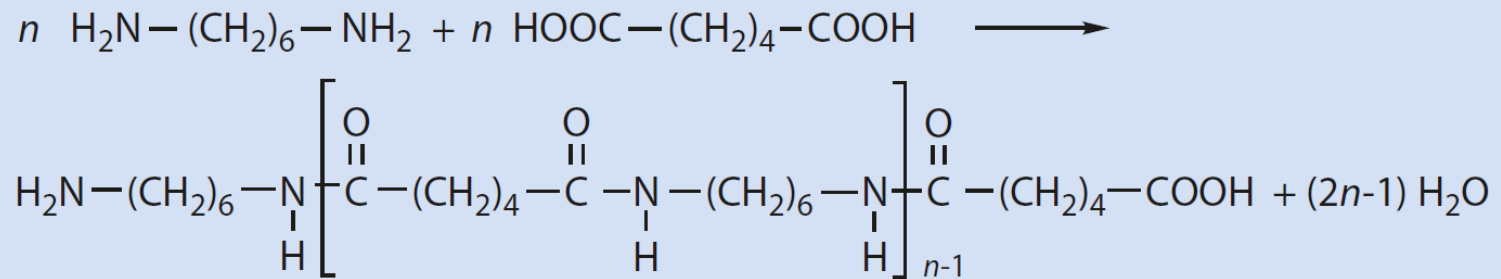


2. Polimerizzazioni a stadi

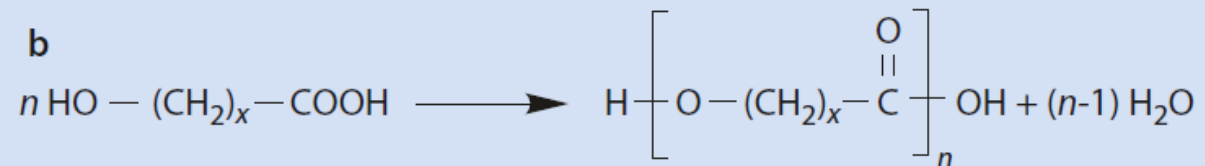
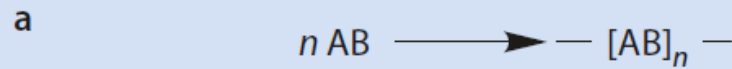
Polimerizzazioni a Stadi (step-growth polymerizations)



Typical example: Synthesis of Nylon 6.6

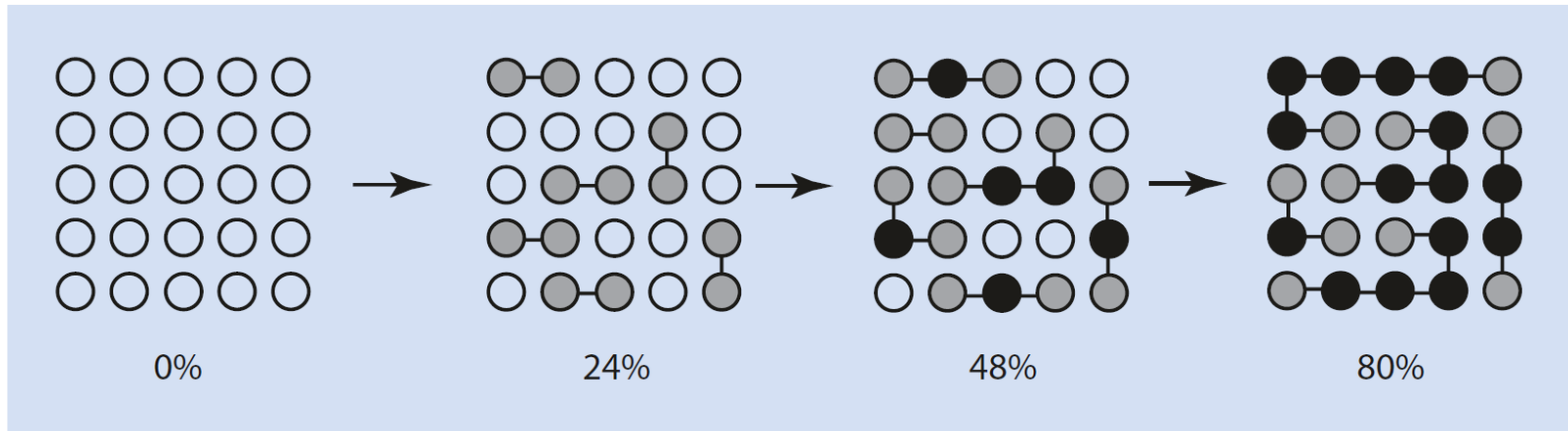
- No initiator;
- polymerization is triggered by heat (which causes de-hydration);
- each individual reaction step generates a specie that has the same reactivity of the starting monomers;
- only at high conversions high-molar mass polymers can be generated.

We can also have AB type monomers (react with themselves):



■ Fig. 8.4 Polymerization of an AB-monomer: (a) a general scheme and (b) the polymerization of a ω -hydroxyl carboxylic acid to a polyester as an example

$$p = \frac{\text{number of groups reacted}}{\text{number of groups initially}} \left. \vphantom{\frac{\text{number of groups reacted}}{\text{number of groups initially}}} \right\} \text{This can be determined easily, with spectroscopy or titration,}$$



■ **Fig. 8.3** A visualization of a polycondensation at 0%, 24%, 48%, and 80% functional group conversion. *White balls* represent monomers which have not reacted yet, *gray balls* those monomers which have reacted at one of their two active groups, and *black balls* are those molecules which have reacted at both ends

Only at very high conversions are products with a high molar mass produced.

All molecules are equally reactive and involved in the polymerization process. In particular, there are no chain-carrying reactive species with limited stability.



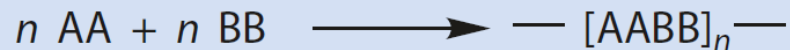
Stoichiometry is important to reach high-molar mass polymers!

A particular characteristic of the step-growth polymerization of two monomers AA and BB is the need to accurately adjust the stoichiometry of the reacting molecules if high molar masses are required. For example, if there is an excess of BB monomer, all the A-functionalities react and the oligomers are terminated with B groups, which cannot react with each other.

Durnate la trasformazione di un AB monomero o AA/BB mixture in un polimero, la massa molare di questo è calcolata come prodotto della massa dei monomeri (AB, AA, BB) per il numero di ripetizioni (o reazioni) n all'interno del polimero che si è formato.

$$M_{\text{Polymer}} = n(M_{\text{AB}})$$

$$M_{\text{Polymer}} = n(M_{\text{AA}} + M_{\text{BB}})$$



$$P_n = \frac{n_0}{n_t}$$

Grado di polimerizzazione (*degree of polymerization*)

n_0 Initial number of molecules

n_t Number of molecules at time t

$$P_n = \frac{c_0}{c_t}$$

c_0 Initial concentration of functional groups

c_t Concentration of functional groups¹ at time t

$p = \frac{\text{number of groups reacted}}{\text{number of groups initially}}$ } This can be determined easily, with spectroscopy or titration,

$$p = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = 1 - \frac{c_t}{c_0}$$

