

Polimeri



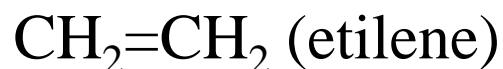
- I polimeri sono macromolecole (molecole ad elevato peso molecolare) costituite da un elevato numero di gruppi molecolari (unità ripetitive) uniti mediante legami covalenti a formare delle lunghe catene.
- Si dividono in
 - polimeri termoplastici
 - polimeri termoindurenti
 - elastomeri (gomme)

Polimeri

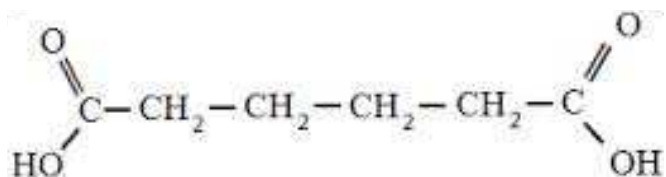


- I polimeri sono ottenuti a partire da molecole a basso peso molecolare (monomeri) attraverso reazioni di polimerizzazione.
- I monomeri devono essere molecole contenenti 2 o più gruppi funzionali (gruppi reattivi) in modo da potersi unire l'un l'altro attraverso reazioni chimiche e portare alla formazione della macromolecola.
- Esempi di monomeri:

- Molecole contenenti doppi o tripli legami



- Diacidi, diammine, dialcoli, composti a molecola ciclica (es. ossido di etilene)



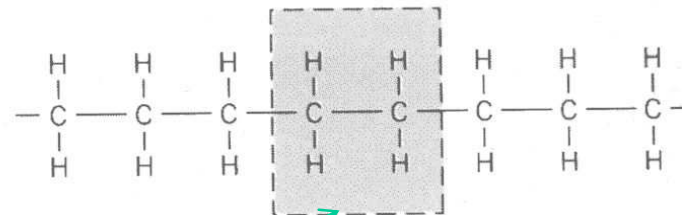
Polimeri



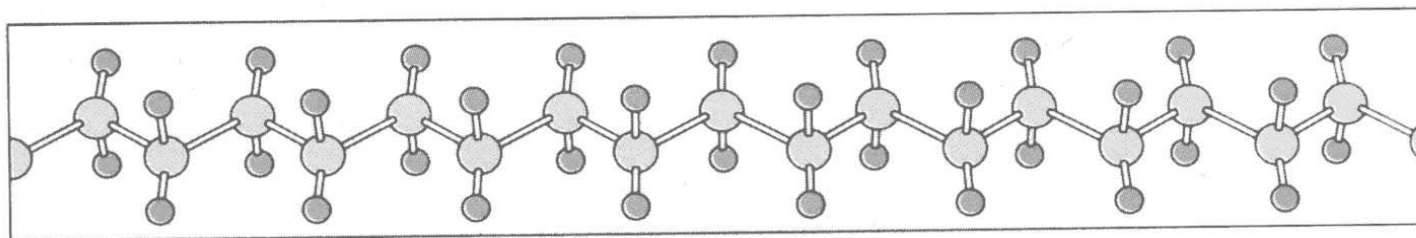
Monomero: etilene $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Polimero: polietilene $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$

n = grado di polimerazione = numero di unità ripetitive presenti nella macromolecola



