frazione di questi pori. Piu' piccola è la massa (o il raggio idrodinamico) piu' grande è la frazione di pori in cui potrà entrare (e uscire). Come conseguenza di questo, un polimero di massa piccola percorrerà una distanza maggiore di un analogo di massa (dimensione) piu' grande. In altre parole **sarà trattenuto per un tempo piu' lungo all'interno della fase stazionaria!**

$$V_E = V_l + V_i \cdot f(M_2)$$

V_E è il volume di eluizione in corrispondenza del quale un polimero di massa M_2 esce dalla colonna di separazione.

V_l è il volume tra le particelle di gel, V_i è il volume dei pori all'interno delle particelle della fase stazionaria. $f(M_2)$ è una funzione che descrive la frazione di pori che possono fare entrare un polimero di massa M_2 .

$f(M_2)$ ha un valore compreso tra 0 (polimeri molto grandi) e 1 (polimeri di massa o dimensioni molto piccole).

Limite di esclusione superiore: $f(M_2) = 0$

Il polimero ha dimensioni così grandi da non poter entrare in nessun poro. In questo caso $V_E = V_l$: non avviene separazione ed il polimero viene eluito con la fase mobile.

Limite di esclusione inferiore: $f(M_2) = 1$

Per polimeri con massa molto piccola $V_E = V_l + V_i$: anche in questo caso non avviene separazione e i polimeri lasciano la colonna di separazione tutti insieme in corrispondenza del volume di eluizione massimo (massimo tempo di eluizione)

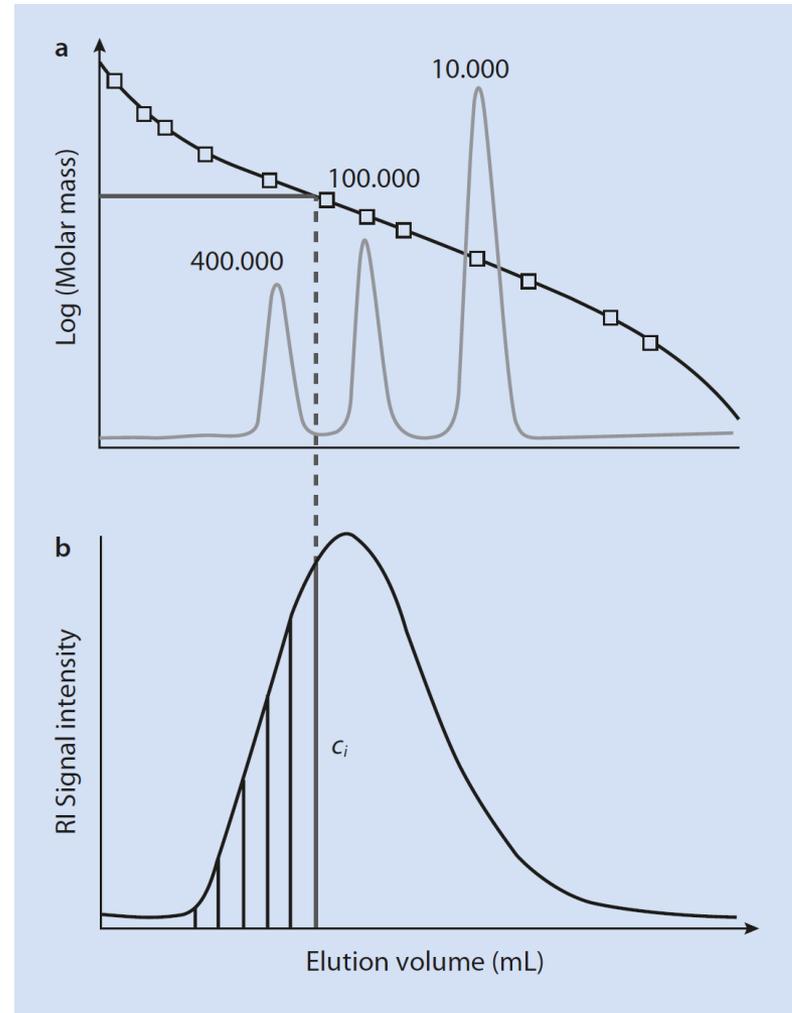
Normalmente ogni polimero che analizziamo è caratterizzato da un determinato V_E .

$$\log M = a - b \cdot V_E$$

Questo è funzione della sua massa, dipende dal setup sperimentale e dalla fase stazionaria (tipo di colonna).

Si assegna un particolare M ad un determinato V_E , utilizzando degli standard a peso molecolare noto e con distribuzione di pesi molecolari stretta.

Misurato il V_E caratteristico del mio analita posso assegnare un valore di M .



Struttura delle Macromolecole

La struttura delle macromolecole, come quella di ogni altra molecola organica, viene generalmente studiata a tre livelli di conoscenza, riguardanti la costituzione, la configurazione e la conformazione.

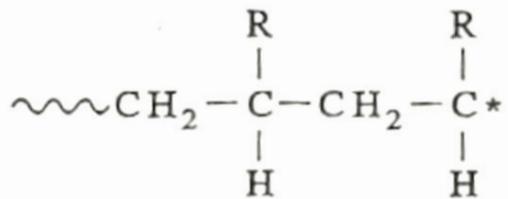
La *costituzione* definisce la natura degli atomi e dei legami della molecola, prescindendo dalla disposizione nello spazio. Per le macromolecole, essa consiste nell'individuare lo scheletro molecolare (spesso *lineare*, ma anche *ramificato*, *reticolato*, *a doppia catena*, *ad anelli*, ecc.), la natura delle unità monomeriche (dello stesso o di diverso tipo negli omopolimeri e nei copolimeri) ed il tipo di concatenamento (per i polimeri vinilici, solitamente *testa-coda*, ma talvolta anche *testa-testa* e *coda-coda*), le caratteristiche dei gruppi terminali e degli eventuali difetti, e così via.

Si definisce *configurazione* la disposizione relativa degli atomi nella molecola, che tiene conto delle caratteristiche geometriche dei legami di valenza quali la lunghezza e l'angolo tra legami adiacenti, ma non delle rotazioni attorno ai legami. Con il termine *conformazione* si indica invece ogni disposizione nello spazio degli atomi della molecola, ottenuta mediante rotazioni attorno ai legami semplici. Sia la configurazione che la conformazione sono oggetto di studio della *stereochemica*.

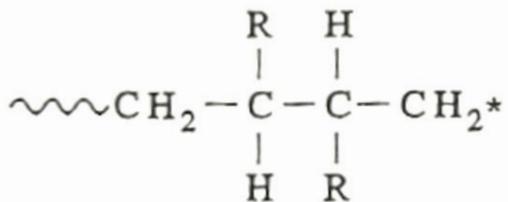
**Polimeri di composizione analoga
possono avere sequenza, struttura
e stereochemica diverse!**

Isomeria di Sequenza

This isomerism concerns so-called *head-to-tail*, *head-to-head* and *tail-to-tail* structures, which can arise during addition polymerization of olefinic monomers $\text{CH}_2=\text{CHR}$:

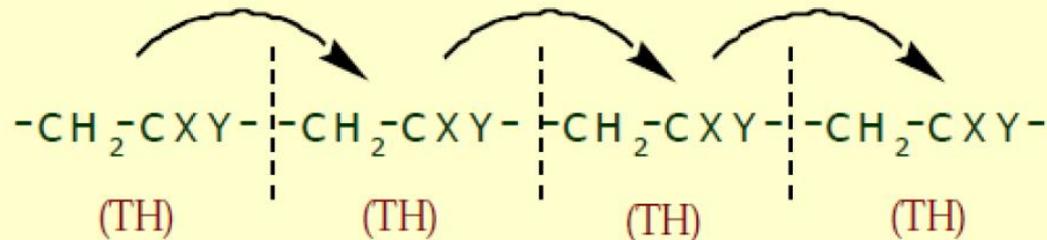


head-to-tail addition



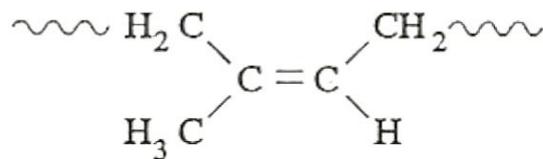
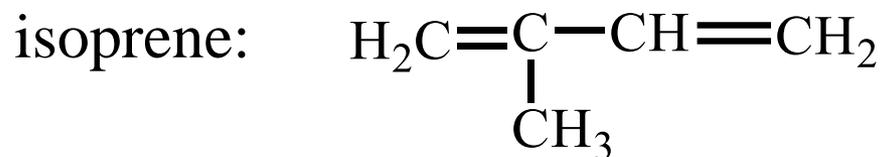
head-to-head addition

Head to Tail Head to Tail Head to Tail

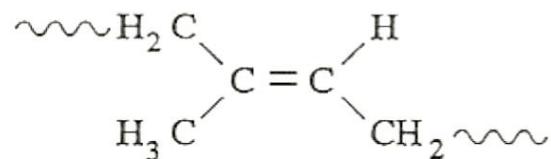


Isomeria Strutturale

Conjugated diene monomers, like butadiene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) and isoprene ($\text{H}_2\text{C}=\text{CMe}-\text{CH}=\text{CH}_2$), yield $\text{C}=\text{C}$ bonds in the main chain if the polymerization takes place by 1,4-addition. This double bond can exist in the *cis* or *trans* geometric form. The *cis* configuration will give the main chain a more strongly bent conformation, whereas the *trans* form induces a more extended conformation allowing closer packing of the chains. This leads to quite different materials:



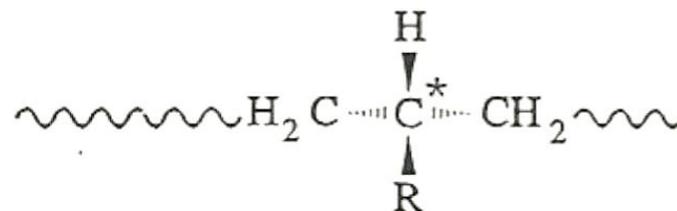
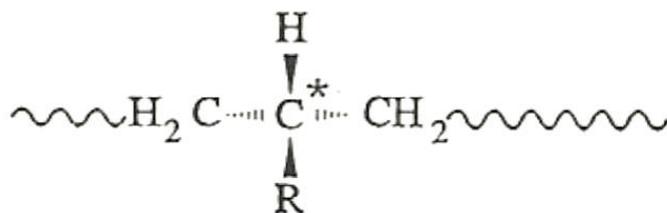
poly(*cis*-1,4-isoprene)
(natural) rubber
elastic



poly(*trans*-1,4-isoprene)
gutta-percha
stiff

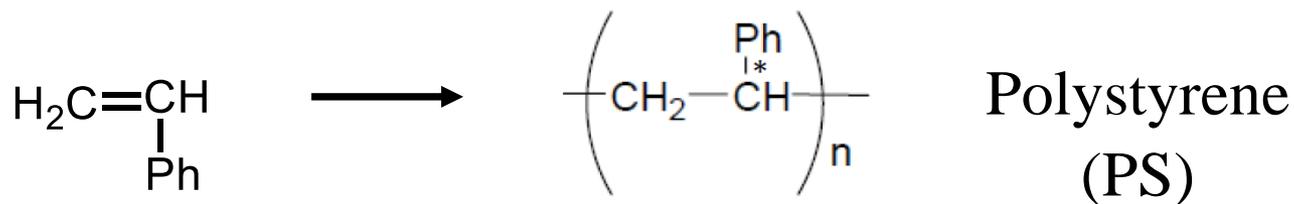
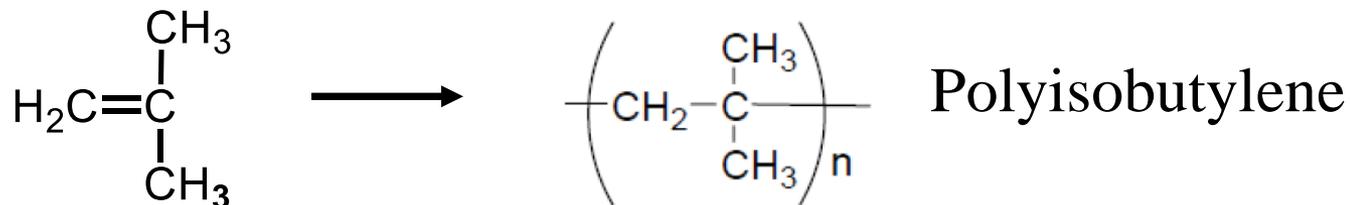
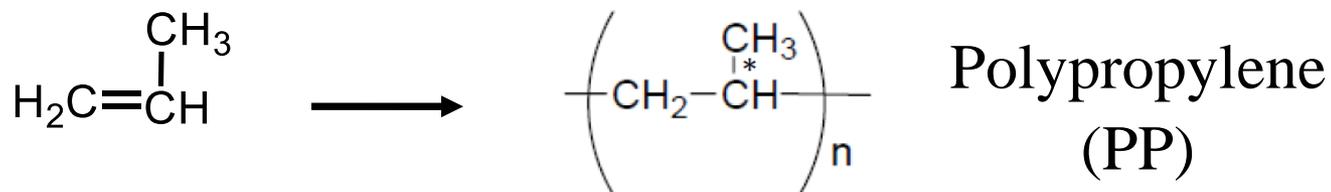
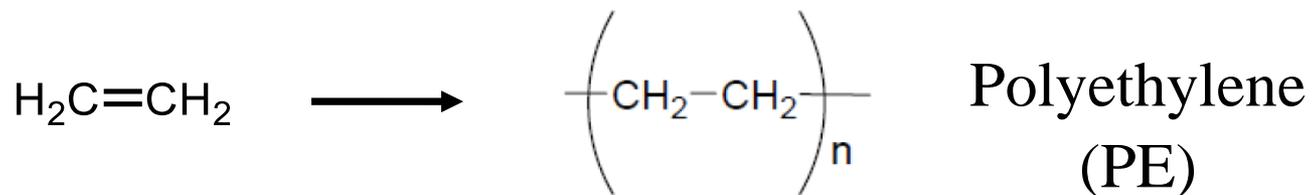
Stereoisomeria o Tatticità

When a monomer $\text{CH}_2=\text{CHR}$ is polymerized the tertiary C atoms with the substituent R can be regarded as asymmetric or chiral centres with four different substituents, because the two chain segments are generally of unequal length:



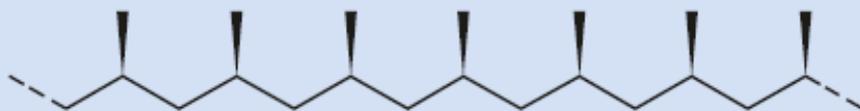
The two configurations shown cannot be superimposed without breaking of bonds. In low molar mass chemistry this would result in two antipodes with opposite optical rotation.

Stereoisomeria o Tatticità



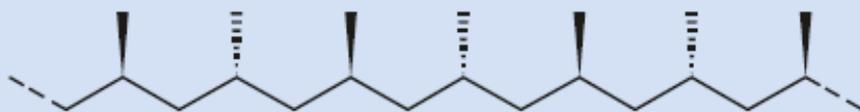


Polypropylene



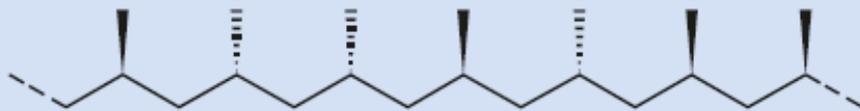
Isotactic

RRRRRRR
SSSSSSSS



Syndiotactic

RSRSRSRSRS



Atactic

RRRSRSSRSRS

isotactic chain: **RRRRRRRR** or **SSSSSSSS**
 syndiotactic chain: **RSRSKSRSS**
 atactic chain: **RSSRSRRSS**

The different configurations of the chains can be visualized by placing the main chain in the plane zigzag conformation and looking at the positions of the substituents R on either side of the plane as demonstrated in Figure 2.1 for an isotactic and a syndiotactic chain. For an atactic chain the substituents R will be randomly distributed above and below the plane.

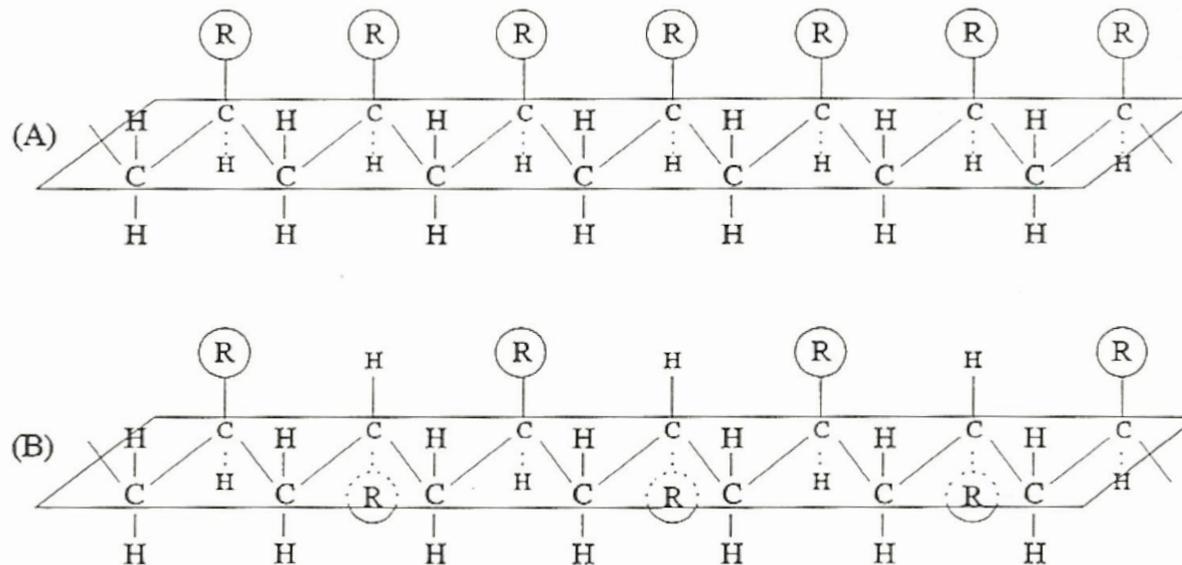


Figure 2.1 Plane zigzag conformations for an isotactic chain segment (A) and a syndiotactic chain segment (B)