quindi: $c_t = (1 - p) \cdot c_0$



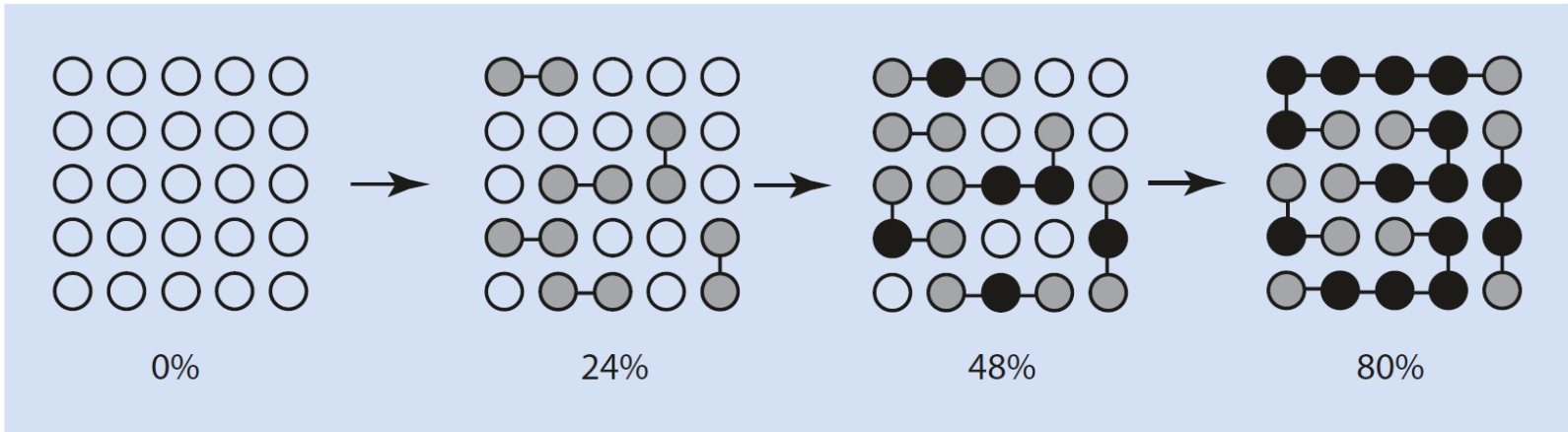
$$P_n = \frac{c_0}{c_0 (1 - p)} = \frac{1}{1 - p}$$

¹ The concentration of the functional groups is the same as that of the existing molecules; the former is experimentally easier to access.

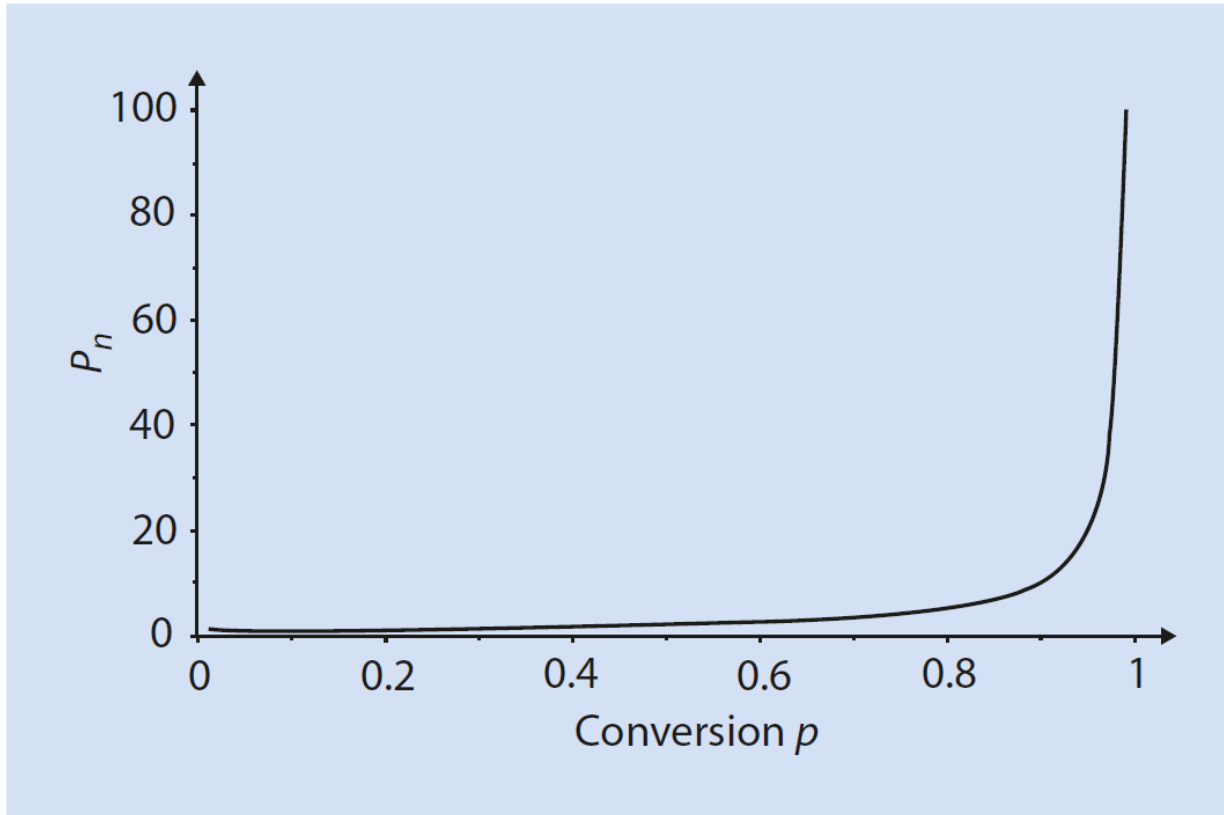
$$P_n = \frac{c_0}{c_0(1-p)} = \frac{1}{1-p}$$

Grado di polimerizzazione (*degree of polymerization*)

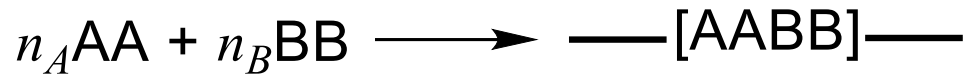
➔ Solo ad alte conversioni (p vicina a 1) possiamo raggiungere P_n molto alti!



■ **Fig. 8.3** A visualization of a polycondensation at 0%, 24%, 48%, and 80% functional group conversion. *White balls* represent monomers which have not reacted yet, *gray balls* those monomers which have reacted at one of their two active groups, and *black balls* are those molecules which have reacted at both ends



Andamento tipico per polimerizzazione a stadi/policondensazione



Se la concentrazione di gruppi reattivi non è stechiometrica, P_n ? $\frac{n_A}{n_B} = r \leq 1$

$$P_n = \frac{n_0}{n_t}$$

$r =$ **fattore non-stechiometrico** (*non-stoichiometric factor*)

$$\Rightarrow P_n = \frac{n_A + n_B}{n_{A,t} + n_{B,t}} = \frac{n_A \left(1 + \frac{1}{r}\right)}{n_{A,t} + n_{B,t}}$$

n_A	Starting number of the functional groups A
n_B	Starting number of the functional groups B
$n_{A,t}$	Number of functional groups A at time t
$n_{B,t}$	Number of functional groups B at time t

p si riferisce alla conversione dei gruppi A (sono in difetto), quindi la frazione che non ha reagito è:

$$n_{A,t} = (1 - p)n_A$$

la conversione di B è corretta per il fattore r , quindi il numero di gruppi B che non hanno reagito è:

$$n_{B,t} = (1 - rp)n_B$$


Il numero totale di funzioni che non hanno reagito al tempo t :

$$n_{A,t} + n_{B,t} = (1-p)n_A + (1-rp)n_B$$

$$\left\{ \frac{n_A}{n_B} = r \right\}$$

riarrangiata:
$$n_{A,t} + n_{B,t} = \frac{n_A}{r}(r - 2rp + 1)$$

$$\left\{ P_n = \frac{n_A \left(1 + \frac{1}{r} \right)}{n_{A,t} + n_{B,t}} \right\}$$


$$P_n = \frac{n_A \left(1 + \frac{1}{r} \right)}{\frac{n_A}{r}(r - 2rp + 1)} = \frac{\frac{n_A}{r}(r + 1)}{\frac{n_A}{r}(r - 2rp + 1)}$$

$$P_n = \frac{n_A \left(1 + \frac{1}{r}\right)}{\frac{n_A}{r} (r - 2rp + 1)} = \frac{\frac{n_A}{r} (r + 1)}{\frac{n_A}{r} (r - 2rp + 1)}$$