Unità ripetitiva

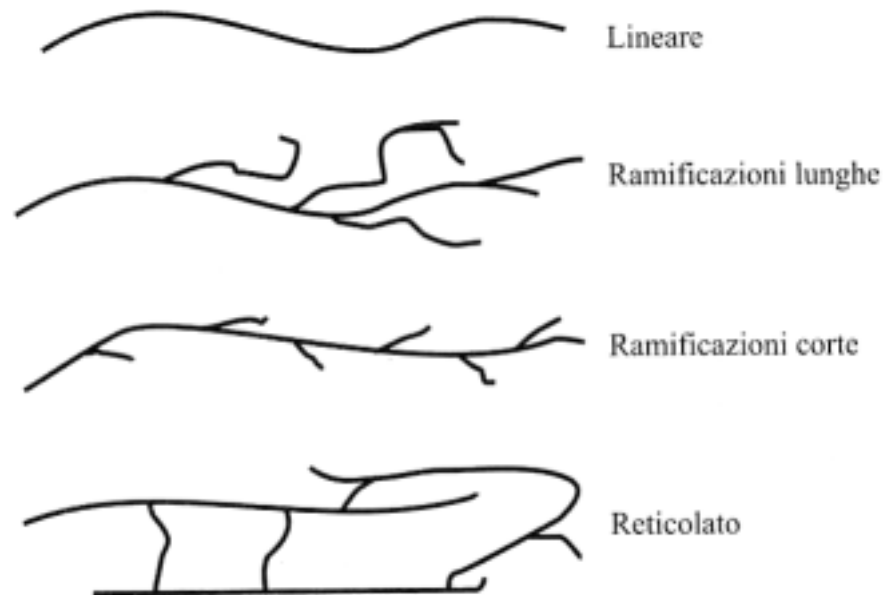


(b)



Polimeri

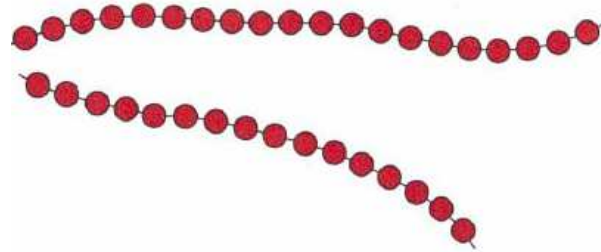
- Se un monomero è bifunzionale può dare vita ad un polimero a catena o lineare o ramificata.
- Se un monomero ha più di due funzioni reattive la polimerizzazione può avvenire in più di due direzioni e si possono formare macromolecole tridimensionali reticolate, o ramificate.



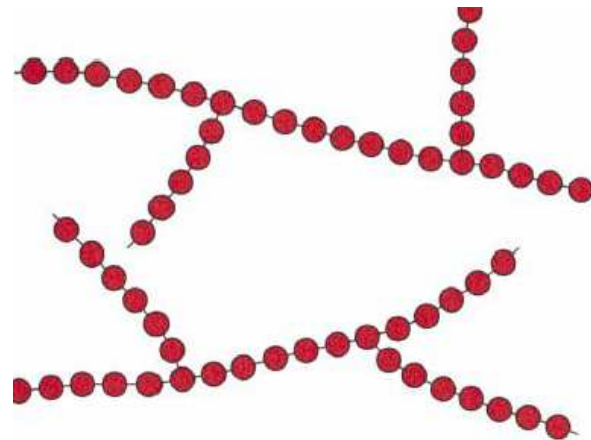
Polimeri Termoplastici



- **LINEARI**: tra le catene coesistono **legami secondari (tipo Van der Waals)** che permettono la loro compattazione.



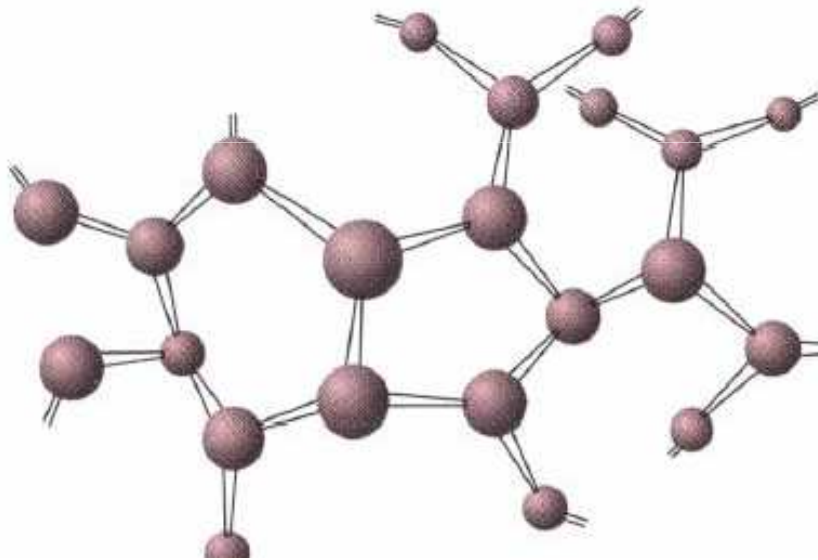
- **RAMIFICATI**: possibilità di impacchettamento ridotta rispetto ai polimeri lineari: sono polimeri meno densi. Le ramificazioni indeboliscono i legami secondari.