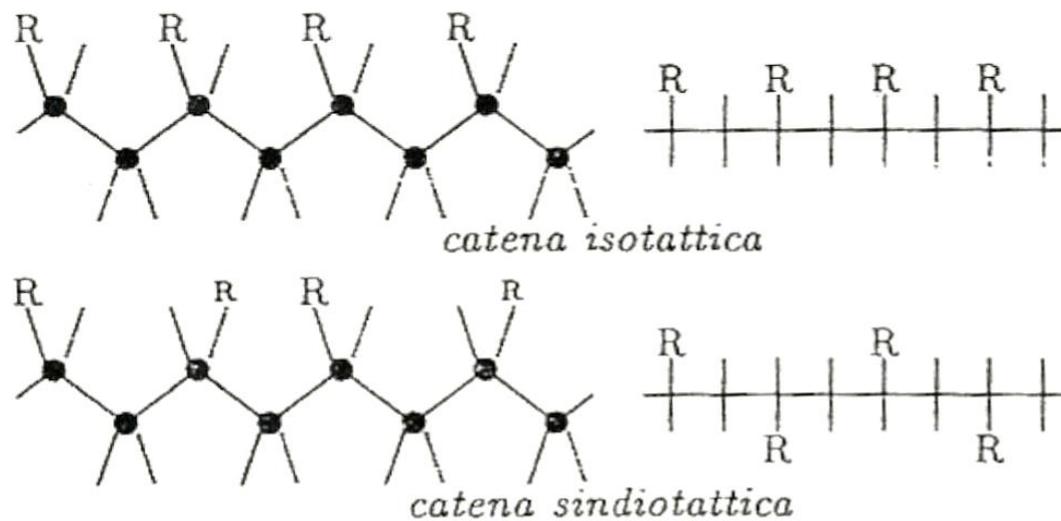
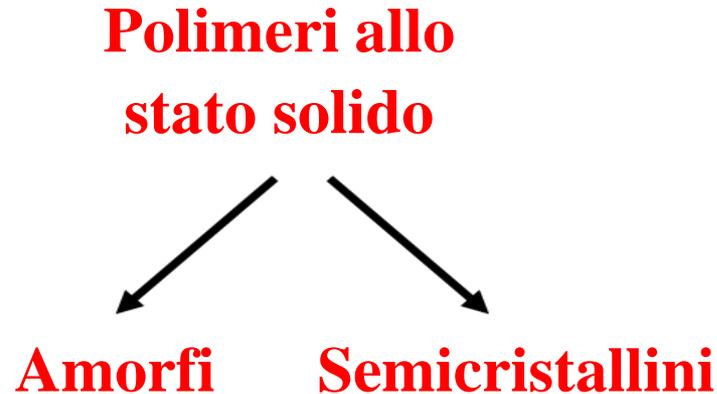


Figura 2.3. Polimeri isotattici e sindiotattici nella rappresentazione a zig-zag planare e in proiezione di Fischer modificata.

Stato Solido dei Polimeri



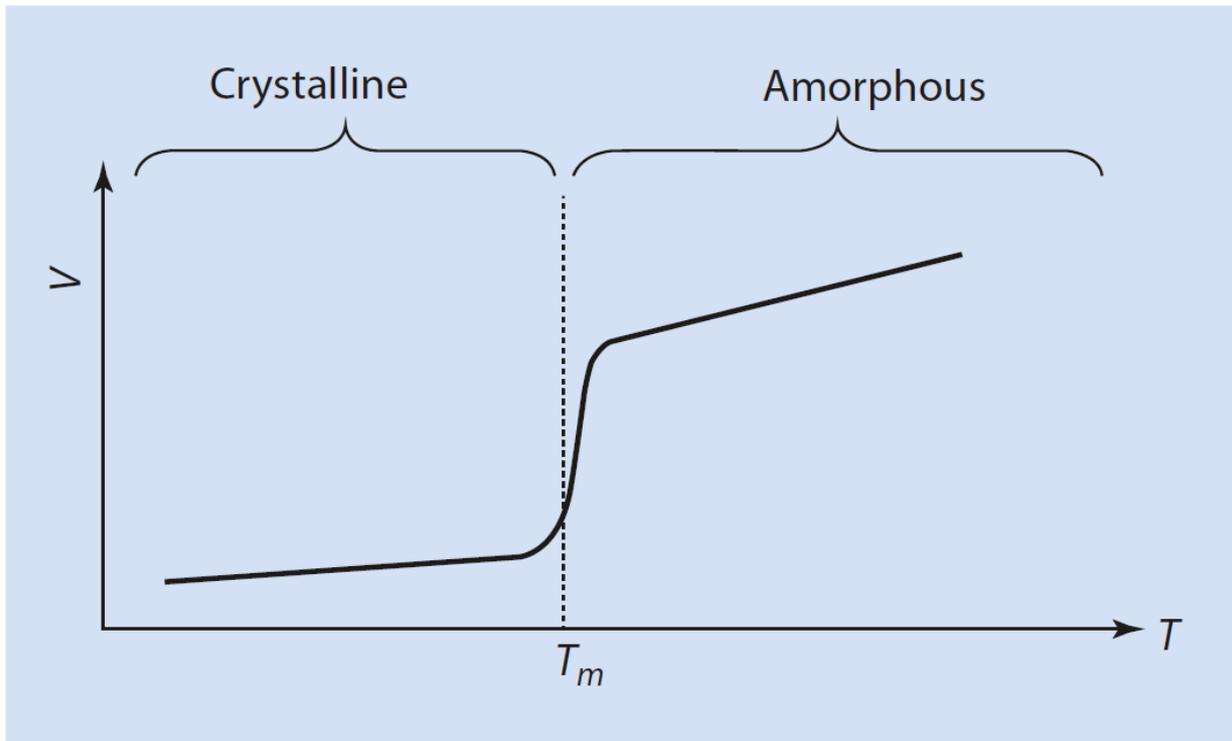
Molti polimeri non possono cristallizzare, esistono quindi in uno stato amorfo simile a quello di un vetro.

In certe circostanze possono parzialmente cristallizzare, generando materiale ove domini cristallini ed amorfi coesistono.

Solido cristallino: temperatura di fusione (T_m)

Alla temperatura di fusione si ha un improvviso riarrangiamento nel materiale, proprietà come il volume subiscono una variazione discreta.

Transizione del primo ordine, alla quale è associato un ΔH .

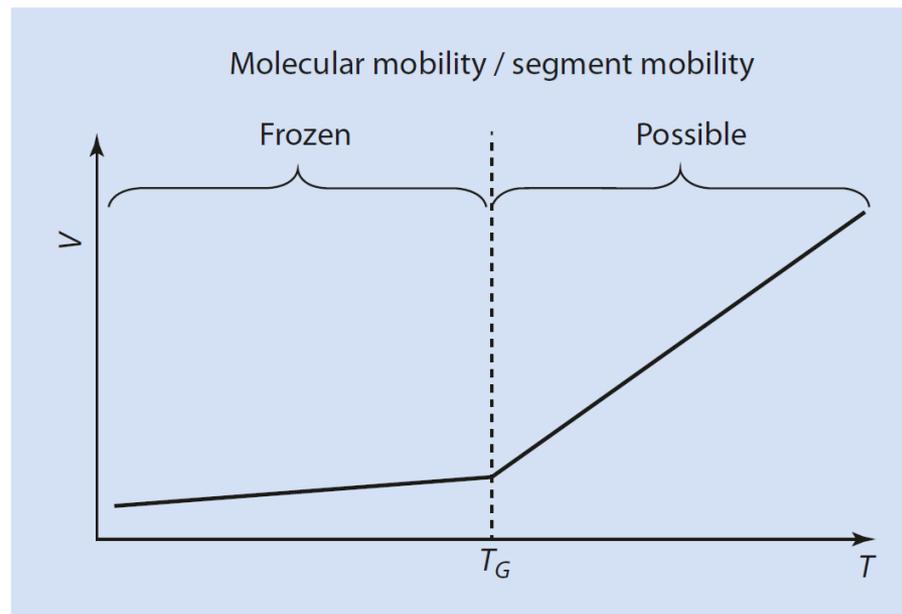


Solido amorfo: temperatura di transizione vetrosa (T_g)

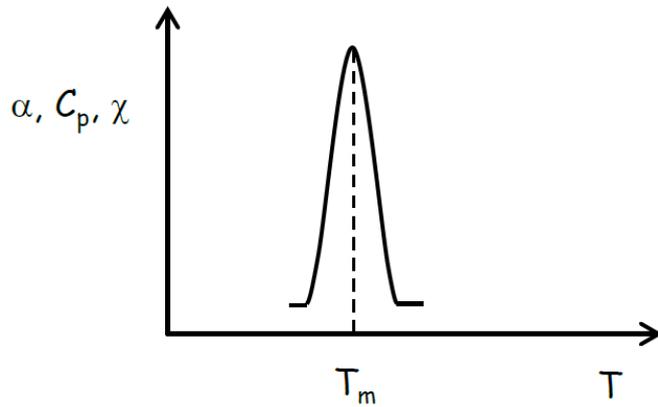
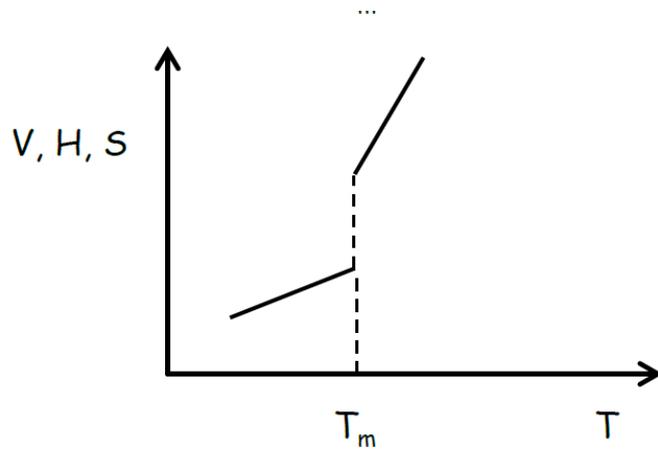
Solidi amorfi o *vetrosi*, non subiscono un riarrangiamento strutturale quando vengono riscaldati. Vi è una *transizione vetrosa*, caratterizzata da una *temperatura di transizione vetrosa* (T_g).