o *Equazione di Carothers*

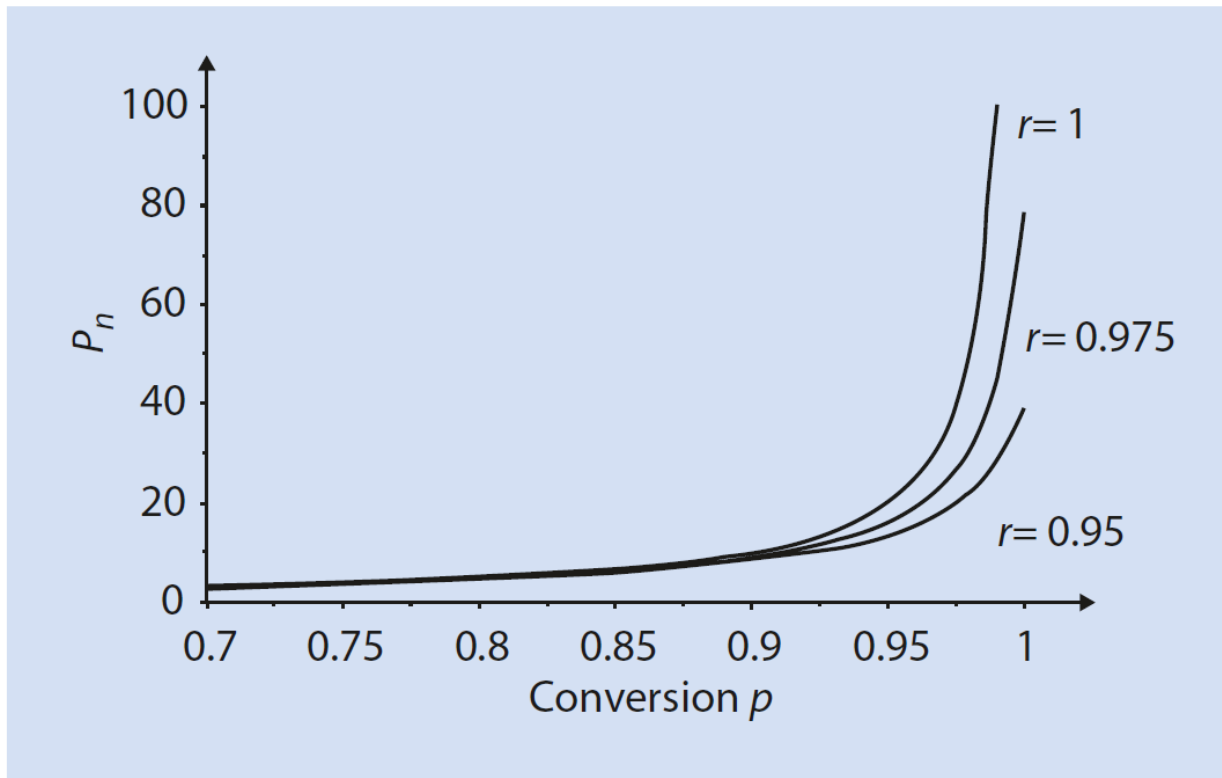
$$P_n = \frac{r + 1}{r - 2rp + 1}$$

...con $r = 1$ $\Rightarrow P_n = \frac{2}{2 - 2p} = \frac{1}{1 - p}$

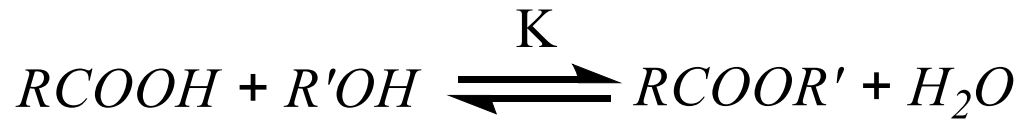
...con conversione quantitativa dei gruppi
in difetto ($p = 1, r < 1$)

$$P_n = \frac{r + 1}{r - 2r + 1} = \frac{1 + r}{1 - r}$$

- P_n si può controllare attraverso p , oppure agendo su r .
- Molto spesso per limitare P_n si aggiunge una certa quantità di monomeri monofunzionali.
- Se AA è in difetto, i polimeri ottenuti termineranno necessariamente con B.



Reazioni di esterificazione sono tipici equilibri organici:



$$K = \frac{[RCOOR'][H_2O]}{[RCOOH][R'OH]}$$

Come dipende p da K ?

$$\left\{ p = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = 1 - \frac{c_t}{c_0} \right\}$$

$$\rightarrow p = \frac{[RCOOR']}{[RCOOH]_0} = \frac{[H_2O]}{[RCOOH]_0} \quad ; \quad (1-p) = \frac{[RCOOH]}{[RCOOH]_0} = \frac{[R'OH]}{[RCOOH]_0}$$

$$\rightarrow K = \frac{p[RCOOH]_0 \cdot p[RCOOH]_0}{(1-p)[RCOOH]_0 \cdot (1-p)[RCOOH]_0} = \frac{p^2}{(1-p)^2}$$

$$K = \frac{p[RCOOH]_0 \cdot p[RCOOH]_0}{(1-p)[RCOOH]_0 \cdot (1-p)[RCOOH]_0} = \frac{p^2}{(1-p)^2}$$



$$p = \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$$



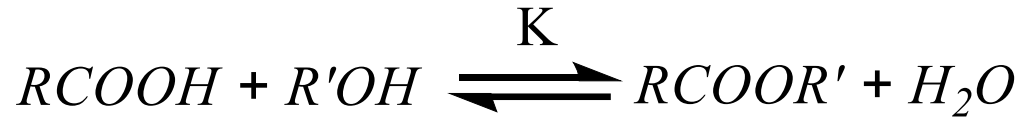
$$P_n = \frac{1}{1-p} = \frac{1}{1 - \frac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}}$$

K costante, anche a conversioni alte ho basso grado di polimerizzazione...

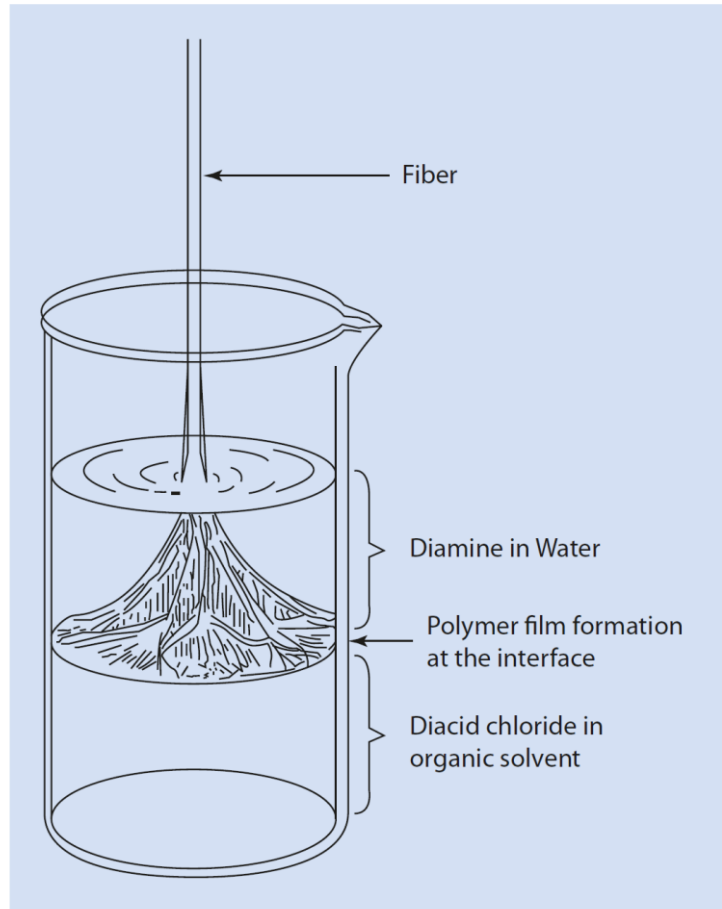
As an example, for $K=5$ one can calculate $p=0.69$ and $P_n=3$.