Polimeri Termoisolanti



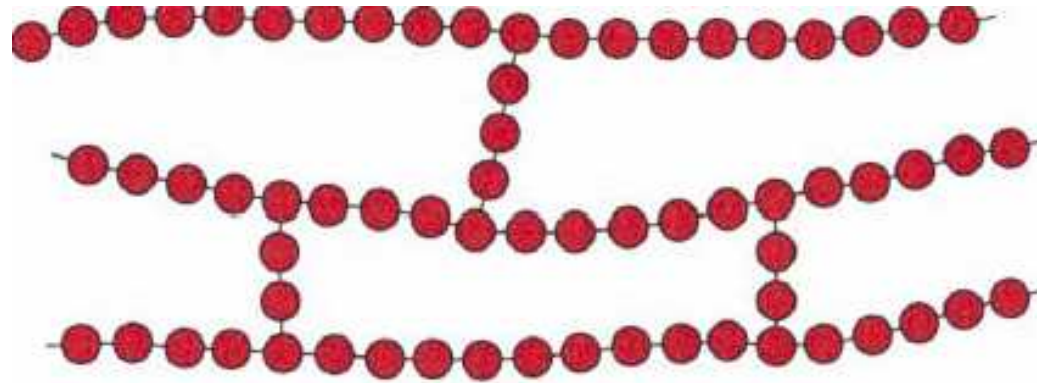
- **RETICOLATI:** strutture tridimensionali derivate da monomeri trifunzionali.



Elastomeri



- **CROSS-LINKED:** catene interconnesse da un piccolo numero di legami forti covalenti, spesso ottenuti aggiungendo degli elementi pontanti.



Reazioni di Polimerizzazione



I polimeri si ottengono mediante reazioni di polimerizzazione durante le quali molte molecole (migliaia) di monomero si legano a formare lunghe macromolecole.

I principali meccanismi di polimerizzazione sono:

- Polimerizzazione a catena
- Polimerizzazione a stadi



Polimerizzazione a catena

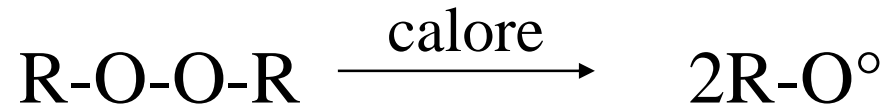
- La polimerizzazione a catena avviene in tre stadi:
 - 1) iniziazione
 - 2) propagazione
 - 3) terminazione

Polimerizzazione a catena

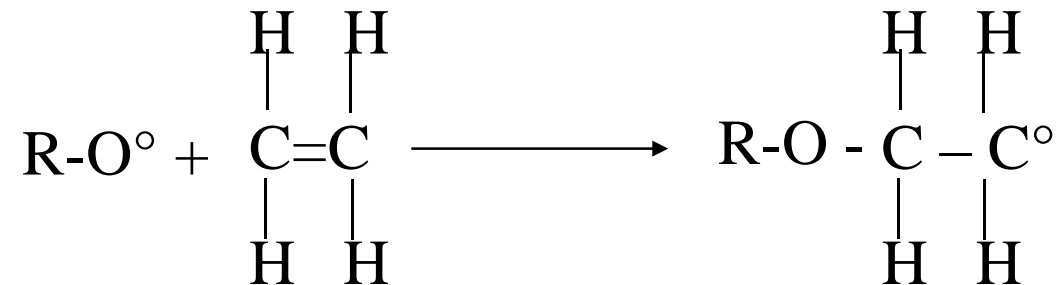


1. Iniziazione:

Consiste nell'attivazione delle molecole del monomero mediante apertura del doppio legame ad opera di un radicale libero (gruppo di atomi con un elettrone spaiato che può legarsi covalentemente con un elettrone spaiato di un'altra molecola)



Formazione di radicali liberi da perossidi



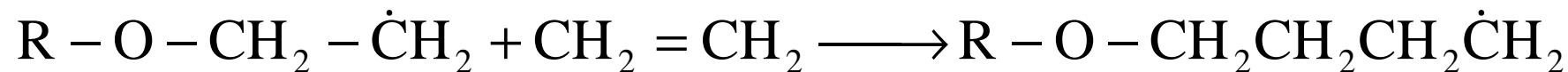
Apertura del doppio legame ad opera di un radicale libero

Polimerizzazione a catena



2. Propagazione:

Si aggiungono unità monomeriche alla catena. E' un processo energeticamente favorito in quanto la somma delle energie dei polimeri prodotti è minore della somma delle energie dei monomeri.