La struttura del materiale è sempre disordinata, al di sotto e al di sopra della T_g . Al di sopra della T_g ho semplicemente un aumento dei gradi di libertà traslazionali, aumento di *mobilità*.

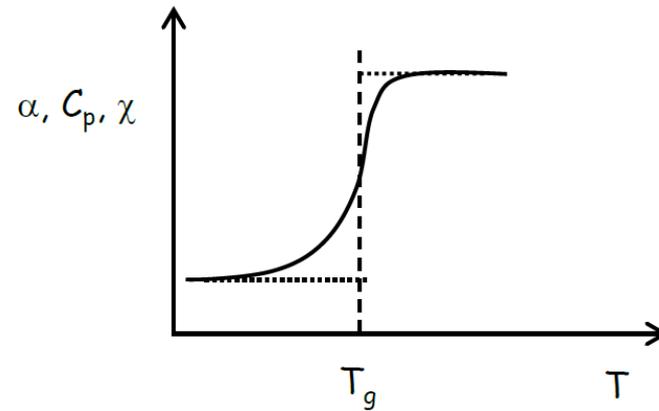
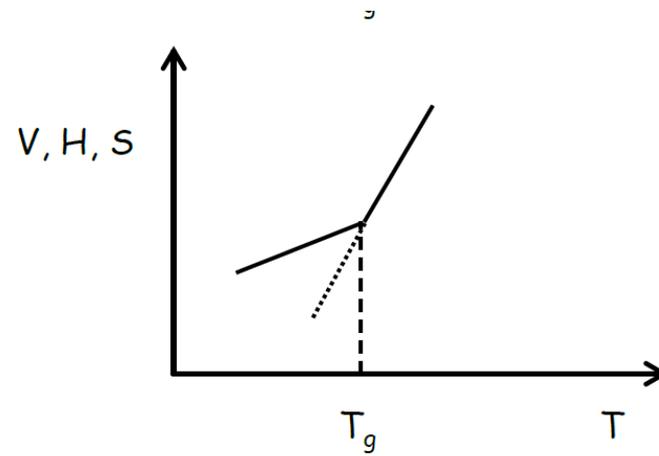
Transizione del secondo ordine, non è associata a un ΔH , in quanto non si necessita di entalpia per distruggere la struttura cristallina.



Solido cristallino



Solido amorfo



$$\left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_P$$

C_p = calore specifico

$$\left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T = -\chi V$$

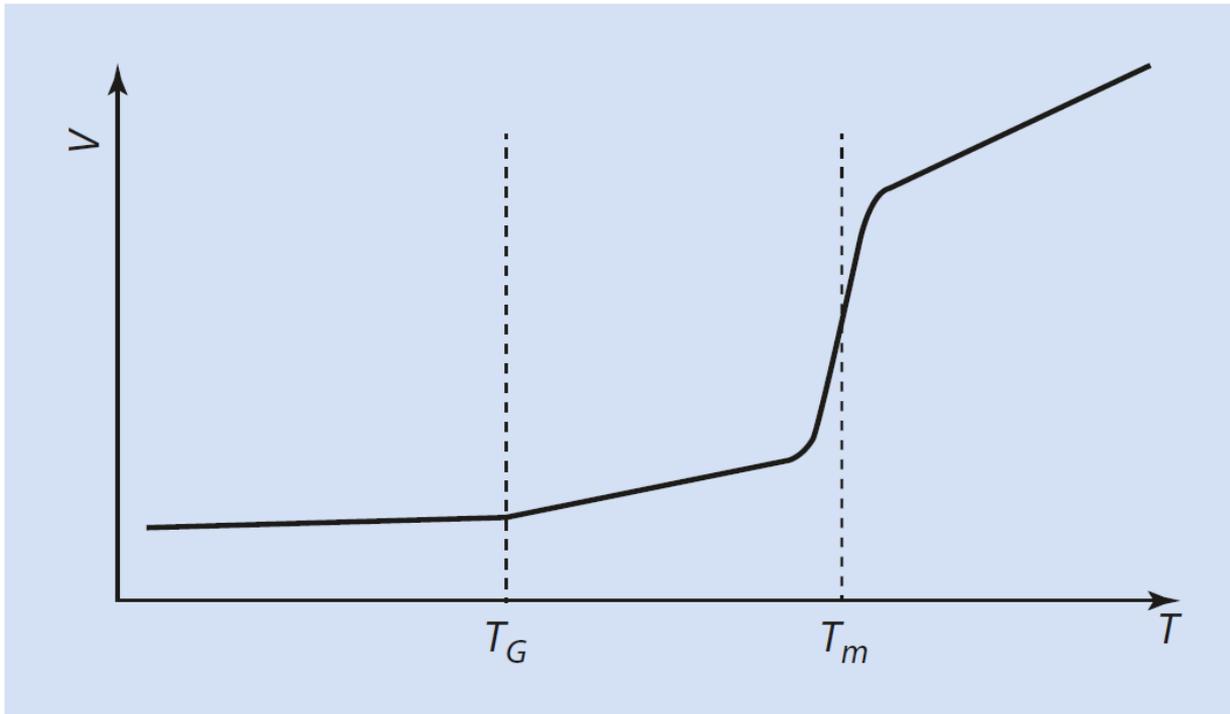
χ = compressibilità isoterma

$$\left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha V$$

α = dilatazione termica

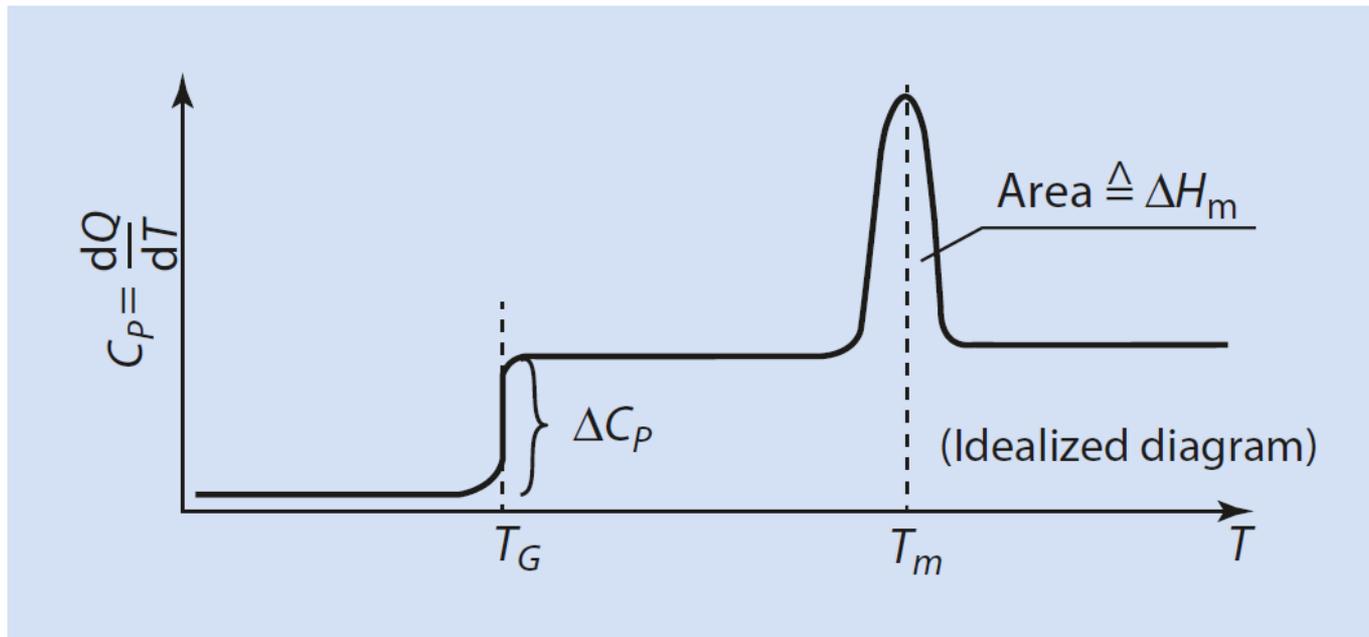
Polimeri semicristallini: T_g e T_m

Polimeri non sono mai 100% cristallini, bensì coesistono domini cristallini ed amorfi nello stesso materiale.



Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Campione scaldato a velocità costante e si misura il flusso di calore che richiesto per mantenere costante questa velocità di riscaldamento.



Polimero	T_g (°C)
Polidimetilsilossano	-127
Polietilene	-90
Polibutadiene 1,4 cis	-85
Polisobutilene	-75
Poliisoprene 1,4 cis	-70
Policloroprene 1,4 cis	-50
Polivinilidencloruro	-39
Polipropilene	-23
Polimetilacrilato	10
Polivinilacetato	30
Polietilentereftalato	80
Polivinilcloruro	80
Polivinil alcool	85
Polistirene	100
Polimetilmetacrilato	105
Poliacrilonitrile	105
Policarbonato	149
Polivinilpirrolidone	175
Poliacenaftalene	264

Polimeri semicristallini

Because crystallization involves the transition to a **highly ordered state**, the **entropy of crystallization is negative**, that is, unfavorable. This must be compensated for by a favorable, and thus **likewise negative, crystallization enthalpy**. Exothermic crystallization requires polymer chains that can interact energetically enough with one another in their crystallized state. This can happen in two different ways: either through symmetrical chains that allow a high packing density or through strong interactions between the chains. Examples of polymers with symmetrical chains are polyethylene or isotactic polypropylene. By contrast, atactic polypropylene cannot crystallize because of its asymmetrical chain. An example of a polymer with strong interactions (in this case hydrogen bonds) between its chains is the polyamide family, particularly **polyamide 6.6**.

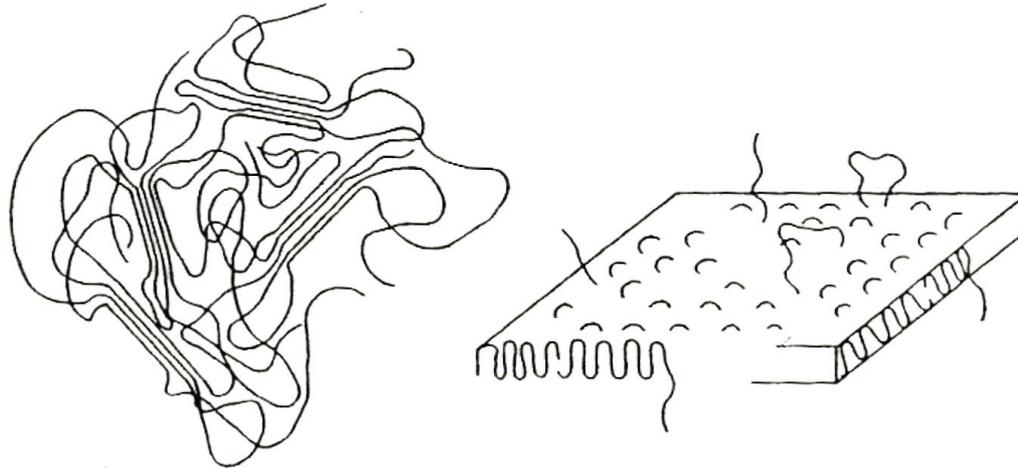
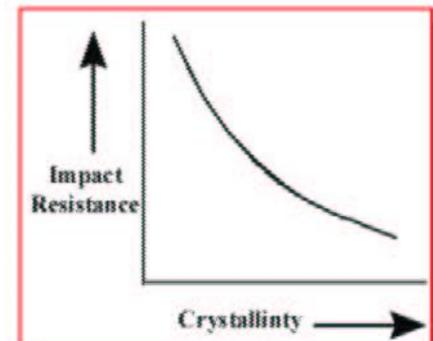
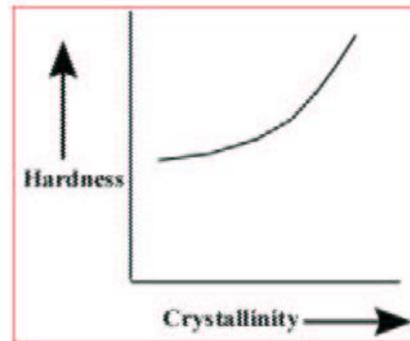
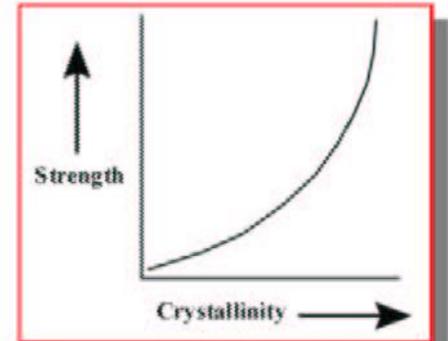
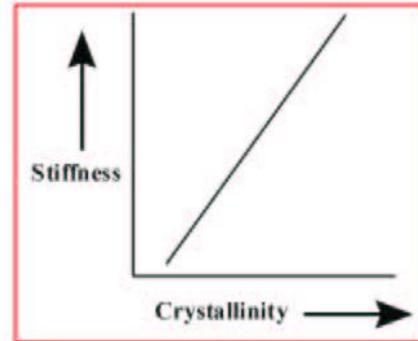


Figure 12.4 *The fringed micelle model (left) and the folded chain model (right) for the crystalline structure of polymers*

Crystallization: Its Relationship to Properties

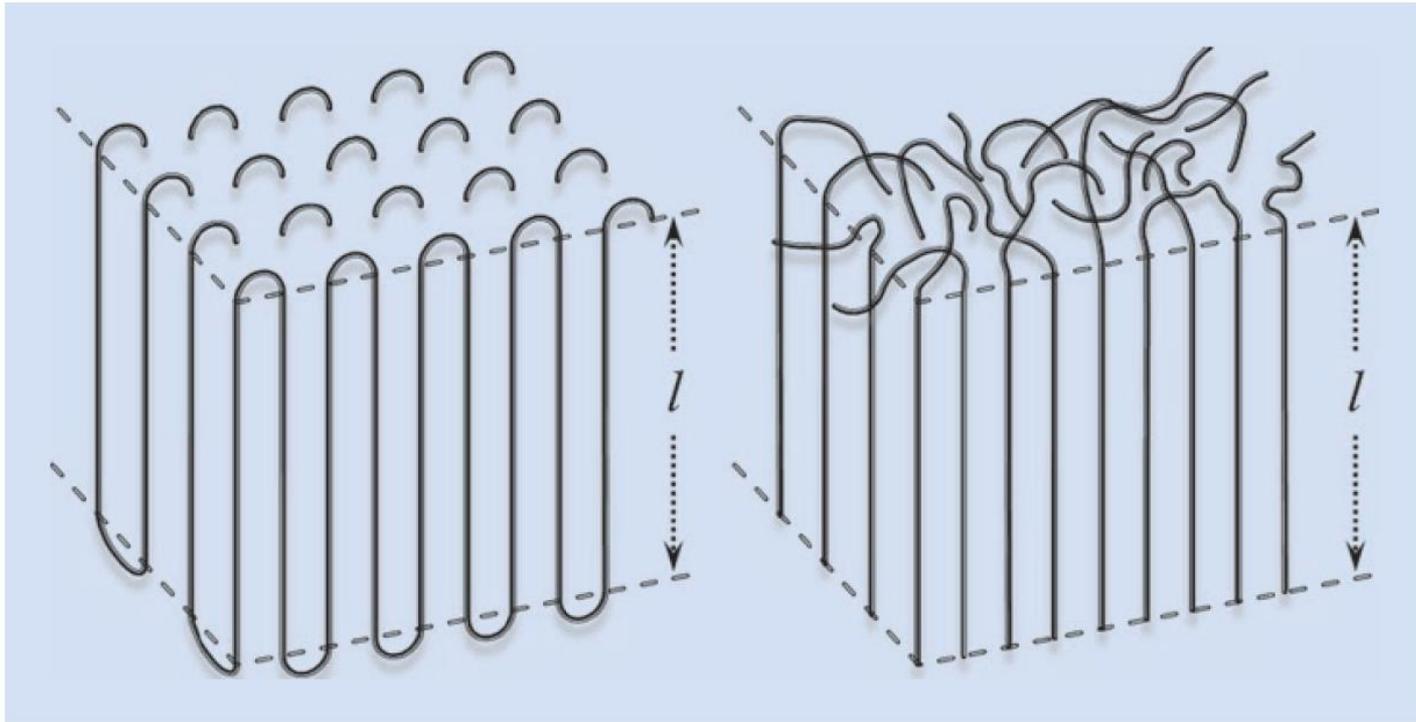
Increasing the Degree of Crystallinity Produces a Stiffer, Harder, Stronger Material. But, the Impact Resistance Decreases



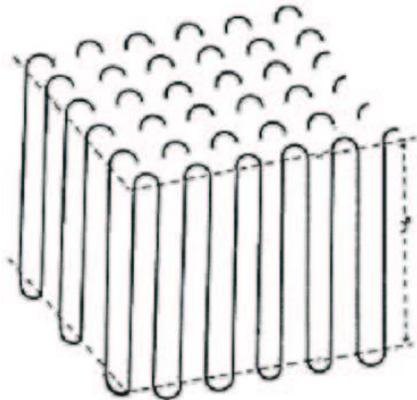
eg: Think about the differences in the physical properties of a polyethylene bucket (relatively high crystallinity) and a garbage bag (relatively low crystallinity).

