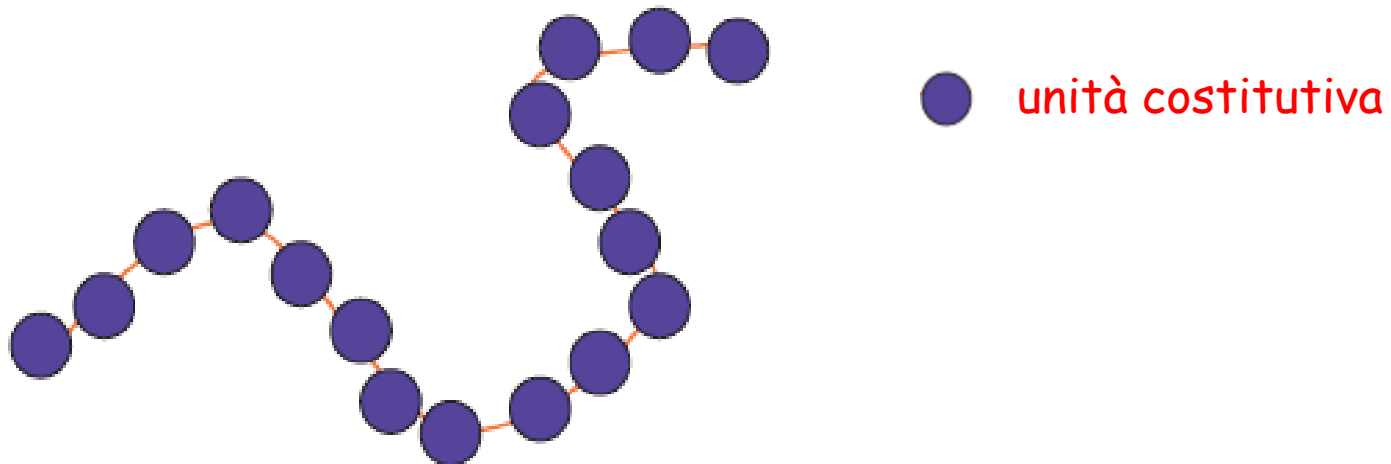


POLIMERI

πολύς = molto μέρος = parte

POLIMERO = molte unità (unità costitutive) concatenate da legami covalenti =
MACROMOLECOLA

Le molecole piccole da cui derivano le unità costitutive sono i **MONOMERI**



Contesto storico

1920 - STAUDINGER :

ipotesi macromolecolare

Fine anni '20 - CAROTHERS:

provò l'esistenza delle macromolecole

"costruendole" sistematicamente a partire
da molecole piccole usando chimica già nota

PRODUZIONE INDUSTRIALE

Materiale	Anno	Stato
Nitrato di cellulosa	1870	USA
Acetato di cellulosa	1905	Germania
Resine fenolo-formaldeide	1909	USA
Resine urea-formaldeide	1926	UK
Polistirene	1930	Germania
Polivinilcloruro	1933	Germania/USA
Polimetilmetacrilato	1934	UK
Resine melammina-formaldeide	1938	Germania
Polietilene (bassa densità)	1939	UK
Poliammide 66	1939	USA
Poliuretani	1943	Germania
Siliconi	1943	USA
Politetrafluoroetilene	1943	USA
Poliesteri	1946	USA
Resine epossidiche	1947	USA
Polietilentereftalato	1953	USA
Polietilene (alta densità)	1955	Germania
Polipropilene isotattico	1957	Italia
Policarbonato	1959	Germania/USA

CLASSIFICAZIONE

Origine

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



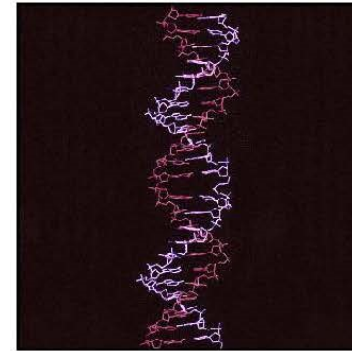
Amido



Cellulosa



Gomma



DNA



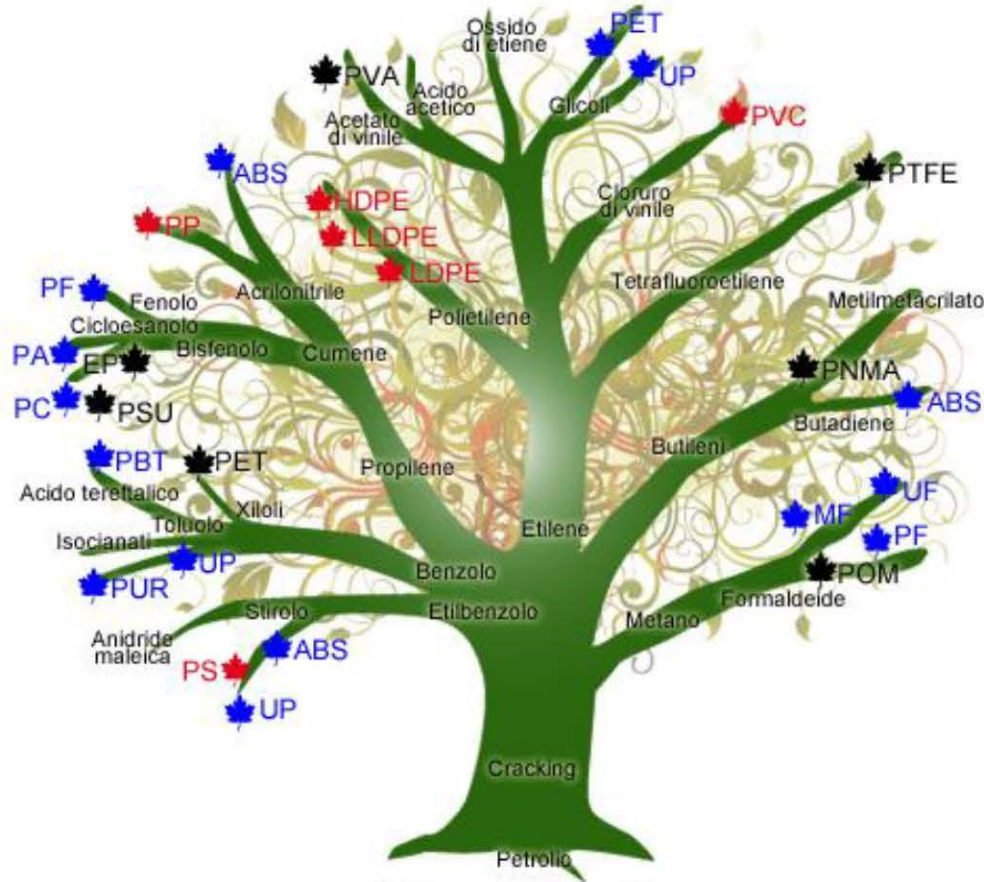
Lana



Seta

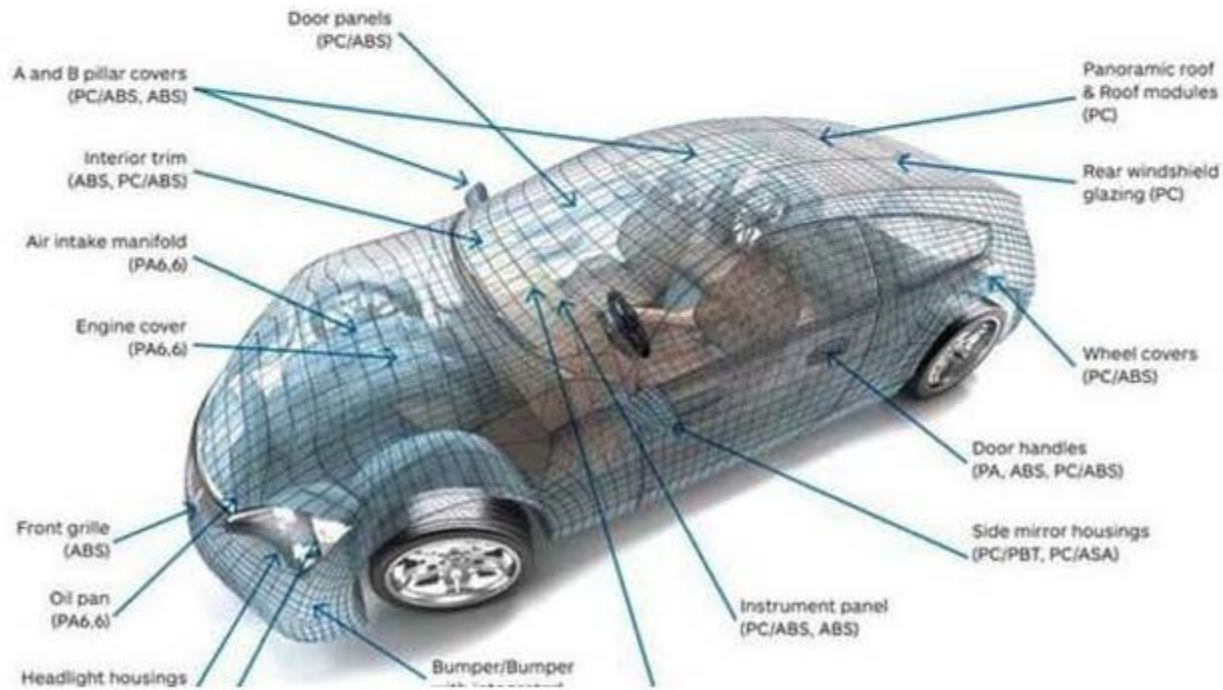
Polimeri sintetici

- ABS**
Acrilonitrile
Estadiene
Stirene
- EP**
Resine
Epossidiche
- HDPE**
Polietilene
Bassa densità
- LDPE**
Polietilene
Bassa densità
- LLDPE**
Polietilene Lisoare
bassa densità
- MF**
Resine Melamische
- PA**
Poliamide
- PBT**
Polibetilela tereftalato
- PC**
Policarbonato
- PET**
Poliestereftalato
- PF**
Resine fesoliche

