

# Reattività relativa dei comonomeri

In una copolimerizzazione esistono due tipi di "growing chain-end":



Prima assunzione: La reattività di  $\dots M_1^*$  e  $\dots M_2^*$  NON dipende da cosa viene prima, ma dipende solo dalla natura di  $M_1^*$  e  $M_2^*$ .

Modello terminale di copolimerizzazione, o Markoviano del 1° ordine  
Sotto queste condizioni, sono possibili 4 diverse reazioni di crescita:



E quindi si avranno le seguenti velocità di scomparsa dei comonomeri:

$$\frac{-d[\text{M}_1]}{dt} = k_{11}[\text{M}_1^*][\text{M}_1] + k_{21}[\text{M}_2^*][\text{M}_1]$$

$$\frac{-d[\text{M}_2]}{dt} = k_{12}[\text{M}_1^*][\text{M}_2] + k_{22}[\text{M}_2^*][\text{M}_2]$$

Indicando come rapporti di reattività

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \text{ e } r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Equazione fondamentale delle copolimerizzazioni

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} = \frac{F_1}{F_2}$$

Indica il rapporto dei due comonomeri nel copolimero, ossia la sua composizione

La composizione istantanea del copolimero dipende SOLO da  $r_1$ ,  $r_2$  e  $M_1/M_2$

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

rappresenta la frazione molare di  $M_1$  nel copolimero quindi  $F_2 = 1 - F_1$

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

rappresenta la frazione molare di  $M_1$  nell'alimentazione quindi  $f_2 = 1 - f_1$

allora la composizione del copolimero si può esprimere come

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Generalmente  $d[M_1]/d[M_2]$  E' DIVERSA da  $[M_1]/[M_2]$ , quindi la composizione dell'alimentazione cambia durante la copolimerizzazione e anche la composizione del copolimero : COMPOSITION DRIFT

# Reattività relativa dei comonomeri

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Se  $r_1$  e  $r_2 > 1$  vuol dire che  $k_{11} > k_{12}$  e  $k_{22} > k_{21}$

Ossia, i monomeri tendono ad omo- piuttosto che a co-polimerizzare

Se  $r_1$  e  $r_2 < 1$  vuol dire che  $k_{11} < k_{12}$  e  $k_{22} < k_{21}$

Ossia, i monomeri tendono ad co- piuttosto che a omo-polimerizzare

Casi particolari:

1) Se  $r_1 \cdot r_2 = 1$  : Copolimerizzazione ideale

2) Se  $r_1 \cdot r_2 = 0$  : Copolimerizzazione alternata

3) Se  $r_1$  e  $r_2 > 1$  : Copolimerizzazione a blocchi

# Copolimerizzazione ideale: $r_1 \cdot r_2 = 1$

Copolimerizzazione ideale avviene quando le due specie propaganti  $M_1^*$  e  $M_2^*$  mostrano reattività identica verso i due comonomeri

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

Questo vuol dire che se  $M_1$  è, per esempio, 3 volte più reattivo di  $M_2$  con una catena di tipo  $M_1^*$  (ossia  $r_1 = k_{11}/k_{12} = 3$ ), lo è anche con una catena di tipo  $M_2^*$  (ossia  $r_2 = k_{22}/k_{21} = 1/3$ ).

In altre parole, la composizione del polimero dipende solo dalla reattività relativa dei due monomeri  $M_1$  e  $M_2$ , mentre non dipende dalla natura del terminale di catena. (Molte copolimerizzazioni ioniche)

## Copolimerizzazione ideale: $r_1 \cdot r_2 = 1$

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad r_1 = \frac{1}{r_2}$$

1:  $r_1 = r_2 = 1$

In queste condizioni non c'è selezione. Le quattro reazioni fondamentali (due di omo e due di co-polimerizzazione) hanno la stessa velocità ( $k_{11} = k_{12} = k_{21} = k_{22}$ ). Il copolimero sarà random, ed avrà la stessa composizione dell'alimentazione.