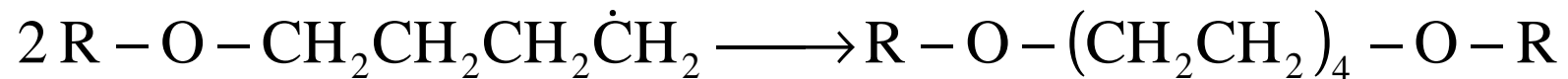


Polimerizzazione a catena

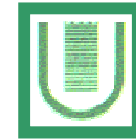


3. Terminazione:

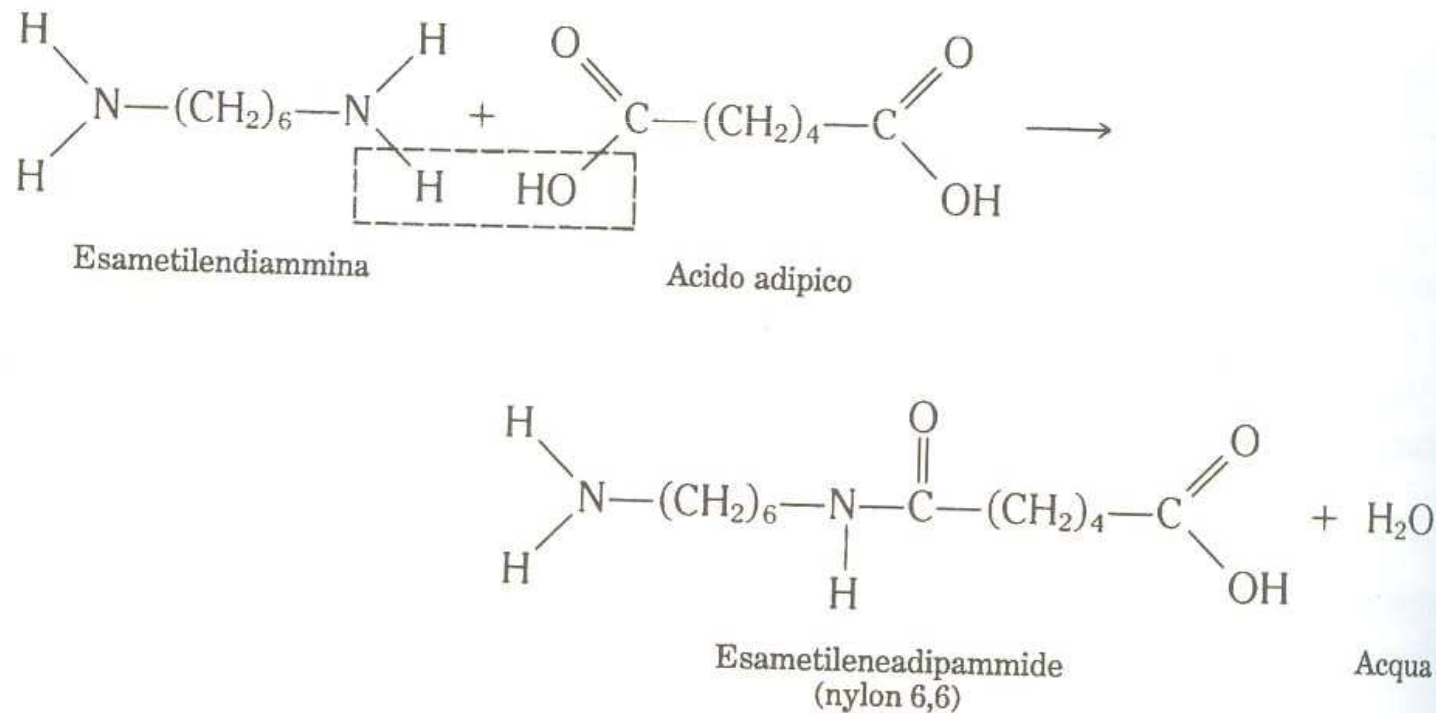
Avviene mediante addizione di un radicale libero o con la combinazione di due catene. A volte sono tracce d'impurità a chiudere la catena.



