

1-Confrontare polimerizzazione a stadi (per condensazione) e polimerizzazione a catena (radicalica)

	Polimerizzazione a stadi (per condensazione)	Polimerizzazione a catena (radicalica)
a) quali molecole reagiscono nell'ambiente di reazione	Ogni molecola presente nell'ambiente di reazione (monomero, ..., oligomero, polimero) può reagire con ogni altra molecola.	<u>Inizio</u> : i radicali primari reagiscono con un monomero. <u>Propagazione</u> : solo i monomeri iniziati possono addizionare un monomero alla volta. <u>Terminazione</u> : nella maggior parte dei casi, due catene in accrescimento reagiscono tra loro.
b) come varia la presenza di monomero con il tempo di reazione	Il monomero è consumato molto velocemente* all'inizio del processo di polimerizzazione	Il monomero è presente durante tutto il processo di polimerizzazione e la sua concentrazione diminuisce costantemente con il tempo
c) quando si forma il polimero	Il polimero si forma alla fine del processo di polimerizzazione	Il polimero si forma durante gli step di propagazione e di terminazione.

*Nelle polimerizzazione a stadi la scomparsa del monomero avviene velocemente ma non istantaneamente, nel caso di poliesterificazione per autocatalisi, la cinetica è molto lenta, quindi la velocità delle reazioni è così bassa che c'è una certa probabilità che una parte dei monomeri non abbia ancora reagito anche negli stadi finali. Inoltre, essendo la poliesterificazione una reazione di equilibrio, ed essendo il grado di polimerizzazione medio estremamente basso (grafico slide 20- polimerizzazione a stadi), la depolimerizzazione può portare alla riformazione di monomeri dai dimeri o trimeri ancora presenti nell'ambiente di reazione, bisogna tener presente infatti che alla fine del processo di polimerizzazione, è sempre più difficile la rimozione del sottoprodotto (acqua)

2-Da un processo di polimerizzazione si ottiene un numero di catene con la seguente distribuzione:

15 con grado di polimerizzazione 10

35 con grado di polimerizzazione 100

90 con grado di polimerizzazione 500

98 con grado di polimerizzazione 1000

50 con grado di polimerizzazione 5000

5 con grado di polimerizzazione 50000

Calcolare il peso molecolare medio numerico e medio ponderale, assumendo che il peso dell'unità monomerica sia 1.

Numero catene	Grado di polimerizzazione	$N_i M_i$	$N_i M_i^2$
15	10	150	1500
35	100	3500	350000
90	500	45000	22500000
98	1000	98000	98000000
50	5000	250000	1250000000
5	50000	250000	12500000000
$\sum_i N_i = 293$		$\sum_i N_i M_i = 646650$	$\sum_i N_i M_i^2 = 13870851500$

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \cong 2207$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \cong 21450$$

3-Indicare il range di determinazione del peso molecolare dell'osmometria a membrana

$$\bar{M}_{n,min} \cong 10^4, \bar{M}_{n,MAX} \cong 10^7$$