2:  $r_1 \neq 1$

In questo caso un monomero è più reattivo dell'altro verso tutte e due le specie propaganti ( $M_1$  se  $r_1 > 1$ ). Delle quattro reazioni fondamentali le due che coinvolgono  $M_1$  sono più veloci ( $k_{11} > k_{12}$ ,  $k_{21} > k_{22}$ ). A parità di concentrazione dei due monomeri il copolimero sarà sempre random, ma sarà più ricco nel monomero più reattivo ( $M_1$  se  $r_1 > 1$ ).

Se  $r_1 \gg 1$  o  $\ll 1$ , diventa complicato inserire il comonomero meno reattivo. Se  $r_1 = 20$  e  $r_2 = 0.05$ , con un'alimentazione  $[M_2]/[M_1] = 80/20$ , si arriva ad un copolimero con 16.7% di  $M_2$ .

## Copolimerizzazione alternata: $r_1 \cdot r_2 = 0$

Copolimerizzazione alternata avviene quando le due specie propaganti  $M_1^*$  e  $M_2^*$  mostrano reattività maggiore verso il comonomero

$$r_1, r_2 < 1$$

Comportamento alternato estremo,  $r_1 = r_2 = 0$ :  $M_1^*$  e  $M_2^*$  addizionano, rispettivamente, solo  $M_2$  e  $M_1$ . Si ottiene un copolimero strettamente alternato, e la composizione del copolimero è 50%  $M_1$  e 50%  $M_2$ , qualunque sia la composizione dell'alimentazione.

Comportamento alternato moderato,  $r_1$  e/o  $r_2 \sim 0$ :  $M_1^*$  e  $M_2^*$  mostrano solo una forte preferenza per, rispettivamente,  $M_2$  e  $M_1$ . Il risultato è un copolimero tendenzialmente alternato, e la composizione del copolimero dipende dalla composizione dell'alimentazione.

## Copolimerizzazione a blocchi: $r_1 > 1, r_2 > 1, r_1 \cdot r_2 > 1$

Copolimerizzazione a blocchi avviene quando le due specie propaganti  $M_1^*$  e  $M_2^*$  mostrano reattività minore verso il comonomero

$$r_1, r_2 > 1$$

Se  $r_1$  e  $r_2 > 1$ :  $M_1^*$  e  $M_2^*$  mostrano una forte preferenza per, rispettivamente,  $M_1$  e  $M_2$ , ossia per la omopolimerizzazione. Il risultato è un copolimero a blocchi. La composizione del copolimero dipende dalla composizione dell'alimentazione e, ovviamente, dalla reattività relativa dei due monomeri.

Pochissimi casi di copolimerizzazione a blocchi  
Importanza delle polimerizzazioni viventi

## Casi pratici: Stirene

La maggior parte dello stirene viene copolimerizzato. Solo 1/3 viene convertito in omopolimeri. Omopolimero dello stirene è fragile, bassa resistenza ad impatto, attaccabile da solventi. La copolimerizzazione ne migliora le proprietà.

Principali comonomeri:

Acrilonitrile al 10%-40% (SAN polymers):

migliora la resistenza all'impatto e a solventi

1,3-butadiene al 30%-50% (gomme SBR): proprietà elastomeriche

Acrilonitrile e 1,3-butadiene (resine ABS): tutte e tre le proprietà migliorano

$M_1$	$r_1$	$M_2$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Copolimero
Stirene	0.29	Acrilonitrile	0.020	0.006	Molto alternato
Stirene	0.58	1,3-butadiene	1.4	0.812	ideale, quasi-random

# Casi pratici: Etilene

Circa il 25% del LDPE in realtà è un copolimero.

Principali comonomeri:

Acetato di vinile fino al 30% (EVA copolymers):

Diminuisce la cristallinità, la  $T_g$  e la  $T_m$ .

Copolimeri EVA con 10% VA: packaging di alimenti da surgelare

Copolimeri EVA con 25% VA: guarnizioni, tubature flessibili, isolante

Acrilati fino al 30%, migliorano flessibilità e proprietà termiche/meccaniche

$M_1$	$r_1$	$M_2$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Copolimero
Etilene	0.79	Vinil-acetato	1.4	1.11	Ideale, quasi-random
Etilene	0.01	<i>n</i> -Bu acrilato	14	0.14	Moderatamente alternato