Polimerizzazione a stadi (o per condensazione)



I monomeri reagiscono chimicamente tra loro e formano polimeri lineari. In genere si ottiene una molecola piccola come prodotto secondario.



Polimeri: Peso molecolare



- Durante le reazioni di polimerizzazione si formano molte catene di lunghezza differente e quindi di peso molecolare differente.
- Esisterà perciò una distribuzione dei pesi molecolari ed un peso molecolare medio:

$$\bar{M} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{Peso molecolare medio numerale}$$

n_i = n° catene con peso molecolare M_i

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad \text{Peso molecolare medio ponderale}$$

w_i = quantità in peso di catene con peso molecolare M_i

Polimeri: grado di polimerizzazione



$$n_n = \frac{\bar{M}}{m_{u.r.}} \quad \text{grado di polimerizzazione medio numerale}$$

peso molecolare unità ripetitiva = $m_{u.r.}$

$$\bar{M} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad \text{Peso molecolare medio numerale}$$

Polimeri: grado di polimerizzazione



$$n_{w} = \frac{\bar{M}_w}{m_{u.r.}} \quad \text{grado di polimerizzazione medio ponderale}$$

peso molecolare unità ripetitiva = $m_{u.r.}$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad \text{Peso molecolare medio ponderale}$$

Omopolimeri e Copolimeri



Le reazioni di polimerizzazione possono avvenire tra **monomeri dello stesso tipo** o tra **monomeri di diverso tipo** portando rispettivamente alla formazione di **omopolimeri** e **copolimeri**.

- Omopolimeri:

Sono materiali polimerici costituiti da catene formate da singole unità ripetitive

Es.: A-A-A-A-A-A

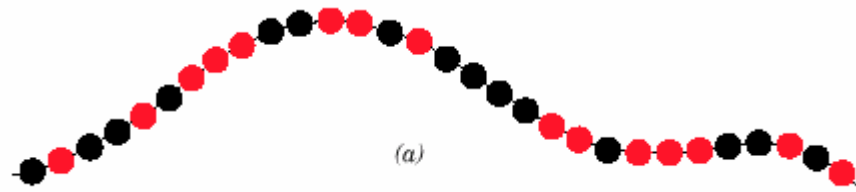
- Copolimeri:

Sono materiali polimerici costituiti da catene formate da due o più unità ripetitive chimicamente differenti disposte in diverse sequenze

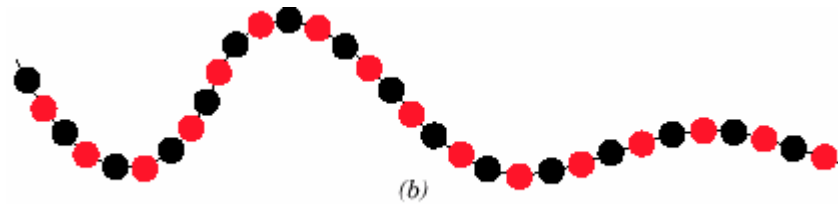
Copolimeri



Copolimeri casuali A-B-B-A-A-A-B-B-B-A-B-A



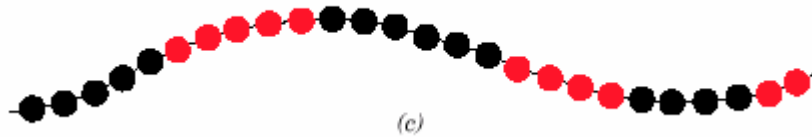
Copolimeri alternati A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B