Higher degrees of polymerization (at a constant K) can only be reached by shifting the equilibrium to the products side. The system adjusts, creating new products (reactants are consumed) to establish equilibrium. As a result, higher conversions and higher degrees of polymerization can be reached in accordance with the Carothers equation

Data una K , per raggiungere gradi di polimerizzazione alti è necessario rimuovere il meglio possibile l'acqua che si forma (o rimuovere il polimero)!



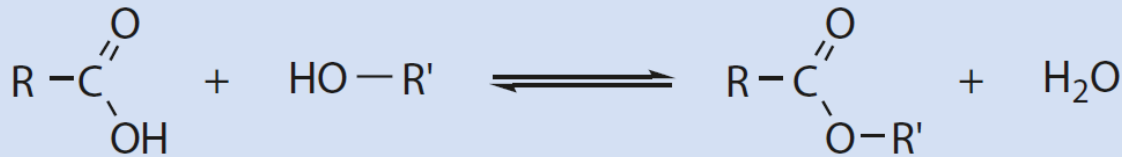
Nel caso della sintesi di poliammidi:



Condensazione interfaciale di un *cloruro di-acilico* (fase organica) con una *di-ammina* (fase acquosa) per produrre poliammide

E' importante considerare **la cinetica** delle polimerizzazioni a stadi!

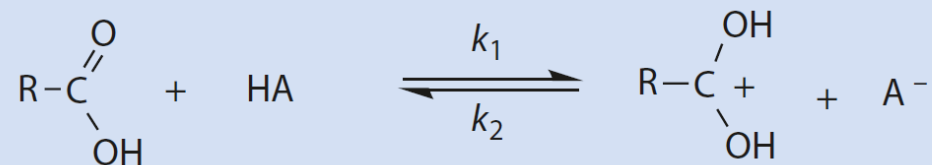
consideriamo la generica sintesi di poliesteri



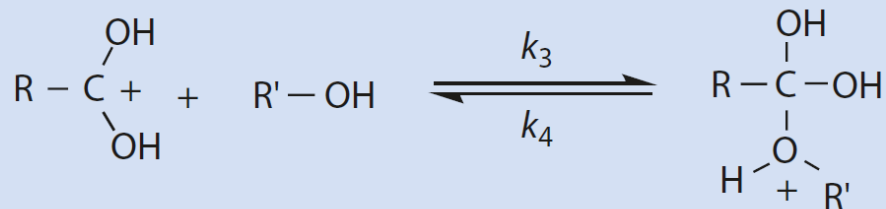
*processo generico di
formazione di un estere*

Meccanismo di formazione di un estere catalizzata da acidi partendo da un acido carbossilico e un alcol:

a Protonation of the COOH-group

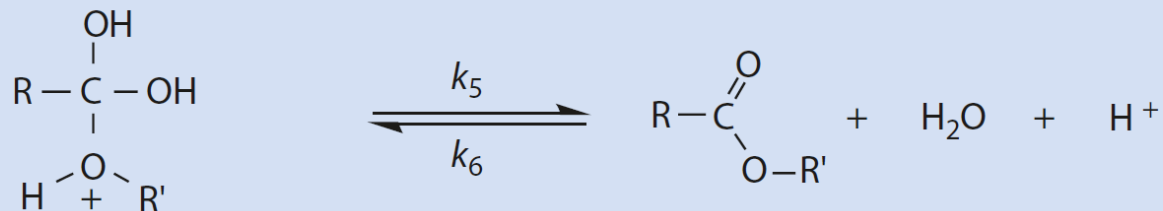


b Addition of alcohol

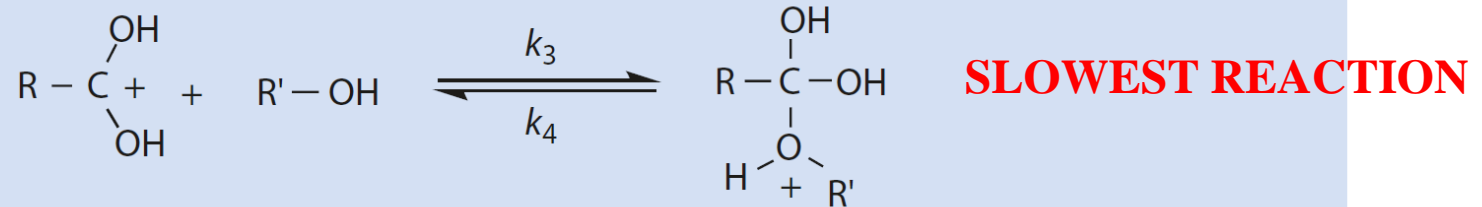


SLOWEST REACTION
*Determina la velocità di
tutta la reazione di
esterificazione*

c Water elimination



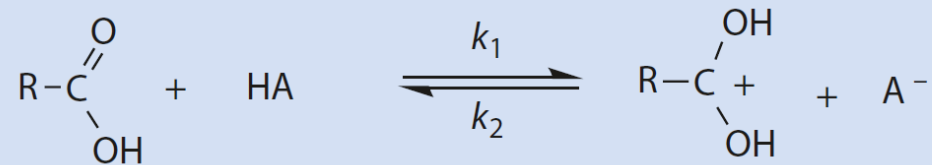
b Addition of alcohol



$$v_{br} = -\frac{d[\text{R}'\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{RCOOH}]}{dt} = k_3 [\text{RC}^+(\text{OH})_2][\text{R}'\text{OH}]$$

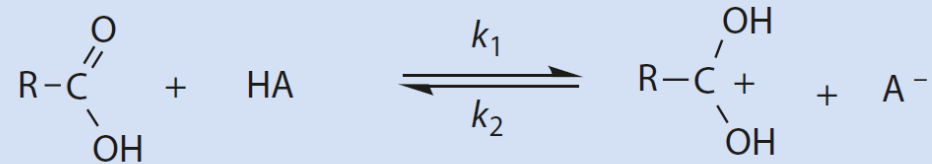
In aggiunta vale che:

a Protonation of the COOH-group



$$k_1 \cdot [\text{RCOOH}][\text{HA}] = k_2 \cdot [\text{RC}^+(\text{OH})_2][\text{A}^-]$$

a Protonation of the COOH-group



$$k_1 \cdot [\text{RCOOH}][\text{HA}] = k_2 \cdot [\text{RC}^+(\text{OH})_2][\text{A}^-]$$

Si puo' riarrangiare in:

$$[\text{RC}^+(\text{OH})_2] = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[\text{RCOOH}][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}}$$

dissociazione dell'acido

$$\Rightarrow [\text{RC}^+(\text{OH})_2] = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[\text{RCOOH}][\text{H}^+]}{K_{\text{HA}}}$$

Ricordiamo che:

$$v_{br} = -\frac{d[R'OH]}{dt} = -\frac{d[RCOOH]}{dt} = k_3 [RC^+(OH)_2][R'OH]$$

e che:

$$[RC^+(OH)_2] = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[RCOOH][H^+]}{K_{HA}}$$

combinando le due:

$$-\frac{d[RCOOH]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot \frac{[RCOOH][R'OH][H^+]}{K_{HA}}$$

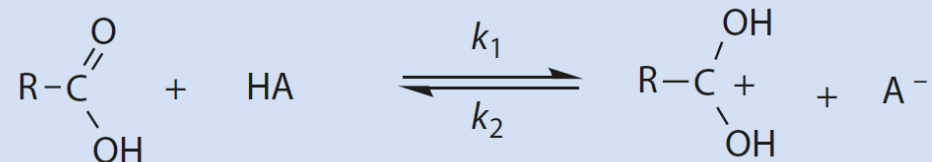
$$-\frac{d[RCOOH]}{dt} = k' [RCOOH][R'OH][H^+]$$

$$\text{dove: } k' = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot K_{HA}}$$

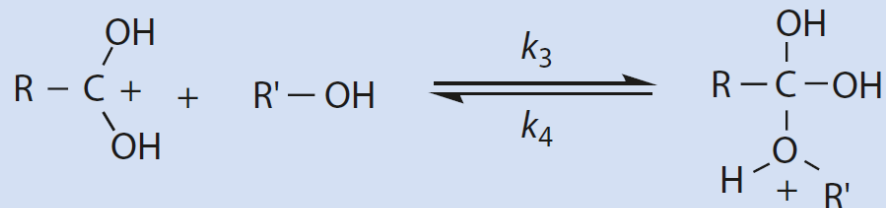
Quindi la velocità di esterificazione dipende linearmente dalla conc. di acido carbossilico, alcol e protoni.