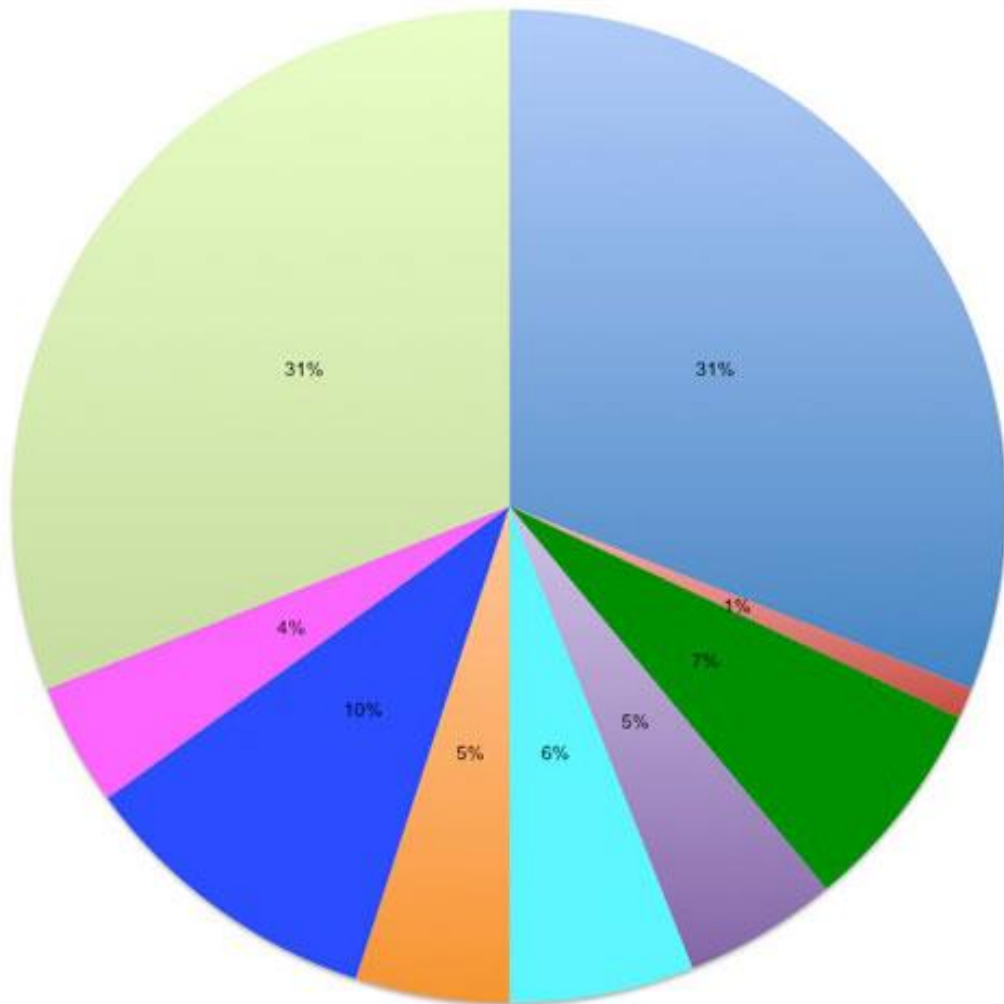


L'albero della plastica

- PMM**
Polimetacrilato
- POM**
Poliacetali
- PP**
Polipropilene
- PS**
Polistirolo
Polistirese
- PSU**
Polisolfosi
- PTFE**
Politetrafluoroetilene
- PUR**
Poliuretasi
- PVA**
Poliacetali
- PVC**
Polivisicloraro
- UF**
Resine Ureiche
- UP**
Resine poliesteri



material [10]



Plastiche nell'ingegneria automobilistica

Acriloneitrile-butadiene-styrene: 31%

Poliacetato: 1%

Policarbonato: 7%

Vetro acrilico: 7%

Polipropilene: 6%

Polibutilenetereftalato: 5%

Poliacetato: 10%

Policarbonato: 4%

Poliammide: 31%

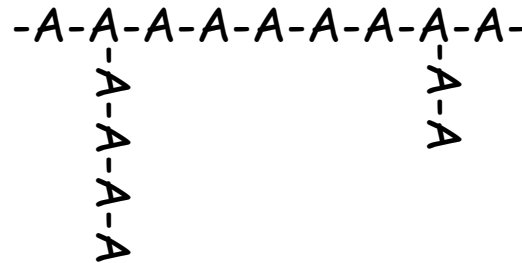
Struttura della catena polimerica

Omopolimeri

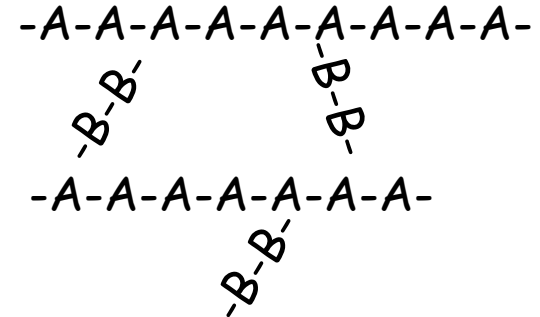
Polimero lineare



Polimero ramificato



Polimero reticolato



Polimeri lineari: sono facilmente fusibili e danno origine a materiali tipicamente termoplastici, possono presentare alta cristallinità

Ramificazioni: a parità di peso molecolare rendono il polimero più solubile e meno resistente agli attacchi chimici, diminuiscono la cristallinità

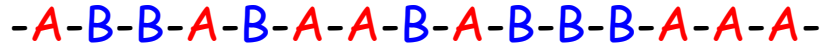
Reticolazione: riduce fortemente la mobilità molecolare su larga scala, le proprietà di un materiale reticolato dipendono fortemente dall'entità della reticolazione.

Impedisce la fusibilità e la completa dissoluzione in solventi permettendo solo un rigonfiamento

Struttura della catena polimerica

Copolimeri

Unità costitutive diverse si susseguono lungo la catena



Copolimero random
Poli(A-ran-B)



Copolimero alternato
Poli(A-alt-B)



Copolimero a blocchi
Poli(A-block-B)



Copolimero statistico
Poli(A-stat-B)

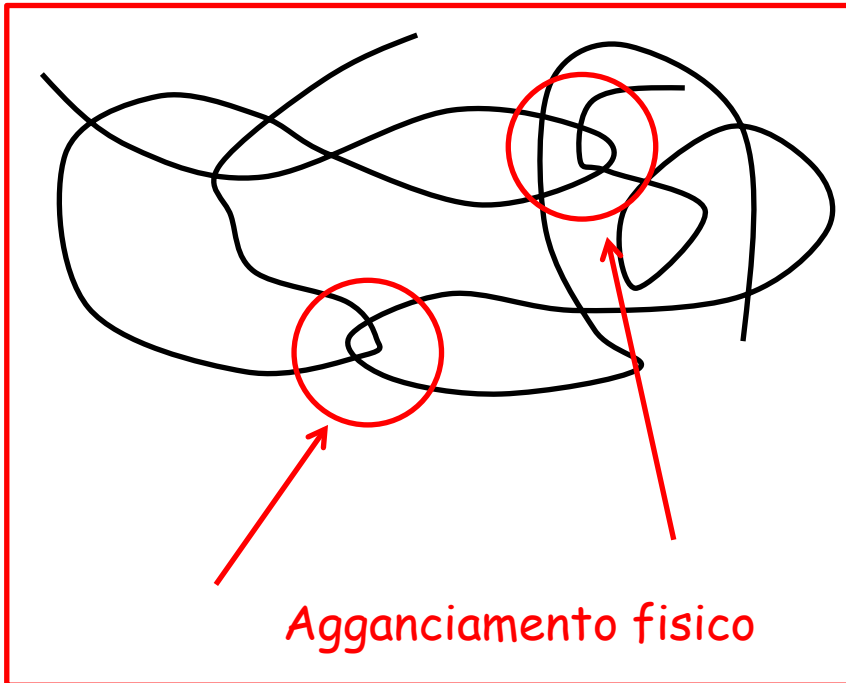
Copolimero a innesto (graft)
Poli(A-graft-B)

Trasformabilità

Termoplastici

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 (che si possono plasmare)