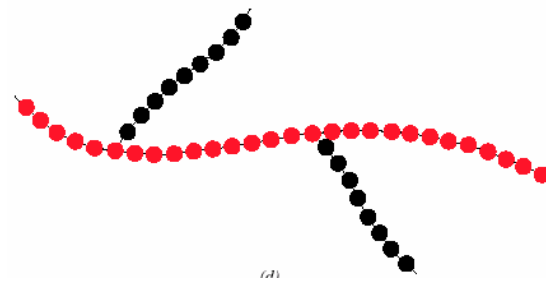
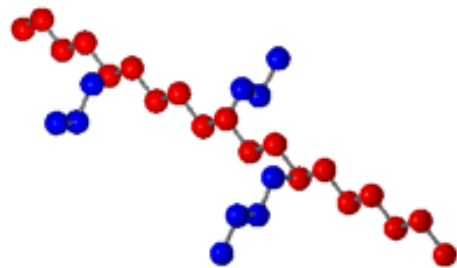
Copolimeri



Copolimeri a blocchi A-A-A-A-A-B-B-B-B-B



Copolimeri ad innesto A-A-A-A-A-A-A-A-A-A



|
B

|
B

B

B

B

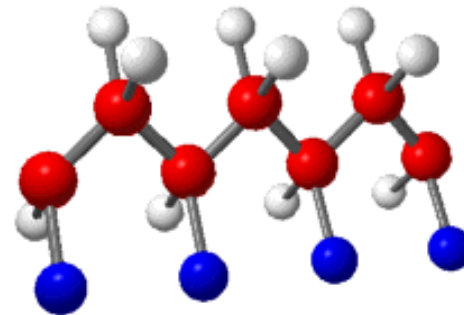
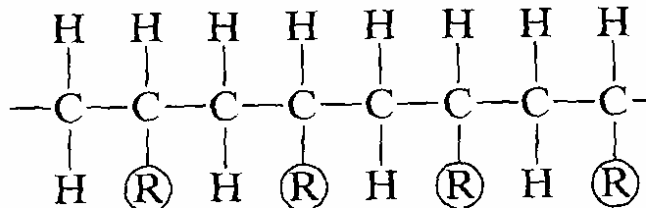
B

Stereoisomerismo



Catene polimeriche aventi la stessa composizione chimica possono avere diversa configurazione spaziale.

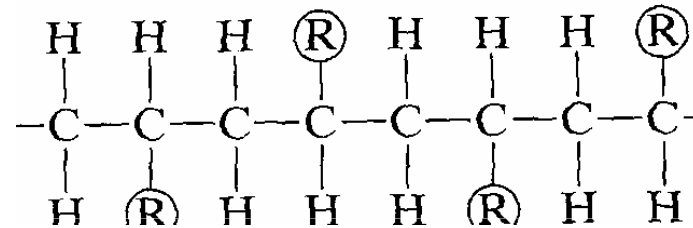
• **Polimero isotattico**: tutti i gruppi laterali R sono posti dallo stesso lato della catena di atomi di carbonio.



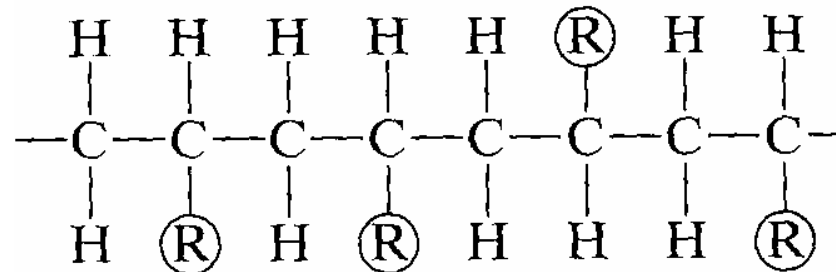
Stereoisomerismo



- **Polimero sindiotattico**: i gruppi laterali R sono disposti in modo alternato da un lato e dall'altro della catena di atomi di carbonio



- **Polimero atattico**: i gruppi R sono disposti casualmente su entrambi i lati della catena di atomi di carbonio.