Esterificazione puo' essere autocatalizzata o catalizzata esternamente

a Protonation of the COOH-group



b Addition of alcohol



Nel caso di autocatalisi è l'acido carbossilico stesso ad agire da catalizzatore:

$$[H^+] = [RCOOH] = [Kat]$$

Se ho reagenti equimolari:

$$[RCOOH] = [R'OH]$$

Se ci ricordiamo:

$$-\frac{d[RCOOH]}{dt} = k'[RCOOH][R'OH][H^+]$$

quindi:

$$-\frac{d[RCOOH]}{dt} = k'[RCOOH]^3$$

Possiamo

semplificare:

$$[RCOOH] = c$$



$$-\frac{dc}{dt} = k'c^3$$

Separiamo le
variabili e
integriamo:

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c^3} = -k' \int_0^t dt$$

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{c^2} \right) \right]_{c_0}^{c_t} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{c_t^2} - \frac{1}{c_0^2} \right) = -k't + k' \cdot 0$$


$$\frac{1}{c_t^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k't$$

Conversione p :

$$p = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = 1 - \frac{c_t}{c_0}$$

$$c_t = (1 - p) \cdot c_0$$

Se sostituiamo in: $\frac{1}{c_t^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k't$


$$\frac{1}{(1-p)^2 \cdot c_0^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k't$$

$$\frac{1}{c_0^2} \cdot \left(\left(\frac{1}{1-p} \right)^2 - 1 \right) = 2k't$$

$$\left(\frac{1}{1-p} \right)^2 = 2k't \cdot c_0^2 + 1$$

Ricordando *Equazione di Carothers* per $r = 1$

$$P_n = \frac{1}{1-p}$$



$$P_n = \sqrt{2k't \cdot c_0^2 + 1}$$

In prima approssimazione nel caso di autocatalisi il *grado di polimerizzazione medio*: $P_n \propto \sqrt{t}$

Nel caso di *catalisi esterna*

Se ci ricordiamo:

$$-\frac{d[RCOOH]}{dt} = k'[RCOOH][R'OH][H^+]$$

➔
$$-\frac{d[RCOOH]}{dt} = k'[RCOOH][R'OH][Kat]$$

Questa la includiamo
nella costante:

$$k'[Kat] = k''$$

Assumendo che la conc. di acido è costante la reazione del *terzo ordine autocatalizzata* diventa del *secondo ordine* nel caso di *catalisi esterna*

➔
$$-\frac{dc}{dt} = k''c^2$$

Separiamo le variabili
e integriamo:

$$-\frac{dc}{c^2} = k'' dt$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c^2} = k'' \int_0^t dt$$

$$-\left[-\frac{1}{c}\right]_{c_0}^{c_t} = [k'' t]_0^t$$

$$+\left(\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0}\right) = k'' (t - 0)$$

Conversione p :

$$p = \frac{c_0 - c_t}{c_0} = 1 - \frac{c_t}{c_0}$$

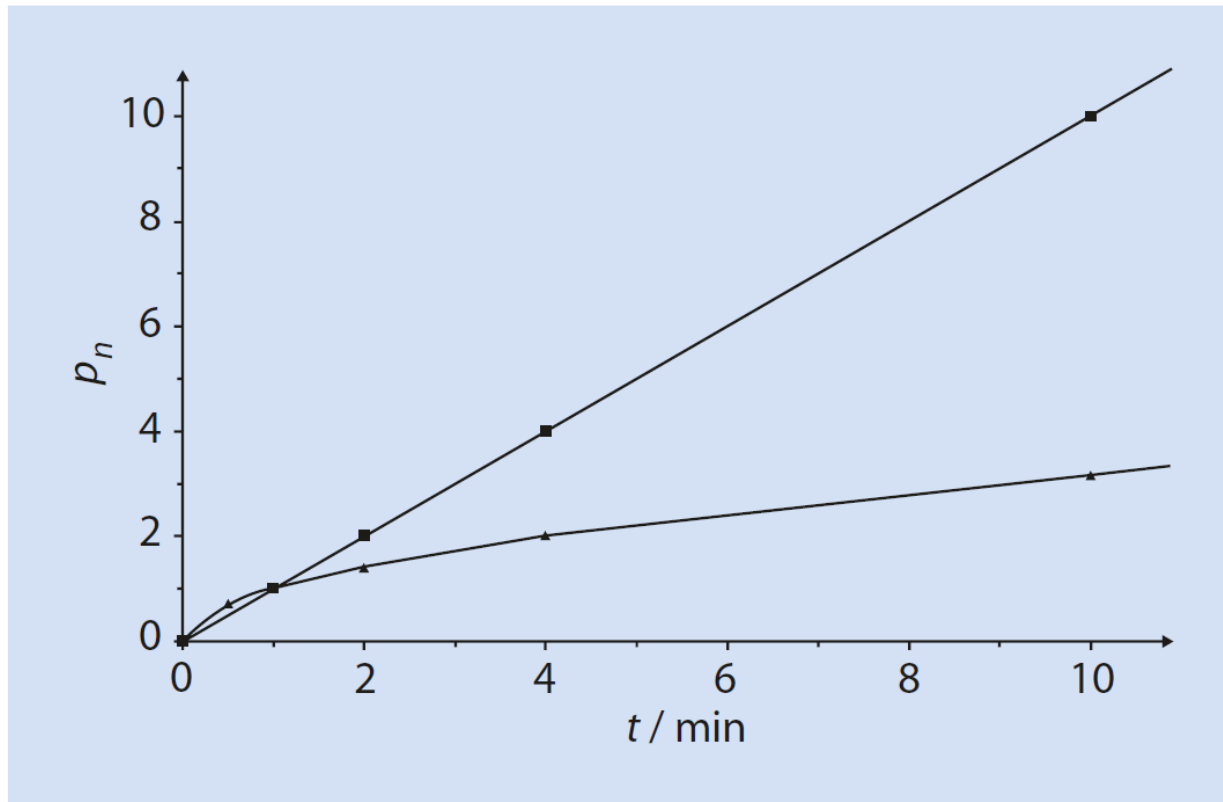
$$c_t = (1 - p) \cdot c_0$$

$$\frac{1}{(1-p) \cdot c_0} - \frac{1}{c_0} = k'' t \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{c_0} \cdot \left(\frac{1}{1-p} - 1\right) = k'' t \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{1-p} - 1 = k'' t \cdot c_0$$

$$\Rightarrow \frac{1}{1-p} = k'' c_0 t + 1 \quad \Rightarrow \quad P_n = k'' c_0 t + 1$$