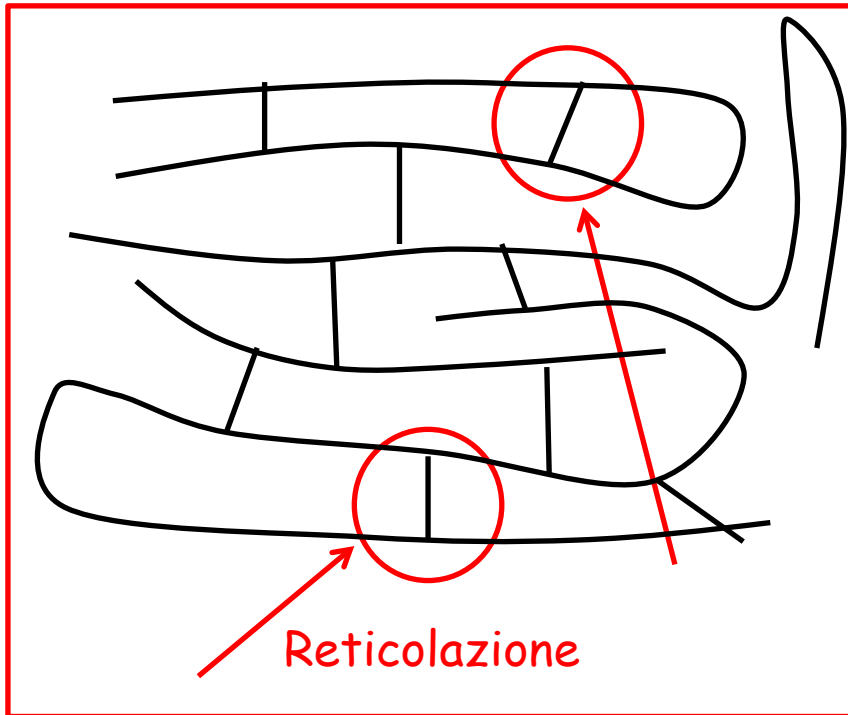


Gli agganciamenti fisici, dati da interazioni intra-e inter-molecolari tra le catene, possono disfarsi sopra una certa temperatura, consentendo al materiale di fluire, e riformarsi a temperature inferiori

La possibilità di fluire e la temperatura a cui ciò avviene sono strettamente correlate alla struttura chimica del materiale

Trasformabilità

Termoindurenti



I polimeri reticolati 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:

Poliisoprene 1,4 cis 

fortemente reticolato = ebanite

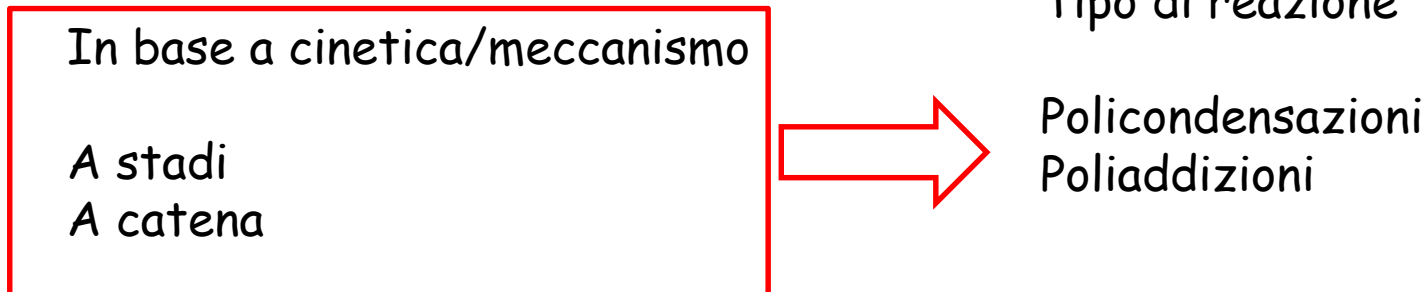
debolmente reticolato = gomma naturale vulcanizzata

Reazioni di polimerizzazione

Sono reazioni che devono permettere la creazione di catene lunghe (macromolecole, alti pesi molecolari) partendo da reagenti di piccole dimensioni (monomeri)

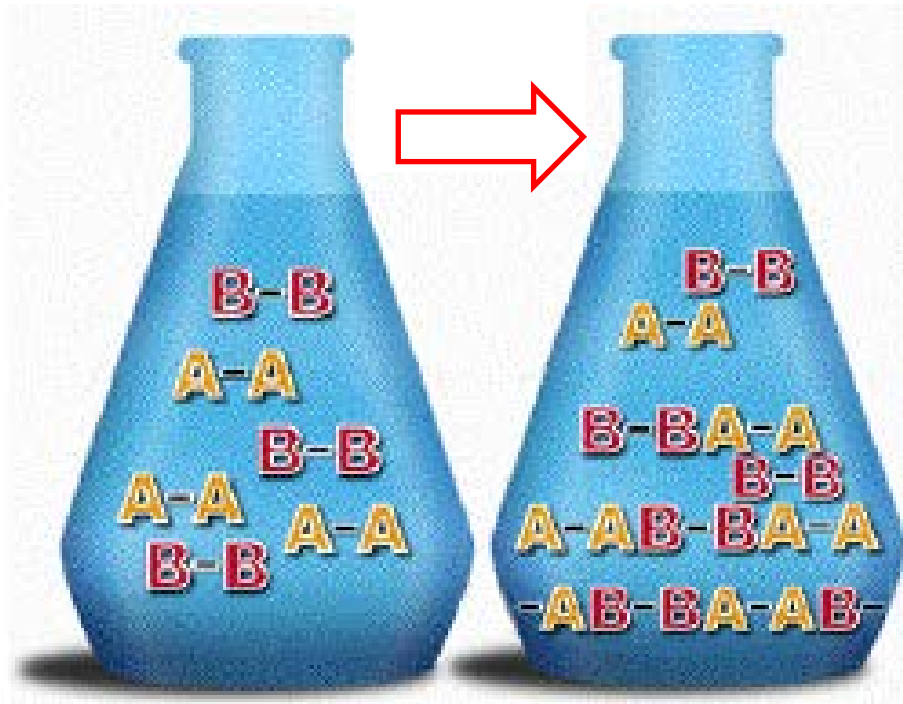
Il monomero deve possedere due gruppi reattivi, oppure un gruppo reattivo che si ripristina ad ogni atto di reazione

Possiamo dividere le reazioni di polimerizzazione in due classi:



Spesso le polimerizzazioni a stadi avvengono per policondensazione: esistono delle eccezioni (Poliuretani, Nylon6...)
Le polimerizzazioni a catena avvengono sempre per poliaddizione

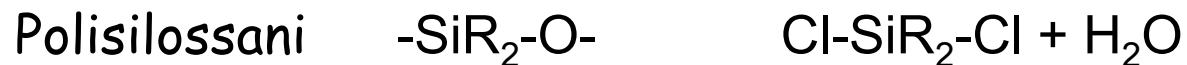
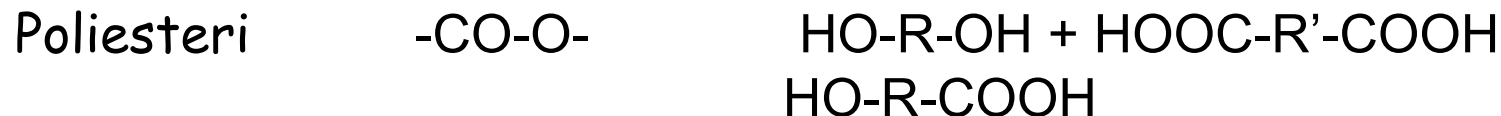
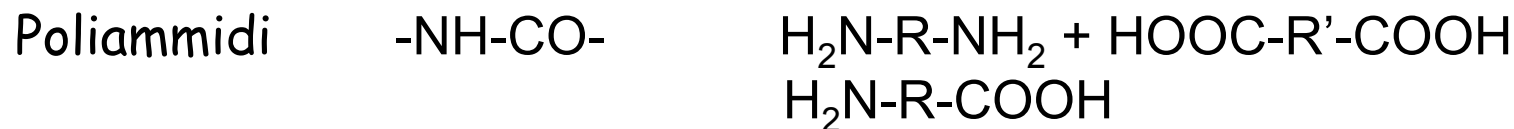
Polimerizzazione a stadi



2 monomeri
ognuno ha due gruppi reattivi
A può reagire solo con B
e viceversa

Polimero
monomeri, dimeri, trimeri...oligomeri

Polimerizzazione a Stadi

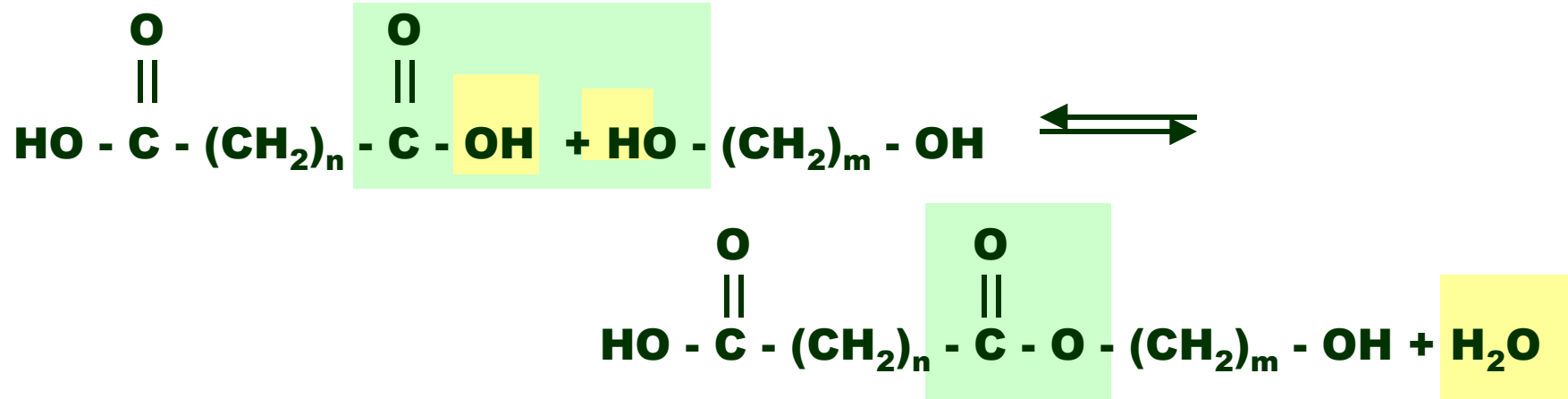


Molte polimerizzazioni a stadi ricadono in due categorie:

- 1) I due gruppi funzionali che reagiscono sono posizionati su monomeri differenti (monomeri monofunzionali), ossia monomeri **A-A** e **B-B**
- 2) I due gruppi funzionali che reagiscono sono posizionati sullo stesso monomero (monomeri bifunzionali), ossia monomeri **A-B** **A-A**

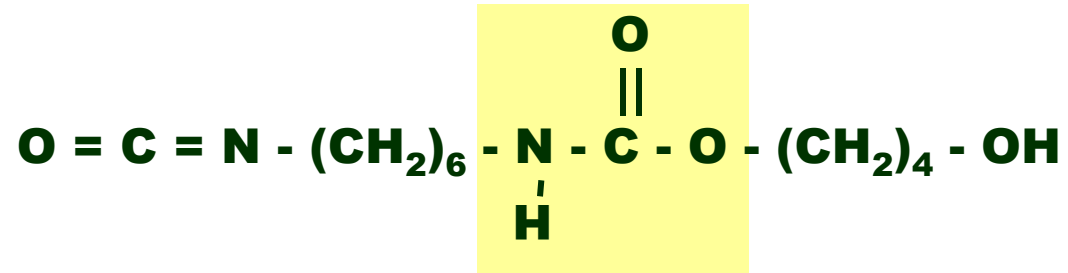
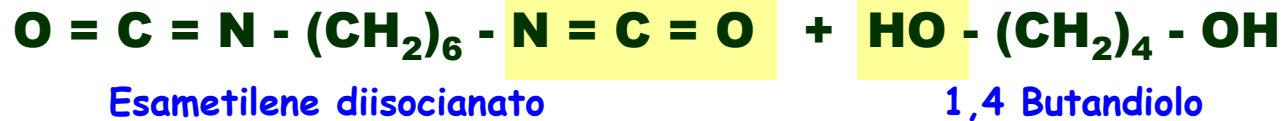
Poliestere

Se si usano due monomeri, un acido bifunzionale e un diolo (glicole), il primo stadio sarà semplicemente la reazione tra la coppia di monomeri e la formazione di un dimero (e acqua che sarà necessario rimuovere per ottenere alti pesi molecolari):



Poliuretano (Perlon)

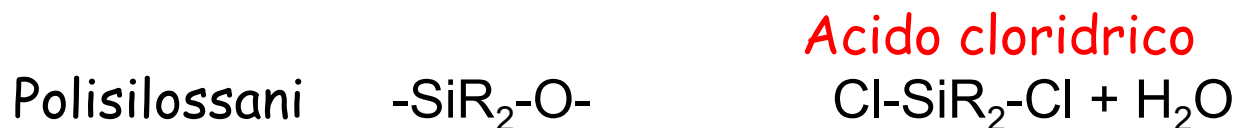
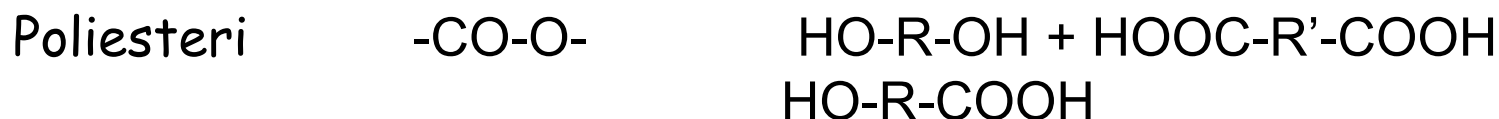
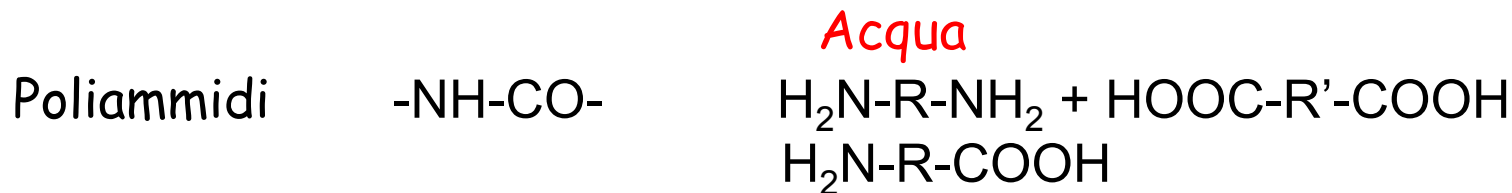
Un esempio di polimerizzazione a stadi in cui la reazione tra due gruppi bifunzionali non avviene per condensazione, non c'è la formazione di sottoprodotti



Gruppo uretanico

Polimerizzazione a Stadi

Quasi sempre le polimerizzazioni a stadi prevedono la formazione di piccole molecole come sottoprodotto di reazione

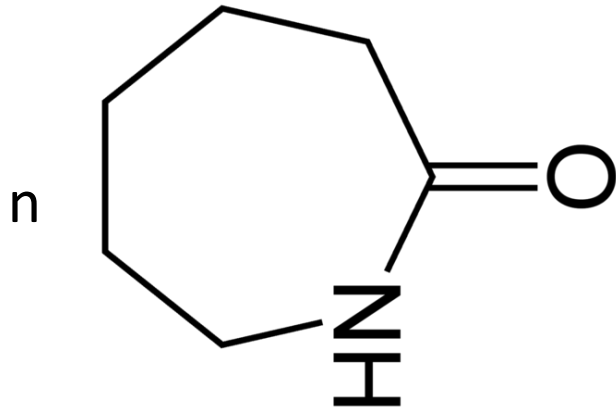


Monomer + monomer \longrightarrow dimer
Dimer + monomer \longrightarrow trimer
Dimer + dimer \longrightarrow tetramer
Trimer + monomer \longrightarrow tetramer
Trimer + dimer \longrightarrow pentamer
Trimer + trimer \longrightarrow hexamer
Tetramer + monomer \longrightarrow pentamer
Tetramer + dimer \longrightarrow hexamer
Tetramer + trimer \longrightarrow heptamer
Tetramer + tetramer \longrightarrow octamer
Pentamer + trimer \longrightarrow octamer
Pentamer + tetramer \longrightarrow nonamer