Morfologia di polimeri semicristallini

Le catene polimeriche si organizzano tipicamente in LAMELLE, che hanno uno spessore non superiore ai 100 nm.



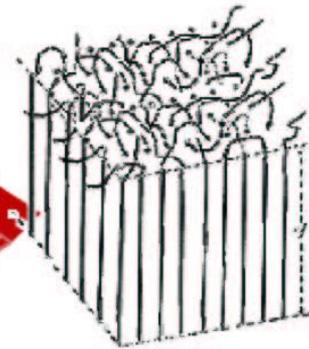
Flory Switchboard Model



**Regular Folding Chain
(Adjacent Re-entry)**



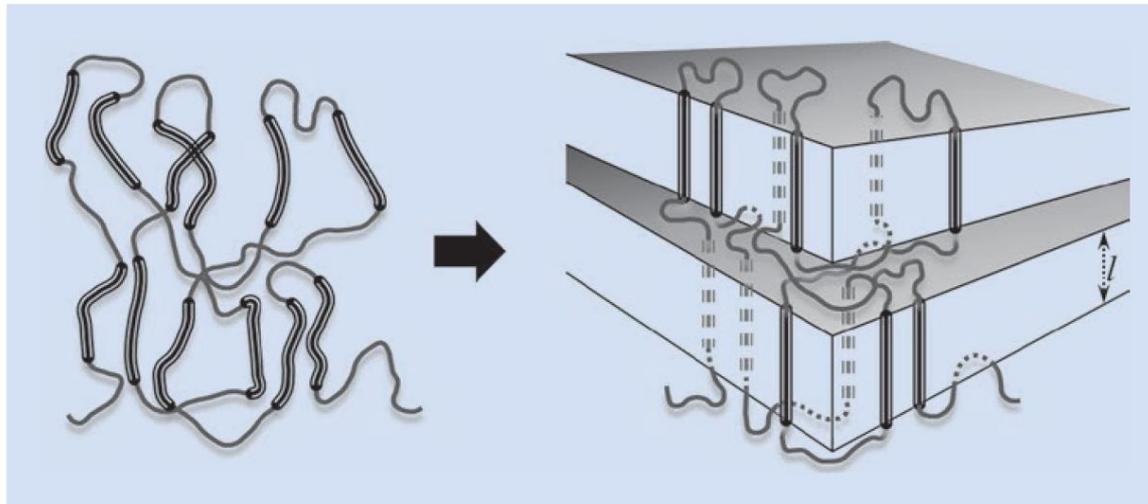
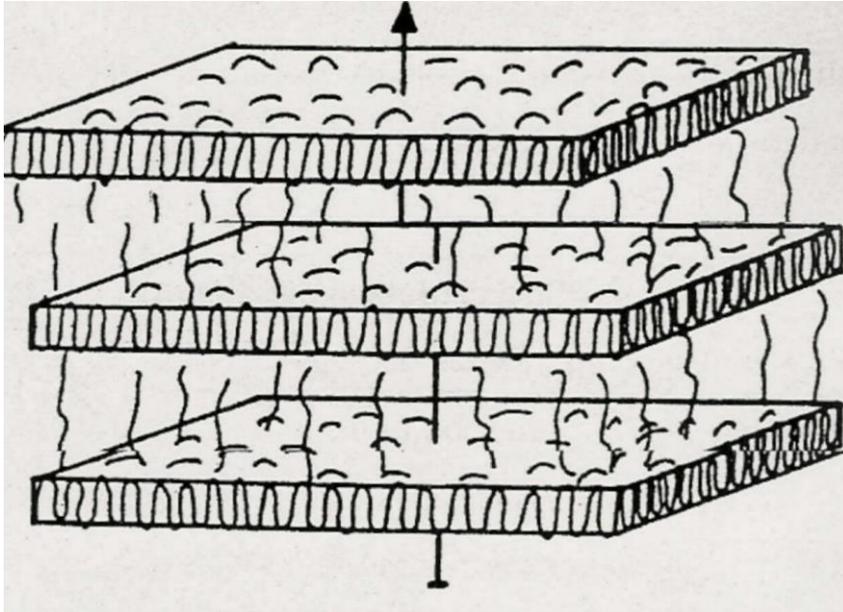
**Irregular Chain Folding
(Random Re-entry)**



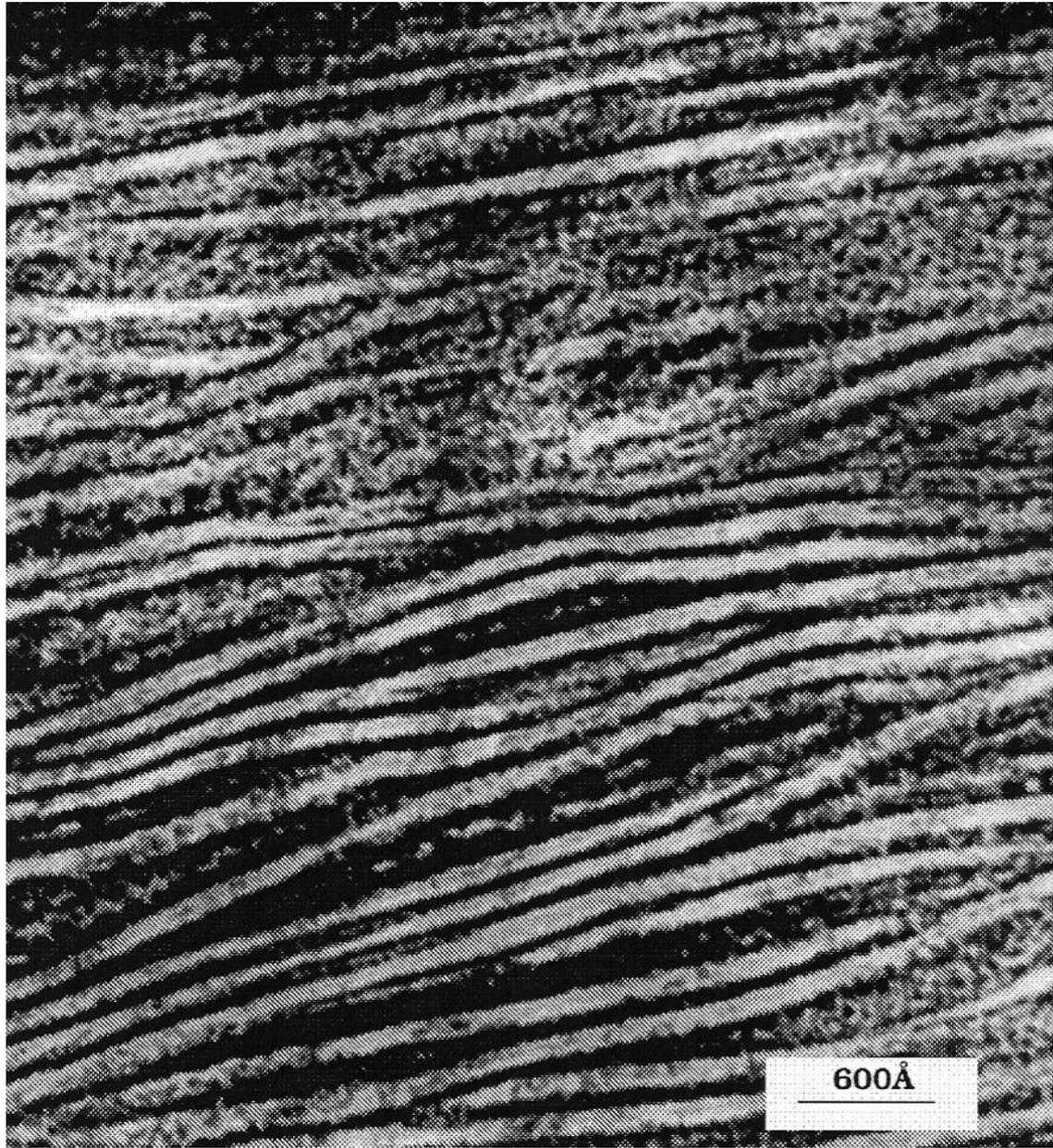
Reproduced with permission from B.E.Briley,
Introduction to Telephone Switching, Addison Wesley, 1983

Reproduced with permission from P. J. Flory,
JACS, 34, 2857 (1962)