Stereoisomerismo

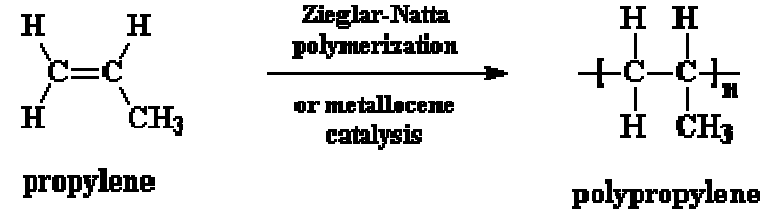
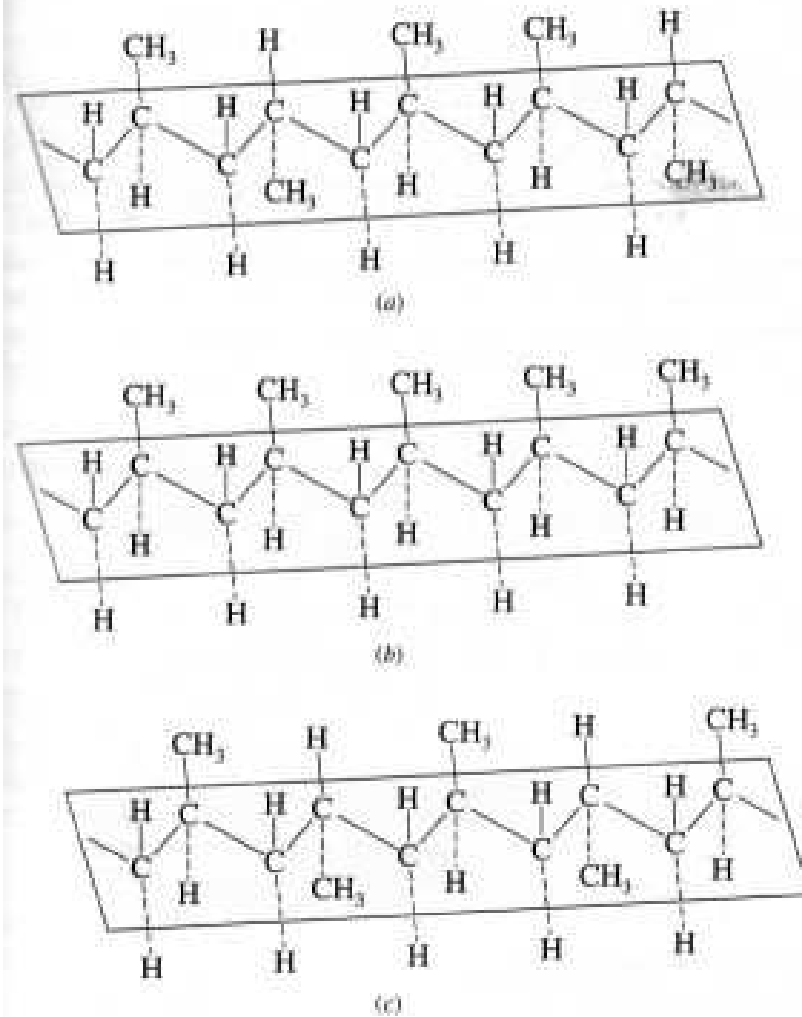


Figura 9.19
 Stereoisomeri del polipropilene. (a) Isomero atattico nel quale i gruppi laterali CH₃ sono disposti casualmente su entrambi i lati della catena principale di atomi di carbonio. (b) Isomero isotattico nel quale i gruppi CH₃ sono tutti dallo stesso lato della catena principale. (c) Isomero sindiotattico nel quale i gruppi CH₃ si alternano regolarmente da un lato e dall'altro della catena principale. (Da G. Crespi e L. Luciani, *Olefin Polymers (Polyethylene)*, in "Encyclopedia of Chemical Technology," vol. 16, Wiley, p. 454.)

Polimeri termoplastici



- Richiedono l'intervento del calore per essere formati e dopo raffreddamento mantengono la forma in cui sono stati modellati.

Polimeri termoplastici



- Possono essere ulteriormente riscaldati e rimodellati in nuove forme mole volte.
- Sono formati da catene principali molto lunghe e le interazioni tra le catene avvengono tramite legami secondari.
- Sono termoplastici il polietilene (PE), il polipropilene (PP), il polivinilcloruro (PVC), il nylon, il polistirene (PS).