nel caso di *autocatalisi*: $P_n = \sqrt{2k't \cdot c_0^2 + 1}$

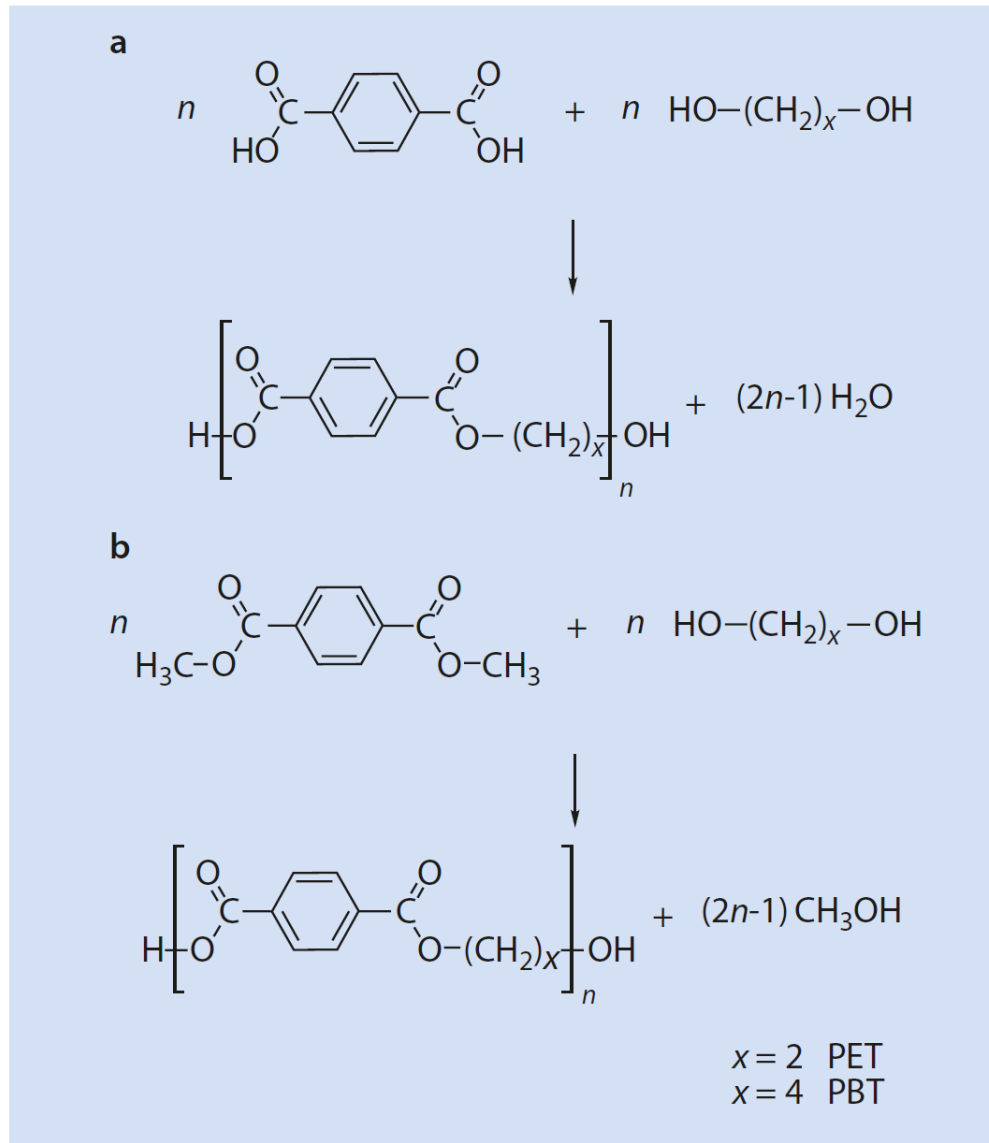
nel caso di *catalisi esterna*: $P_n = k''c_0t + 1$



Nel caso di *catalisi esterna* P_n aumenta linearmente col tempo (molto piu' velocemente rispetto al caso dell'*autocatalisi*)

Tipici Polimeri da Polimerizzazione a Stadi

Polyethylene terephthalate (PET) & Polybutylene terephthalate (PBT)



Polyethylene terephthalate (PET)



Produzione mondiale: ~ 30 milioni ton/year

Nomi commerciali: *Arnite A* (DSM), *Rynite* (DuPont), *Valox* (SABIC)

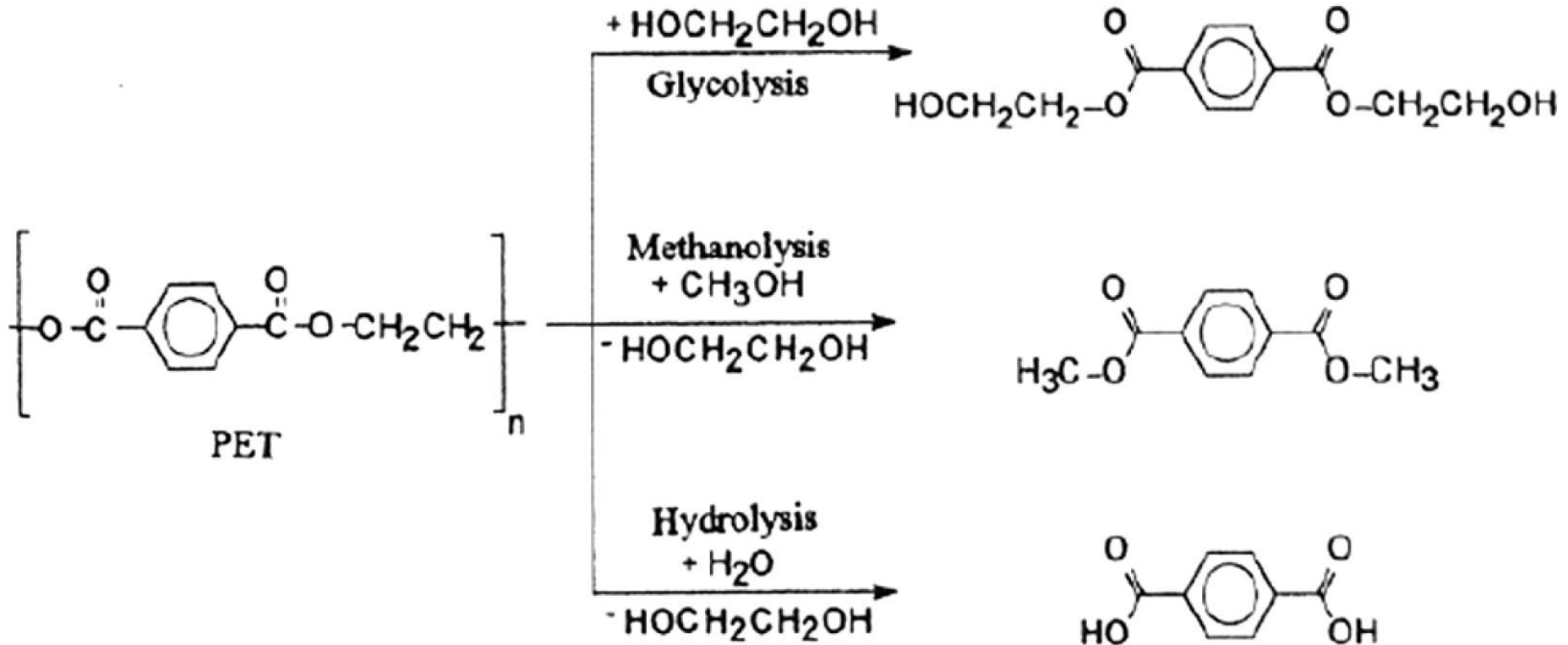
Applicazioni:

Fibre (45%) circa : tendaggi, tappezzeria, vestiario (pile), corde

Plastica (55%) circa: bottiglie, film per fotografia, film isolante

PET-C parzialmente cristallino, PET-A è amorfo e trasparente fino a 5 mm di spessore (sopra i 90°C cristallizza parzialmente e diventa opaco). Per via delle ottime proprietà di barriera verso O₂ e CO₂ è molto utilizzato nel packaging di bevande.