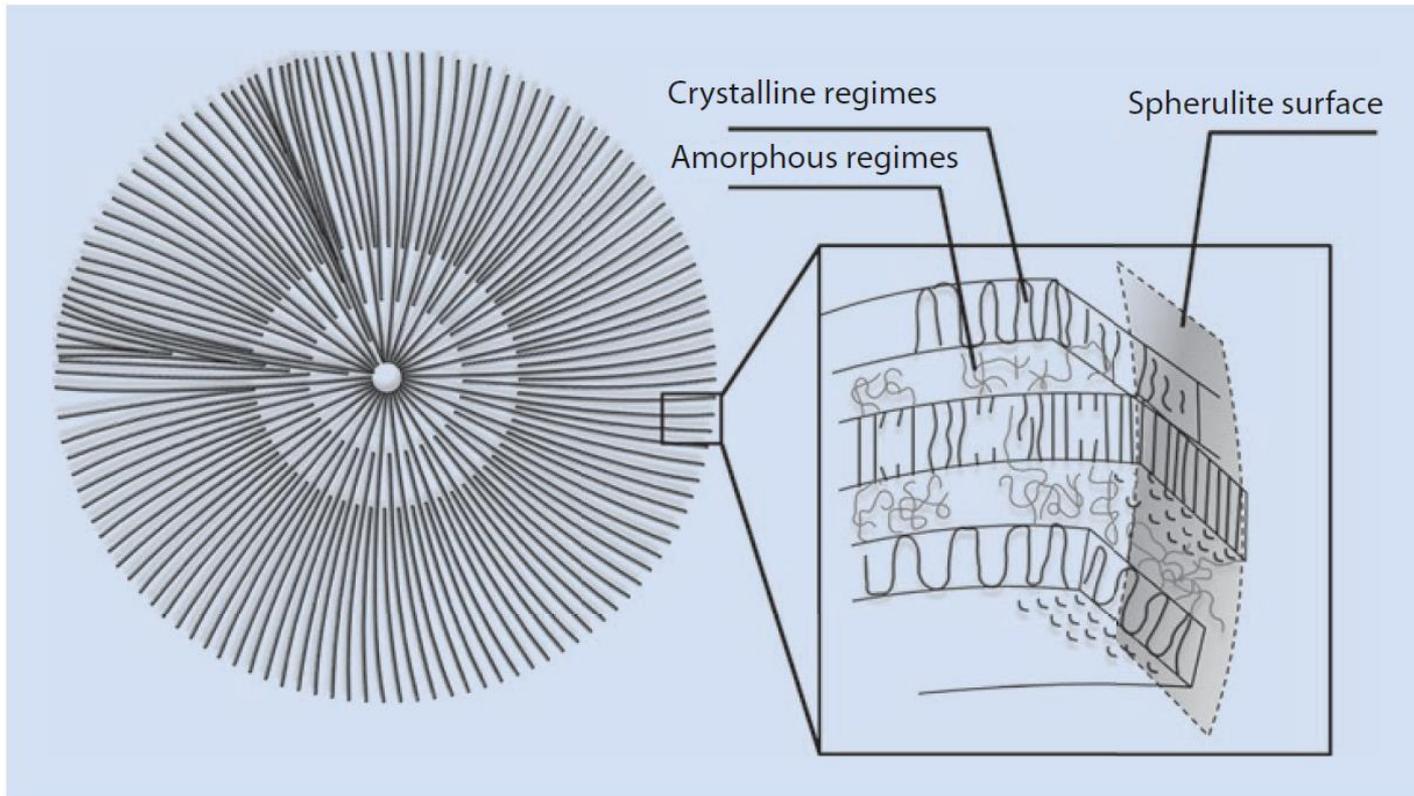
Abbiamo una alternanza di domini amorfi (che hanno le caratteristiche di un liquido sottoraffreddato) e cristallini.



Durante la cristallizzazione alcuni segmenti vengono incorporati nei domini cristallini (lamella) altri rimangono fuori, formando la fase amorfa.



Le lamelle spesso formano delle **SUPERSTRUTTURE** tridimensionali (sferiche) chiamate **SFERULITI** che possono raggiungere dimensioni di oltre 100 μm (osservabili al microscopio ottico).

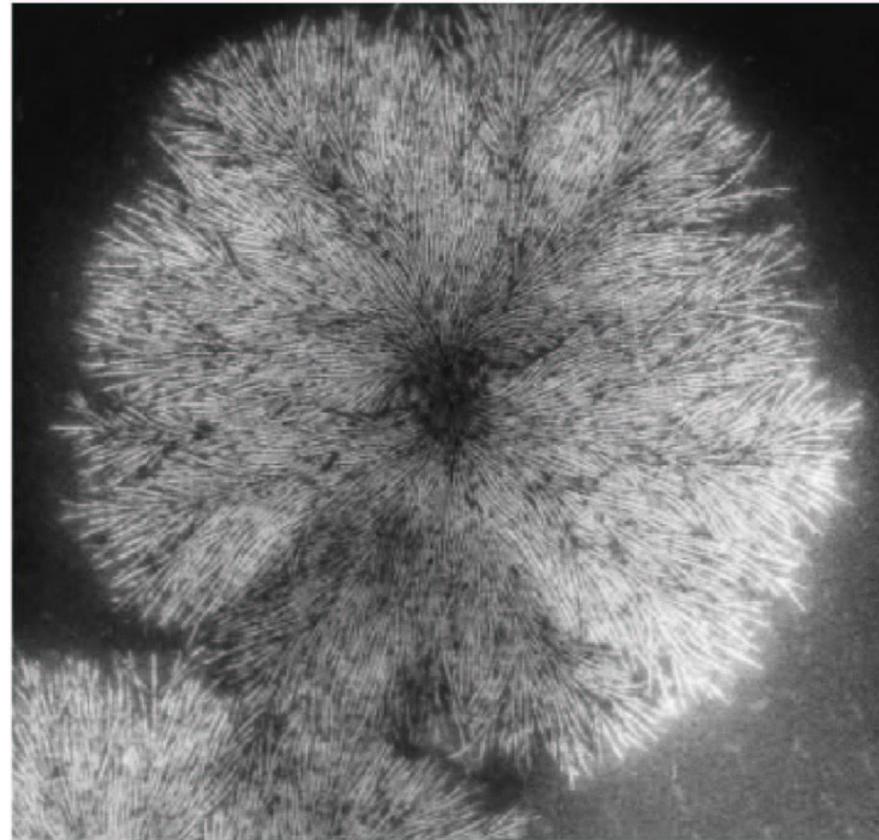
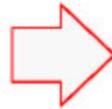


Processo di cristallizzazione ($T_g + 30^\circ\text{C}$) < T < ($T_m - 10^\circ\text{C}$)

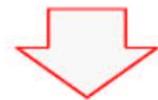
SFERULITI (*spherulites*)

grow (spherically)

start (nucleate/initiate)

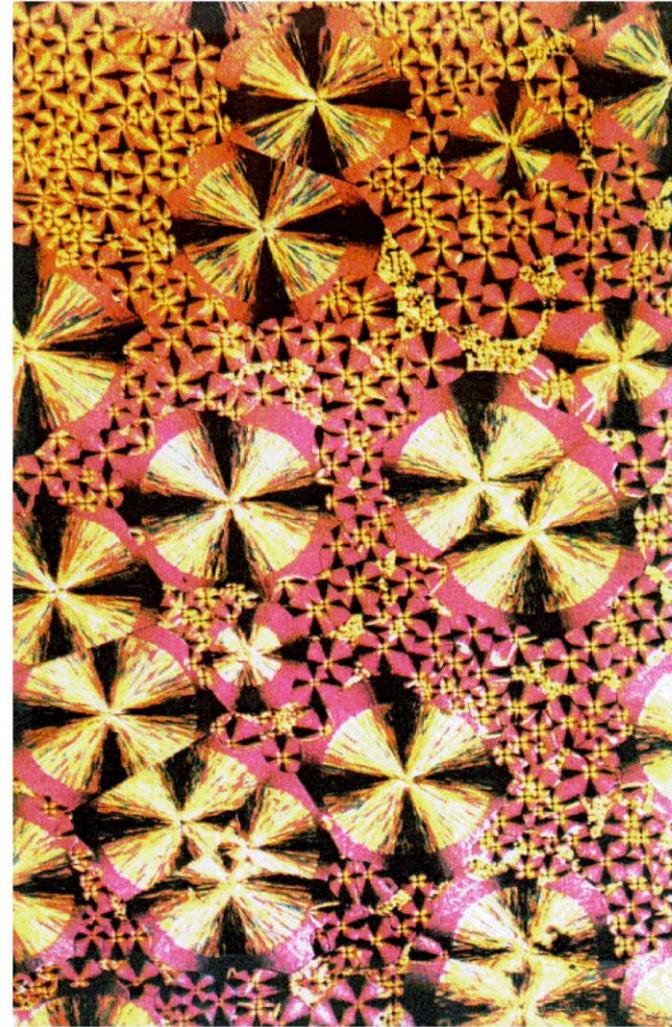
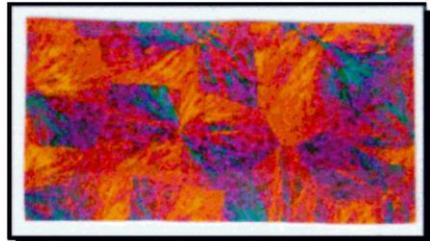
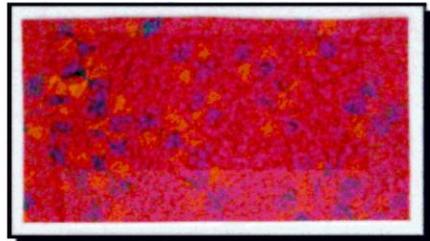
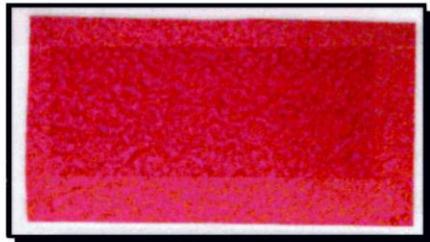


overlap (impinge)