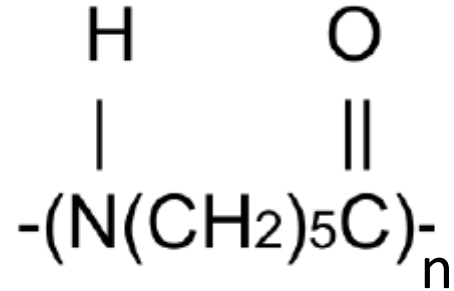
in generale

n -mer + m -mer \longrightarrow $(n + m)$ -mer

APERTURA DI ANELLO

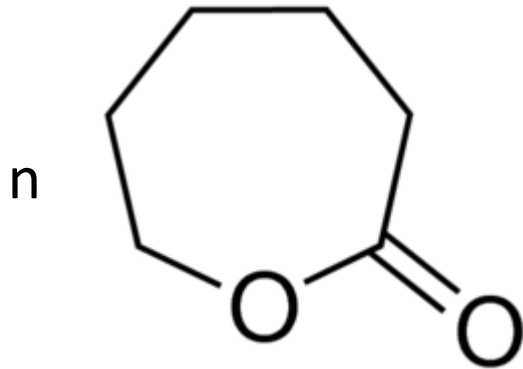


ϵ -caprolattame

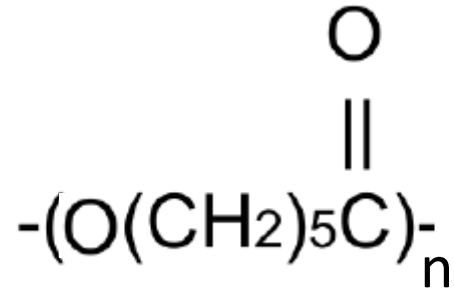


Nylon 6

APERTURA DI ANELLO

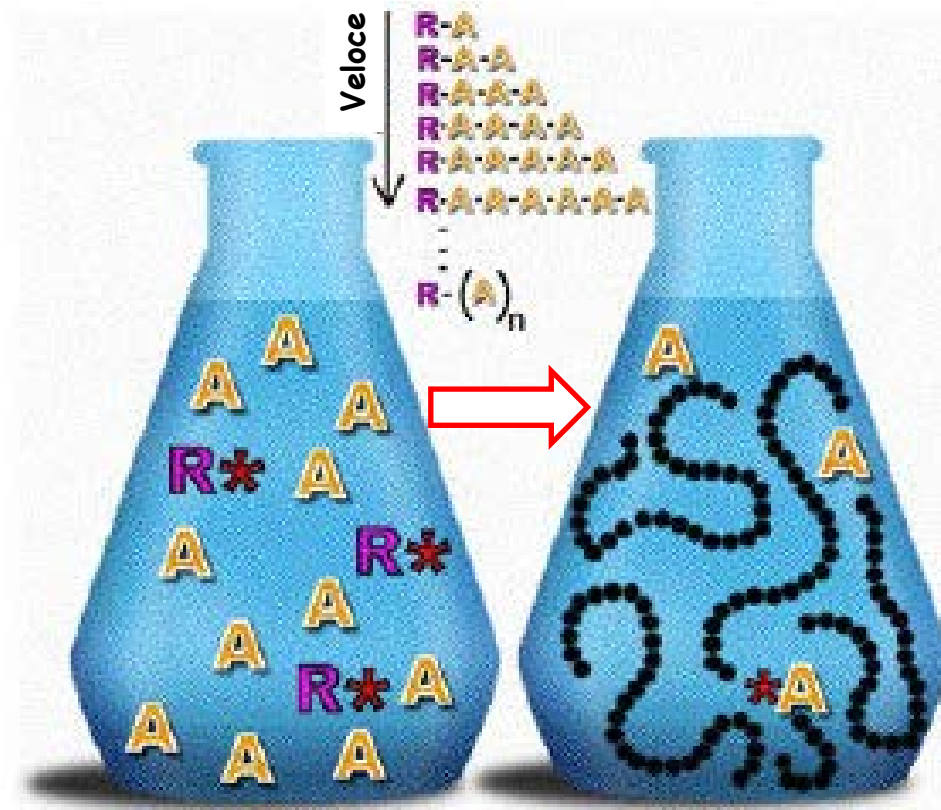


ϵ -caprolattone



Policaprolattone (PCL)

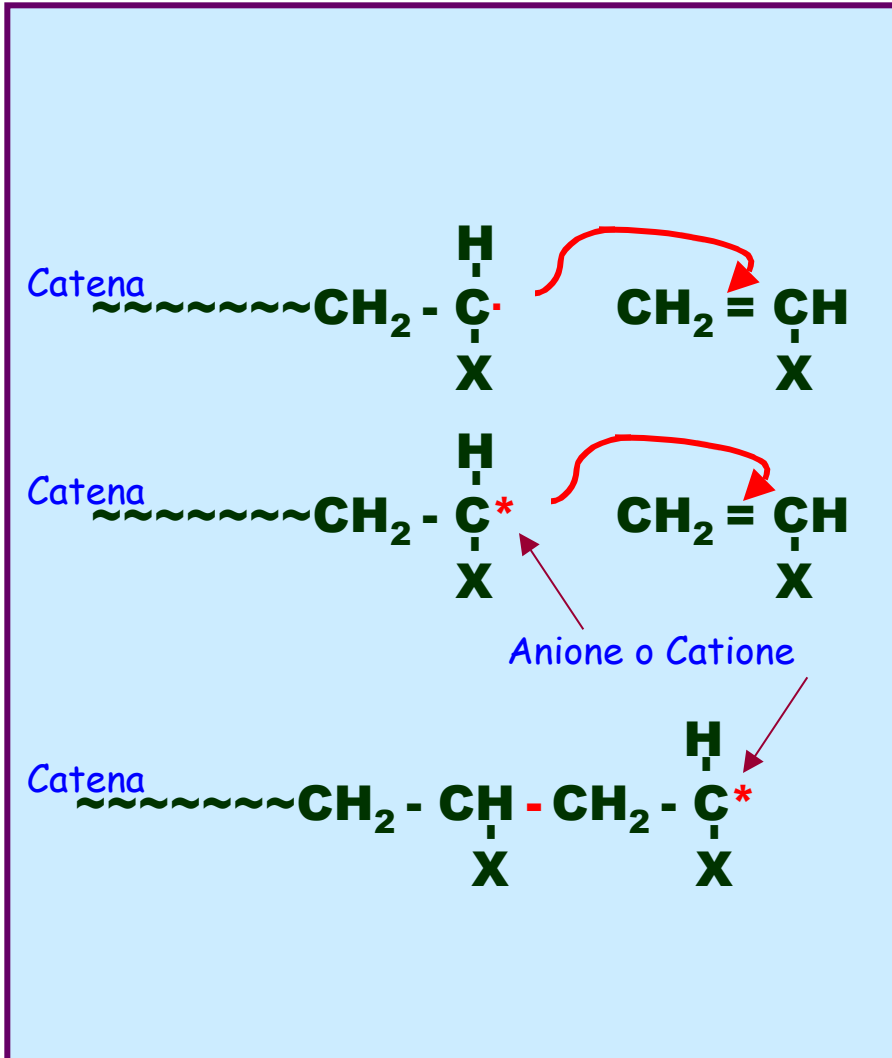
Polimerizzazione a catena



1 monomero A
e un iniziatore R*

Polimero
piccole quantità di monomero A
e di catene in accrescimento A*

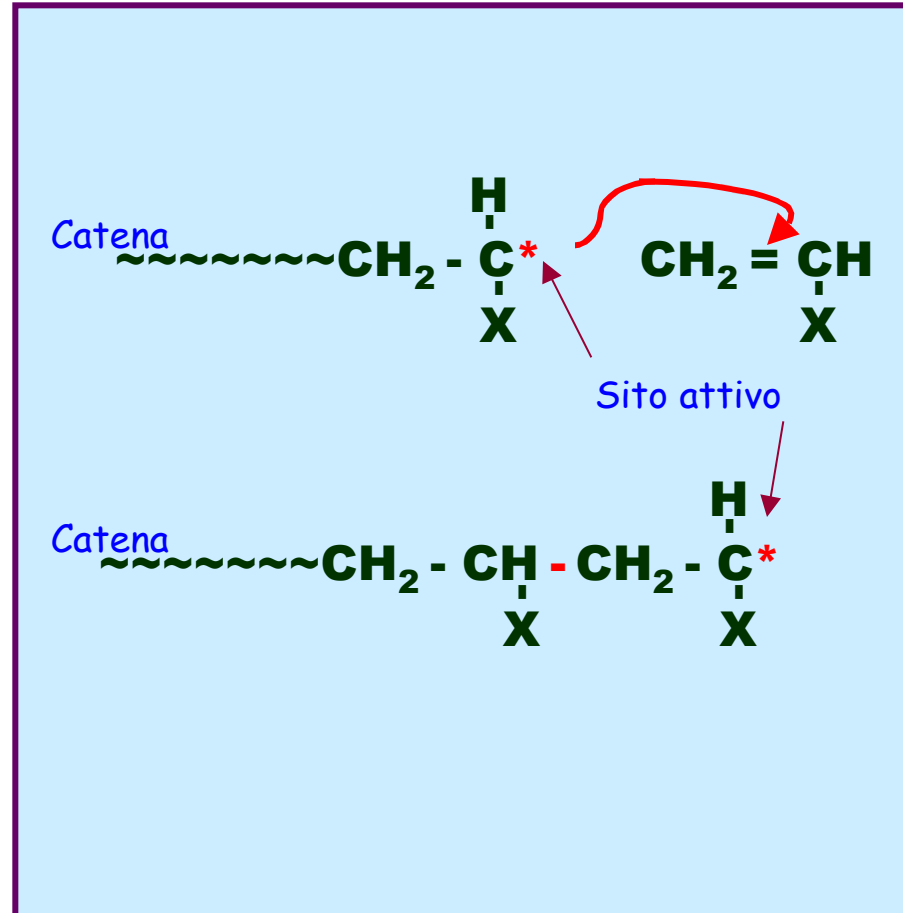
Tipi di siti attivi



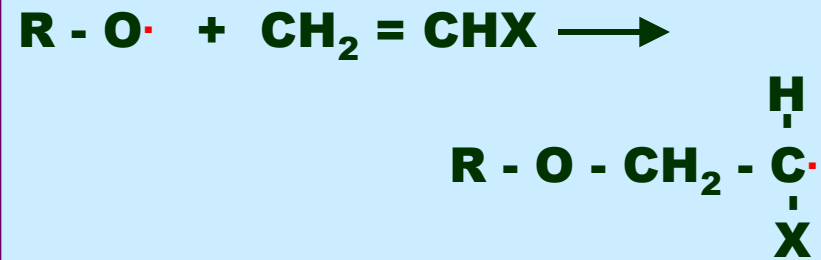
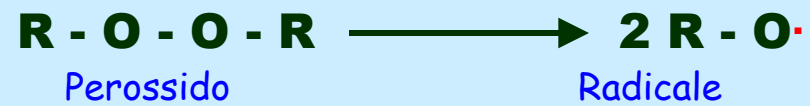
Radicalica
Anionica
Cationica