Depolymerization of PET



Glycolysis: si ottiene *bis(2-hydroxyethyl)terephthalate* (BHET) che si puo' utilizzare per ri-sintetizzare PET o produrre altri polimeri.

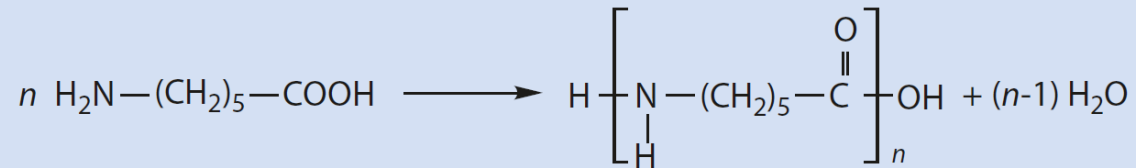
Methanolysis: alti costi per separazione prodotti di depolimerizzazione.

Hydrolysis: acida o basica, si ottengono i monomeri di partenza, alti costi (alta pressione e alta temperatura).

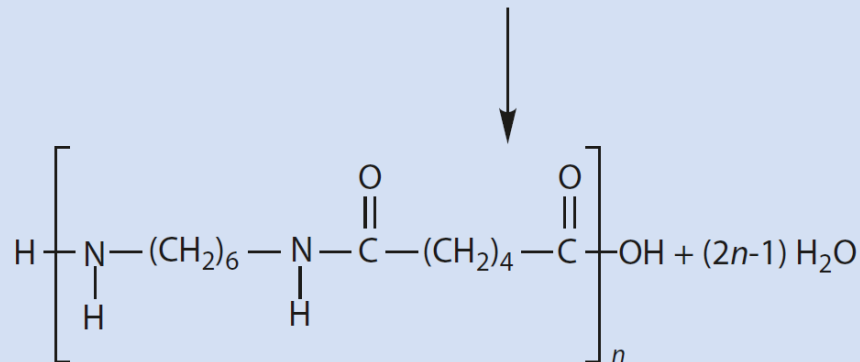
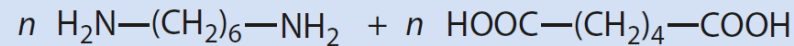
Poliammidi Alifatiche (PA)

Possono essere ottenute per polimerizzazione di un singolo monomero (AB), oppure da due monomeri AA + BB:

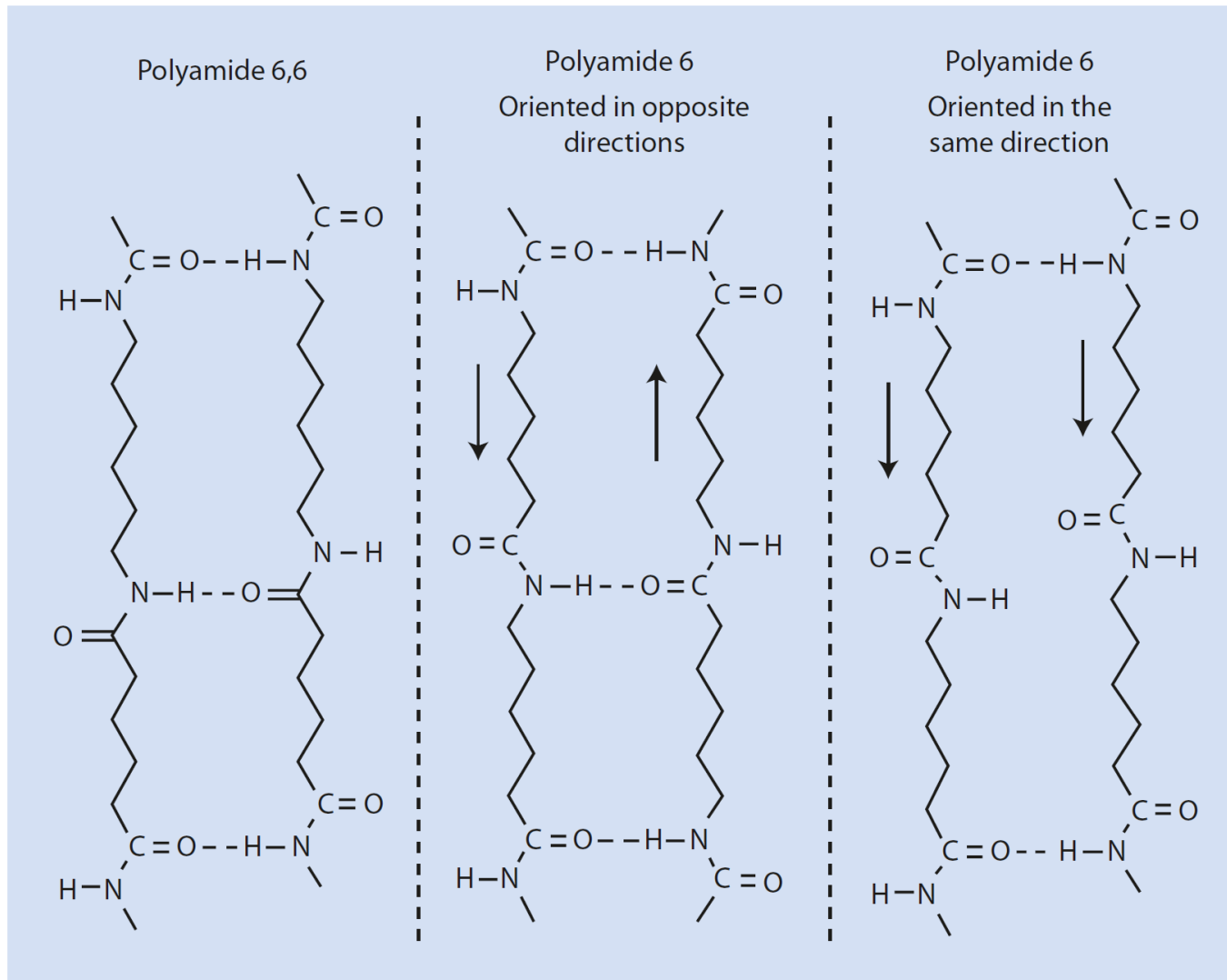
Polyamide 6 (AB)



Polyamide 6,6 (AA + BB)



Molte delle proprietà peculiari delle PA sono determinate dalla loro capacità di formare legami idrogeno tra catene adiacenti.



$$T_m (\text{PA } 6) = 222^\circ\text{C}; T_m (\text{PA } 6,6) = 260^\circ\text{C}$$

PA sono semi-cristalline, caratterizzate da alte T_g e T_m , hanno basso coefficiente di attrito e ottima robustezza.

Sono utilizzate in ingegneria meccanica (ingranaggi), elettrica (componenti dei cavi) e nel packaging anche alimentare.

Produzione mondiale nel 2001: ca. 10 milioni ton/year

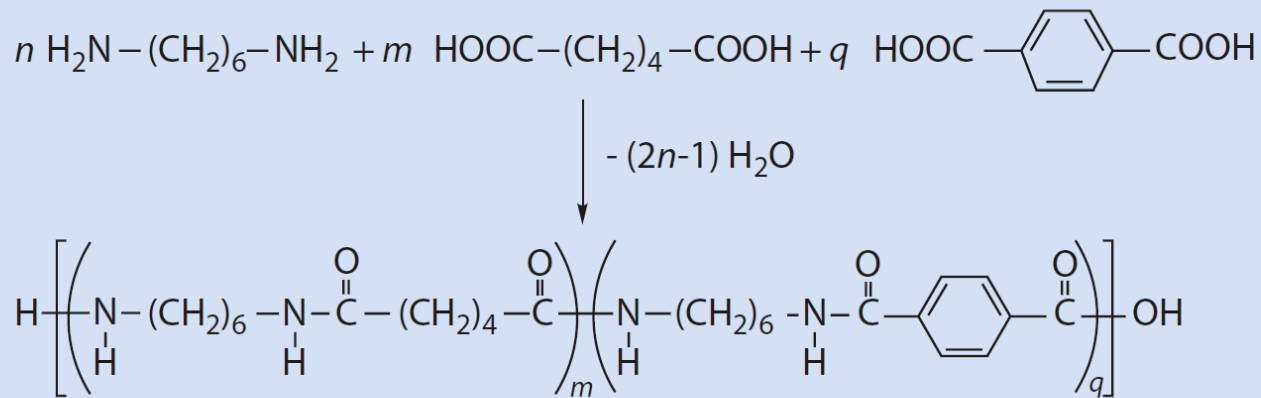
Applicazioni:

Fibre (60%): tappezzeria, vestiario, corde, paracaduti, reti da pesca.