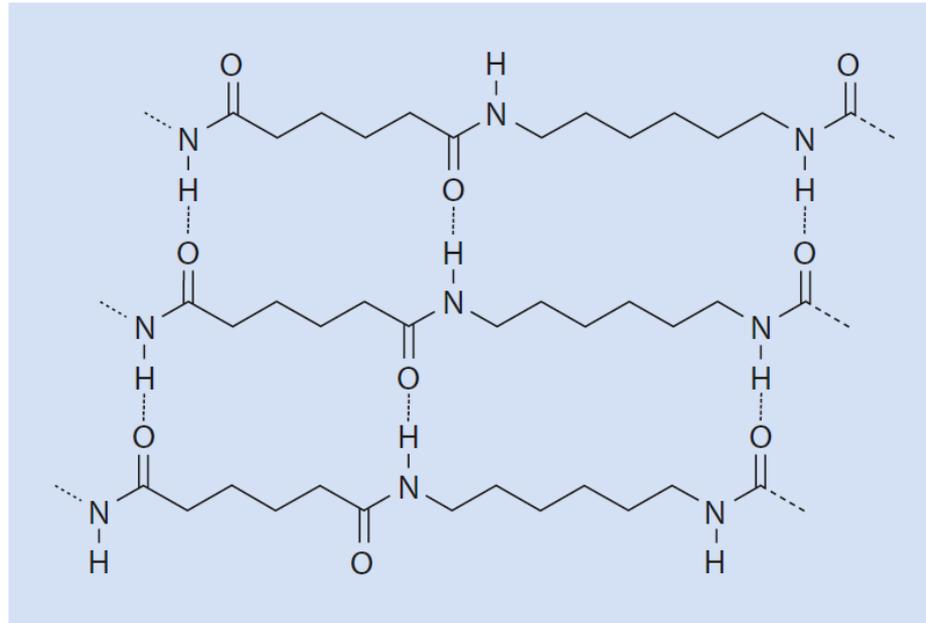
grow more
to cover all space

SPHERULITES



Fattori che influenzano il grado di cristallinità di un polimero

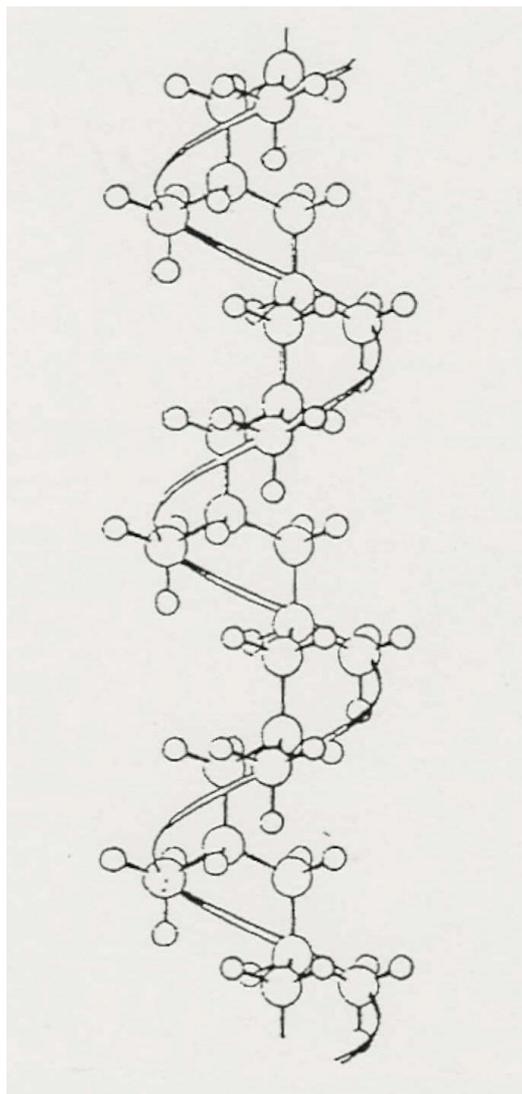
Interazioni tra le catene: Legami-H, interazioni dipole-dipole ecc.



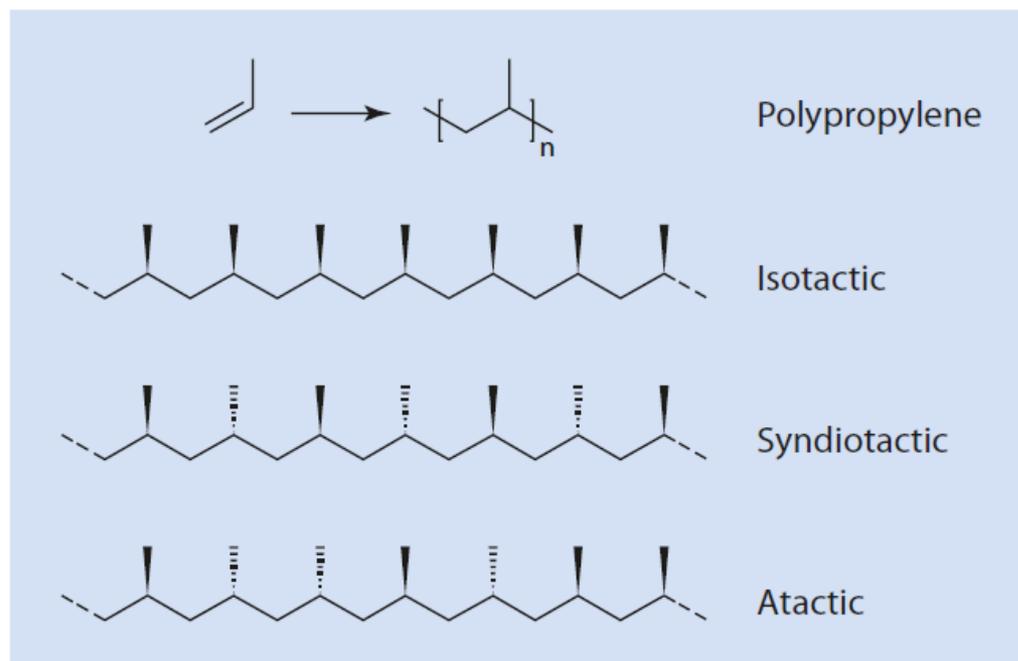
Catene di polyamide 6.6

PA6.6 puo' cristallizzare ed ha una $T_m = 270^\circ\text{C}$

Fattori che influenzano il grado di cristallinità di un polimero

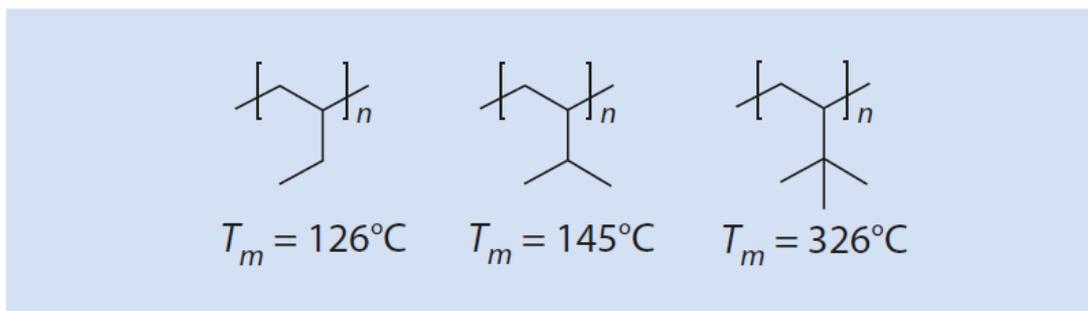


Tatticità: polimero isotattico, sindiotattico o atattico.



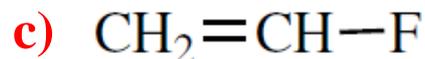
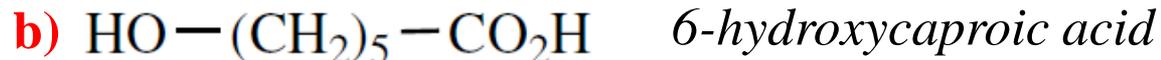
Fattori che influenzano il grado di cristallinità di un polimero

presenza di ramificazioni: compatte o flessibili

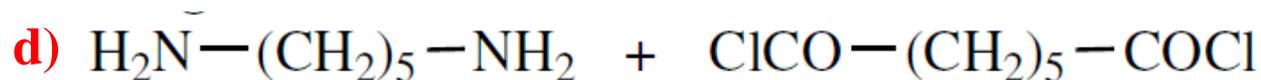


α -Polyolefin	Melting temperature T_m ($^\circ\text{C}$)
Polypropylene	170
Poly-1-butene	126
Poly-1-pentene	80

1) Descrivi attraverso opportune equazioni di reazione la reazione chimica complessiva che porta alla sintesi dei corrispettivi polimeri partendo dai seguenti monomeri:



diacyl chloride of pimelic acid



2) Indicare la struttura dell'unità ripetitiva per ognuno dei polimeri ottenuti in 1):

3) Classifica i polimeri come polimeri di addizione o condensazione. Classifica i polimeri come da polimerizzazione a catena o a stadi.

XX) Si prega di completare la seguente affermazione indicando quali delle opzioni riportate di seguito sono vere (**V**) o false (**F**).

I polimeri di origine sintetica

... possono essere completamente amorfi o parzialmente cristallini.

... sono sempre amorfi.

... sono per lo piu' cristallini.

... possono essere semicristallini.