Step della polimerizzazione a catena

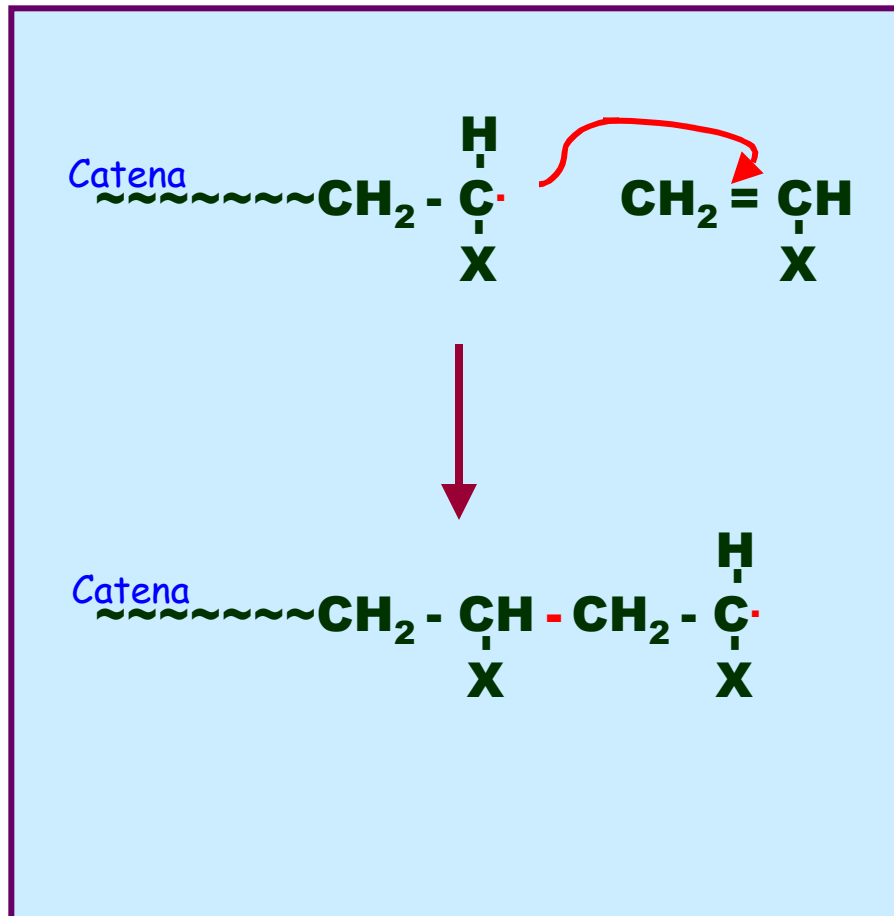
1. Inizio
2. Propagazione
3. Terminazione
4. Trasferimento di catena



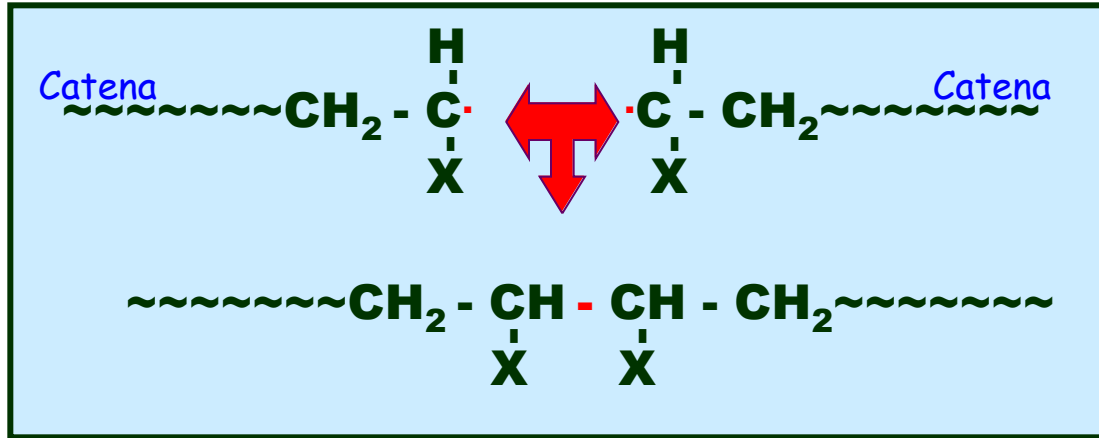
Polimerizzazione a catena radicalica - Inizio



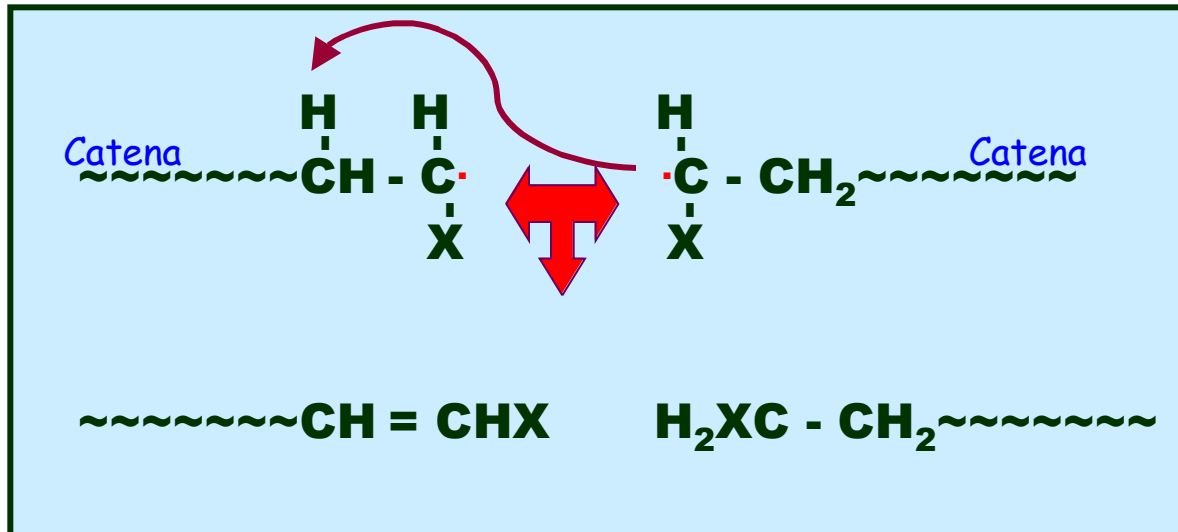
Polimerizzazione a catena radicalica - Propagazione