Plastica:(40%): componenti per auto, giocattoli, stivali da sci.

Polyamide (PA)	Trade name (manufacturer)
PA 6	Durethan B (Lanxess), Ultramid B (BASF), Akulon (DSM)
PA 11	Rislan B (Atofina)
PA 12	Grilamid (EMS), Rislan B (Atofina)
PA 4,6	Stanyl (DSM)
PA 6,6	Durethan A (Lanxess), Ultramid A (BASF), Minlon (DuPont)
PA 6,10	Ultramid S (BASF), Zytel (DuPont)
PA 6,12	Vestamid (Evonik), Zytel (DuPont)

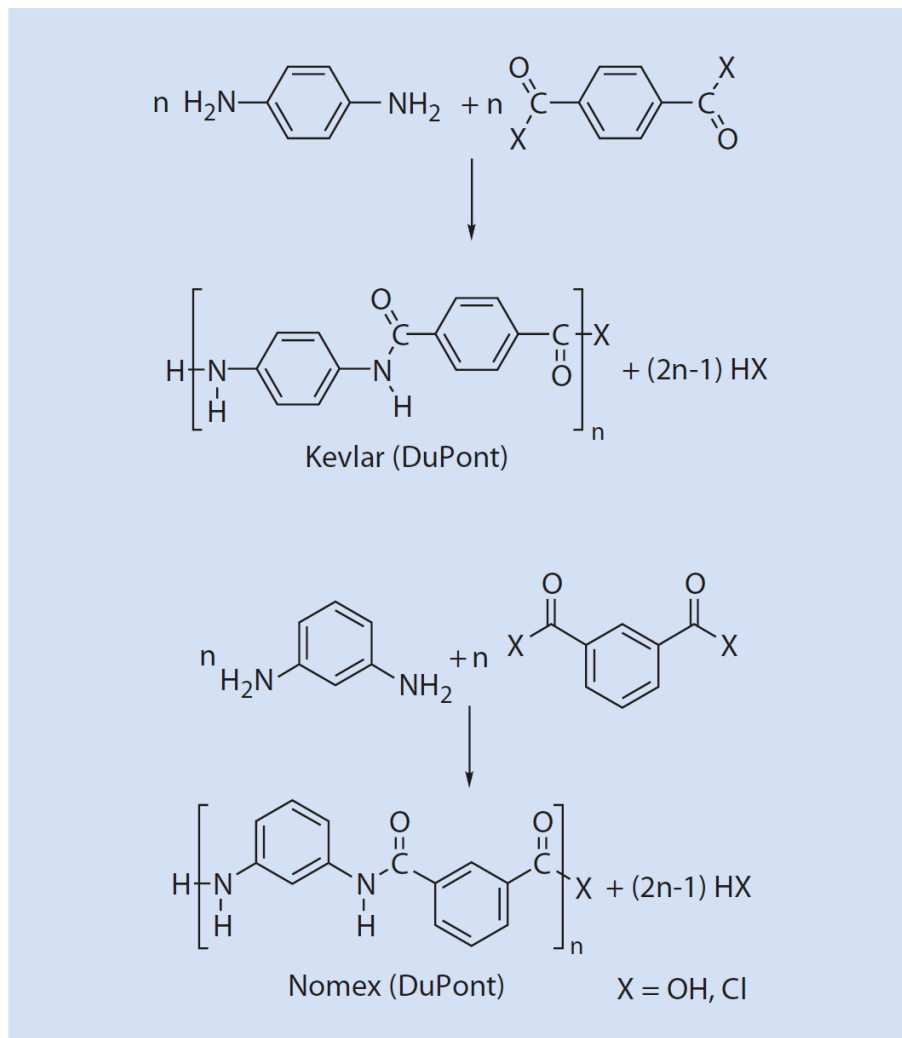
Poliammidi Aromatiche



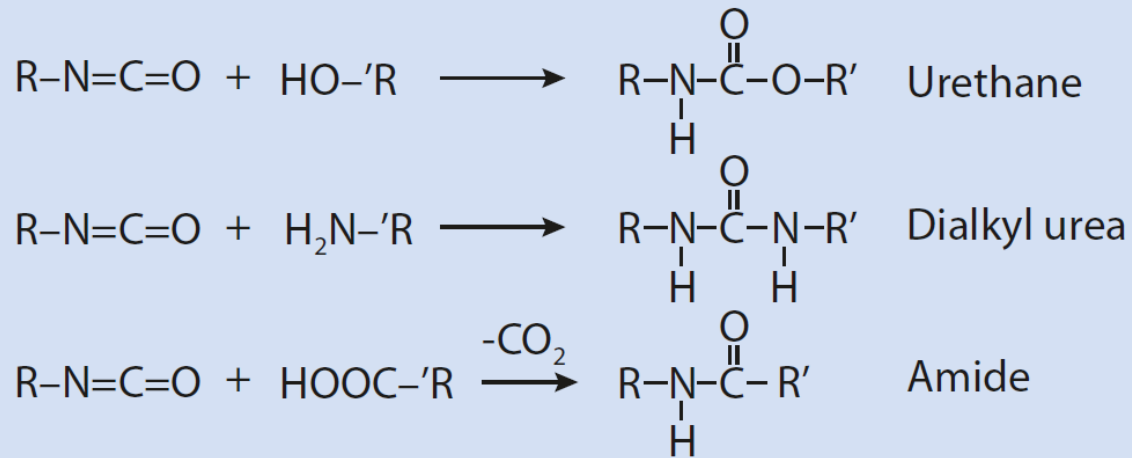
Parzialmente aromatiche: miglioramento delle proprietà meccaniche e di resistenza al calore.

Poliammidi Aromatiche

Completamente aromatiche: **poliaramidi** sono formate da monomeri aromatici, ad esempio 1,4- o 1,3-diammino benzene e acido tereftalico.



Polimeri da Isocianati

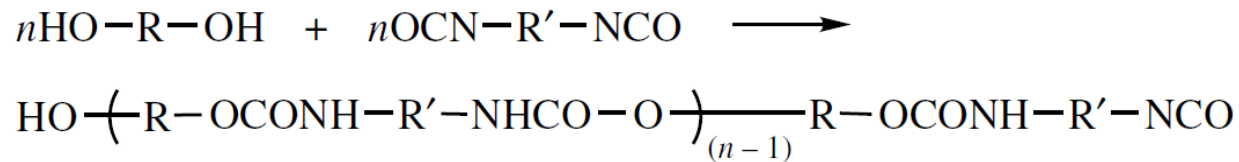


Tipiche reazioni di isocianati sfruttate per la sintesi di polimeri

Poliuretani: schiume ed elastomeri (crosslinked)



The synthesis of polyurethanes is usually presented as proceeding via the formation of carbamate (urethane) linkages by the reaction of isocyanates and alcohols:



However, this is an oversimplification since other reactions are also usually involved. Foamed products such as seat cushions and bedding are the largest applications of polyurethanes. **Water is often deliberately added in the production of flexible polyurethane foams.** Isocyanate groups react with water to form urea linkages in the polymer chain with the evolution of carbon dioxide.



carbon dioxide acts as the blowing agent to form the foamed structure of the final product