Polimerizzazione a catena radicalica - Terminazione

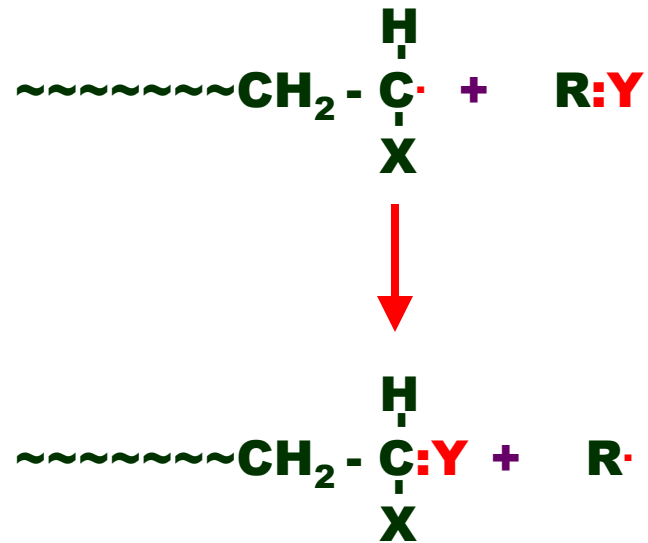


Combinazione



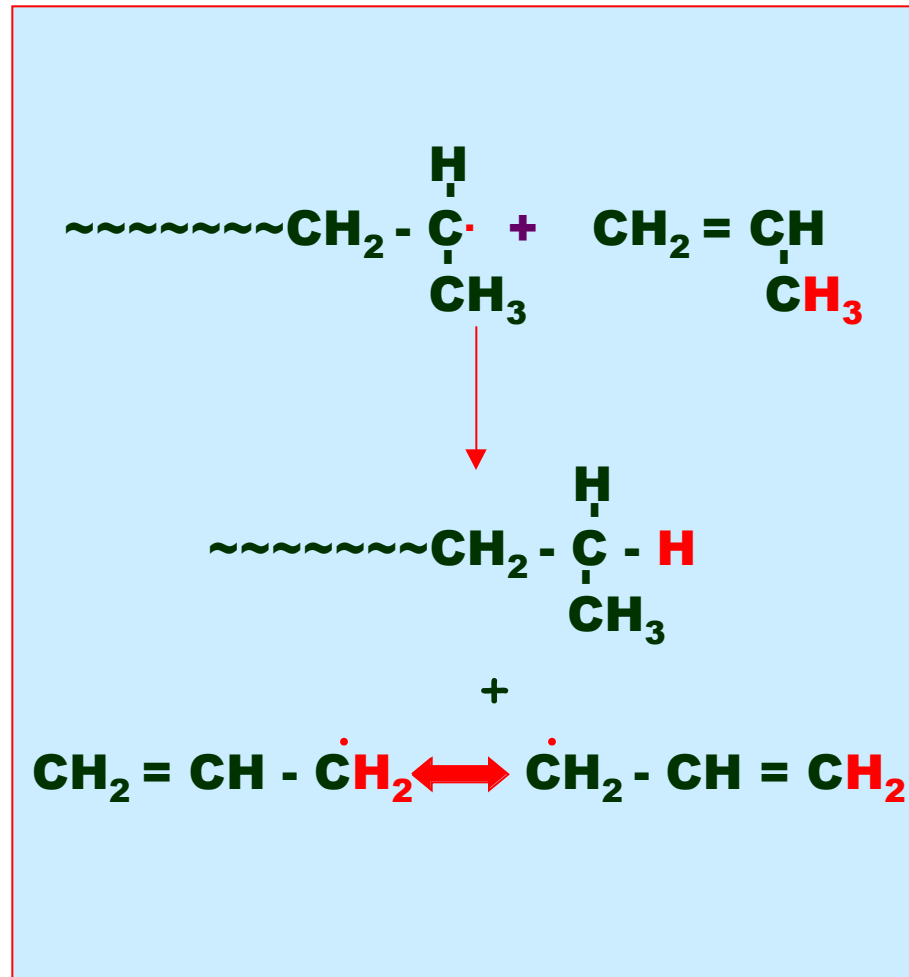
Disproporzione

Trasferimento di catena



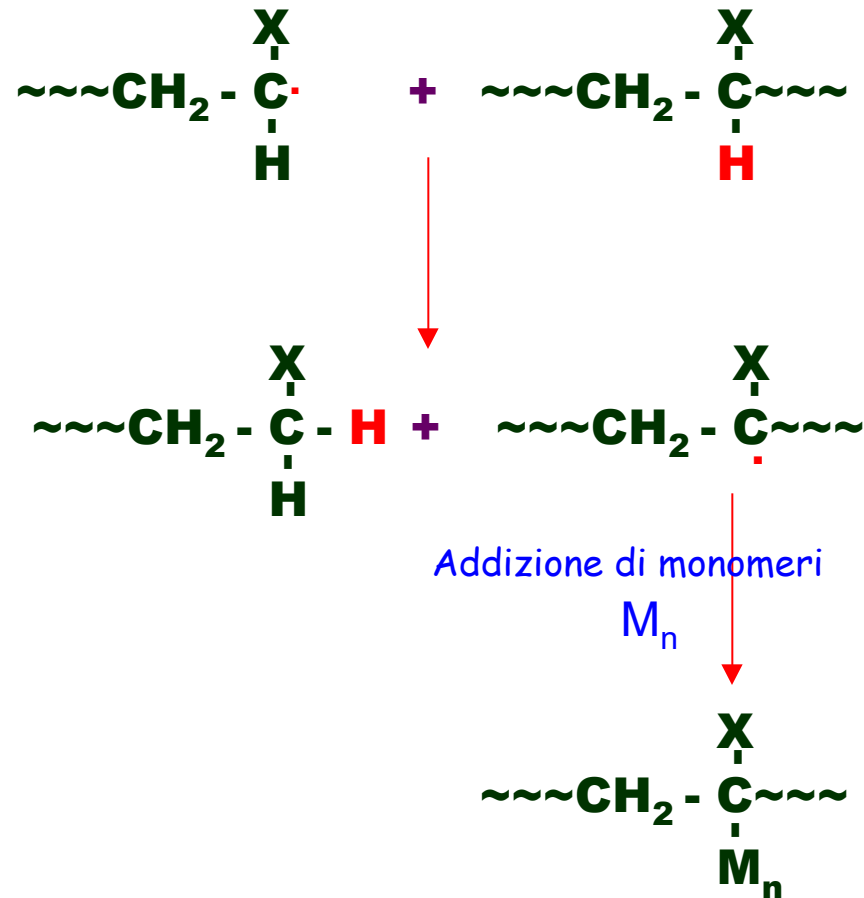
qualsiasi R-Y (monomero, iniziatore, solvente, catena polimerica..) che può cedere il frammento radicalico Y e far trasferire su di sé l'azione radicalica

Trasferimento di catena al monomero - Polipropilene



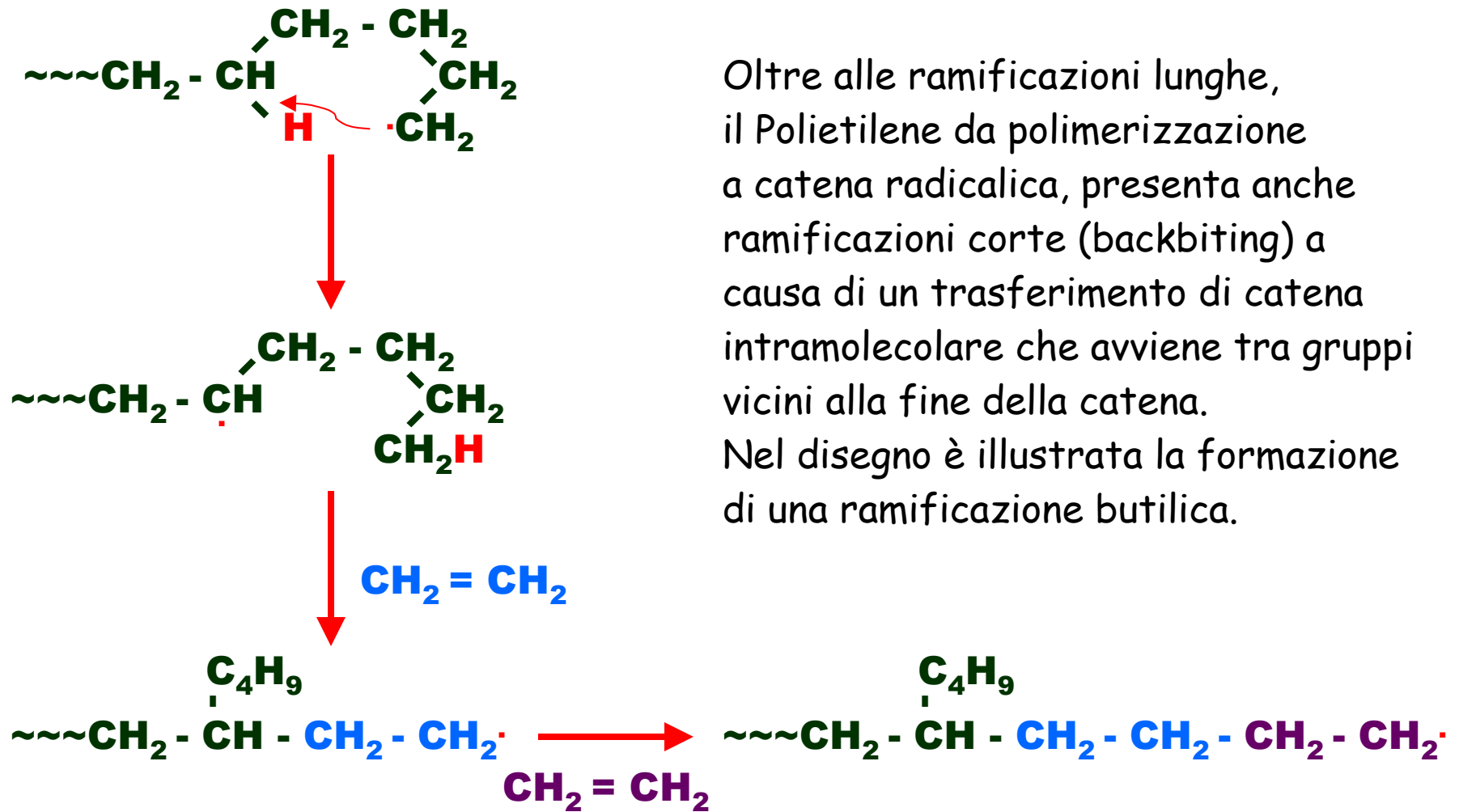
Trasferimento di catena: ramificazione lunghe

Long chain branching



Trasferimento di catena: ramificazioni corte (PE)

Short chain branching



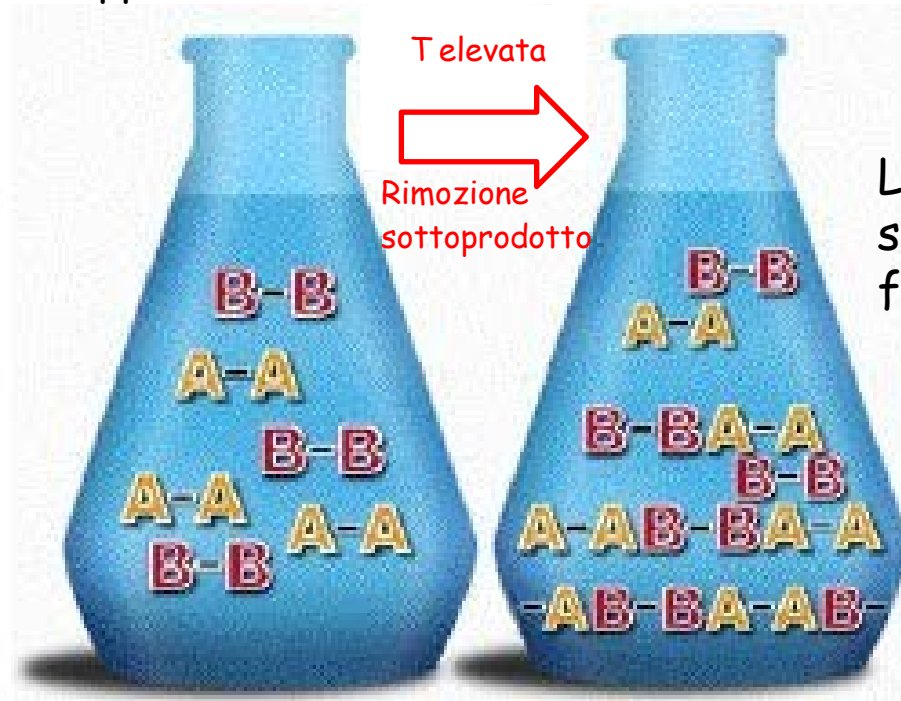
Oltre alle ramificazioni lunghe, il Polietilene da polimerizzazione a catena radicalica, presenta anche ramificazioni corte (backbiting) a causa di un trasferimento di catena intramolecolare che avviene tra gruppi vicini alla fine della catena. Nel disegno è illustrata la formazione di una ramificazione butilica.

Polimerizzazione a stadi

Due monomeri
Un monomero

A-A e B-B

A-B oppure A-A



rapporto stechiometrico dei monomeri

La polimerizzazione procede quasi sempre per policondensazione con formazione di sottoprodotti

2 monomeri
ognuno ha due gruppi reattivi
A può reagire solo con B
e viceversa

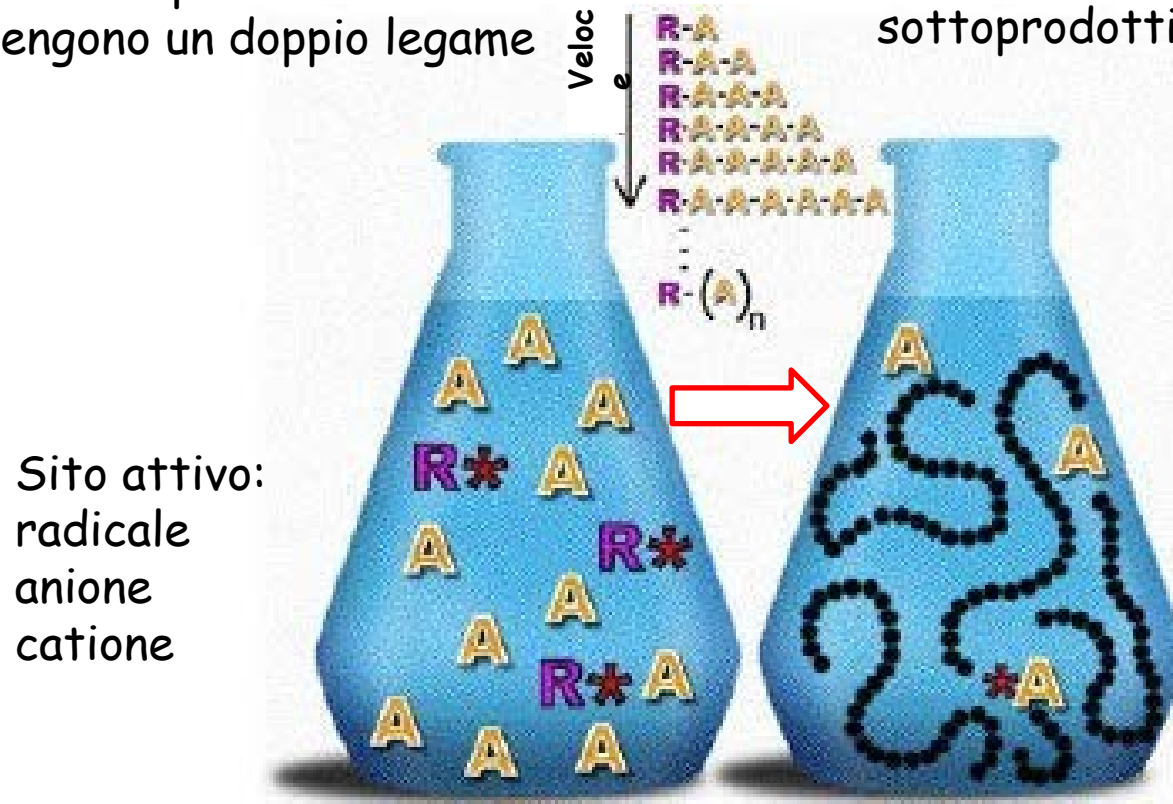
Polimero
monomeri, dimeri, trimeri...oligomeri

Ogni molecola presente nell'ambiente di reazione può reagire con qualsiasi altra. Caratteristica della P. a stadi è la **scomparsa veloce dei monomeri** e la presenza, alla fine del processo, di molecole polimeriche con **ampia distribuzione di pesi molecolari**.

Polimerizzazione a catena

I monomeri sono piccole molecole che contengono un doppio legame

La polimerizzazione procede sempre per poliaddizione, quindi non c'è formazione di sottoprodotti



1 monomero A
e un iniziatore R^*

Polimero
piccole quantità di monomero A
e di catene in accrescimento A^*

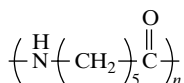
1. Inizio
2. Propagazione
3. Terminazione
4. Trasferimento di catena

Solo le molecole iniziate possono reagire con i monomeri, alla fine del processo si avranno **lunghe catene polimeriche 'terminate'**, che non possono più reagire e una piccola quantità di monomeri.

Table 1.6 Selected stepwise structures and nomenclature

Structure ^a	Name	Where Known
$\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right)_n$	Poly(ethylene terephthalate)	Dacron®
$\left[\overset{\text{H}}{\text{N}} \left(\text{CH}_2 \right)_6 \overset{\text{H}}{\text{N}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \left(\text{CH}_2 \right)_8 \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	Poly(hexamethylene sebacamide)	Polyamide 610 ^b
$\left[\overset{\text{H}}{\text{N}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \left(\text{CH}_2 \right)_5 \right]_n$	Polycaprolactam	Polyamide 6
$\left[\text{O}-\text{CH}_2 \right]_n$	Polyoxymethylene	Polyacetal
$\left[\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_4 \right]_n$	Polytetrahydrofuran	Polyether
$\left[\left(\text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_4 \right)_m \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}} - \overset{\text{H}}{\text{C}} \right]_n$	Polyurethane ^c	Spandex Lycra®
$\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\right]_n$	Poly(dimethyl siloxane)	Silicone rubber
$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	Polycarbonate	Lexan®
$\left(\text{H} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{O} \right)_n$	Cellulose	Cotton
$\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2 \rightarrow$	Epoxy resins	Epon®
$-\text{R}'-\text{O} \left(\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right)_n-\text{R}''-$		

^aSome people see the mer structure in the third row more clearly with




Some other step polymerization mers can also be drawn in two or more different ways. The student should learn to recognize the structures in different ways.

^bThe “6” refers to the number of carbons in the diamine portion, and the “10” to the number of carbons in the diacid. An old name is nylon 610.

^cThe urethane group usually links polyether or polyester low molecular weight polymers together.

Table 1.4 Selected chain polymer structures and nomenclature

Structure	Name	Where Used
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right)_n$	“Vinyl” class	
R = —H	Polyethylene	Plastic
R = —CH ₃	Polypropylene	Rope
R = 	Polystyrene	Drinking cups
R = —Cl	Poly(vinyl chloride)	“Vinyl,” water pipes
R = —O— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ —CH ₃	Poly(vinyl acetate)	Latex paints
R = —OH	Poly(vinyl alcohol)	Fiber
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}}{\overset{\text{X}}{\text{C}}} \right)_n$	X = —H, acrylics X = —CH ₃ , methacrylics	
X = —H, R = —C ₂ H ₅	Poly(ethyl acrylate)	Latex paints
X = —CH ₃ , R = —CH ₃	Poly(methyl methacrylate)	Plexiglas [®]
X = —CH ₃ , R = —C ₂ H ₅	Poly(ethyl methacrylate)	Adhesives
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right)_n$	Polyacrylonitrile ^a	Orlon [®]
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$ ^{a'}	“Diene” class	
R = —H	Polybutadiene	Tires
R = —CH ₃	Polyisoprene	Natural rubber
R = —Cl	Polychloroprene	Neoprene
$\left(\text{CX}_2 - \text{CR}_2 \right)_n$	Vinylidenes	
X = —H, R = —F	Poly(vinylidene fluoride)	Plastic
X = —H, R = —F	Polytetrafluoroethylene	Teflon [®]
X = —H, R = —CH ₃	Polyisobutene ^b	Elastomer
<i>Common Copolymers</i>		
EPDM	Ethylene–propylene–diene–monomer	Elastomer
SBR	Styrene–butadiene–rubber Poly(styrene– <i>stat</i> –butadiene) ^c	Tire rubber
NBR	Acrylonitrile–butadiene–rubber Poly(acrylonitrile– <i>stat</i> –butadiene)	Elastomer
ABS	Acrylonitrile–butadiene–styrene ^d	Plastic

^a Polyacrylonitrile is technically a number of the acrylic class because it forms acrylic acid on hydrolysis.

^{a'} IUPAC recommends $\left(\underset{\text{R}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$

^b Also called polyisobutylene. The 2% copolymer with isoprene, after vulcanization, is called butyl rubber.

^c The term–*stat*–means statistical copolymer, as explained in Chapter 2.

^d ABS is actually a blend or graft of two random copolymers, poly(acrylonitrile–*stat*–butadiene) and poly(acrylonitrile–*stat*–styrene).