Polimeri termoplastici



- I termoplastici possono essere amorfi o parzialmente cristallini (semicristallini).
- Per poter essere semicristallini, i polimeri devono avere due criteri di cristallizzabilità:
 1. **Regolarità di costituzione** (lungo la catena polimerica, ci deve essere un ordine in cui gli atomi si ripetono)
 2. **Regolarità di configurazione** (polimeri isotattici e sindiotattici)

Anche con polimeri altamente cristallizzabili non si può ottenere una completa cristallizzazione a causa delle sovrapposizioni delle catene (grado di cristallinità 5-95% del volume totale).

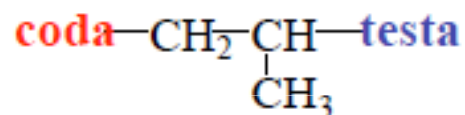
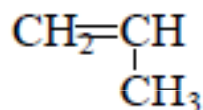
La presenza di ramificazioni laterali nella catena favorisce la formazione di una struttura non cristallina.



Polimeri termoplastici

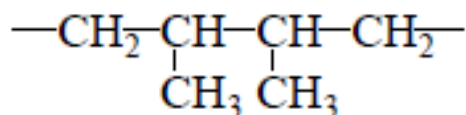
Regolarità di costituzione

unità costituzionali a struttura non simmetrica dei polimeri vinilici possono concatenarsi in modi diversi

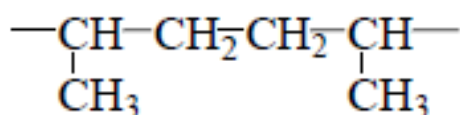


polimero regiolegolare
concatenamento regolare
(testa-coda)

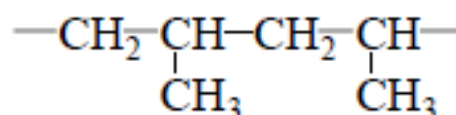
testa-testa



coda-coda



testa-coda

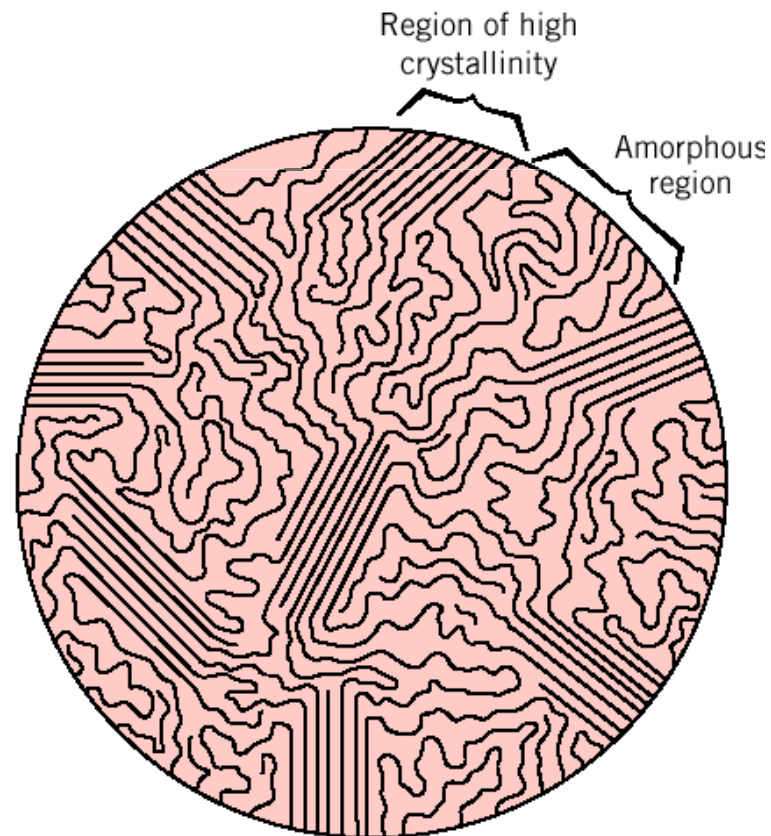


Polimeri vinilici: la loro costituzione è definita regolare, se l'arrangiamento sequenziale delle unità monomeriche è del tipo testa-coda.

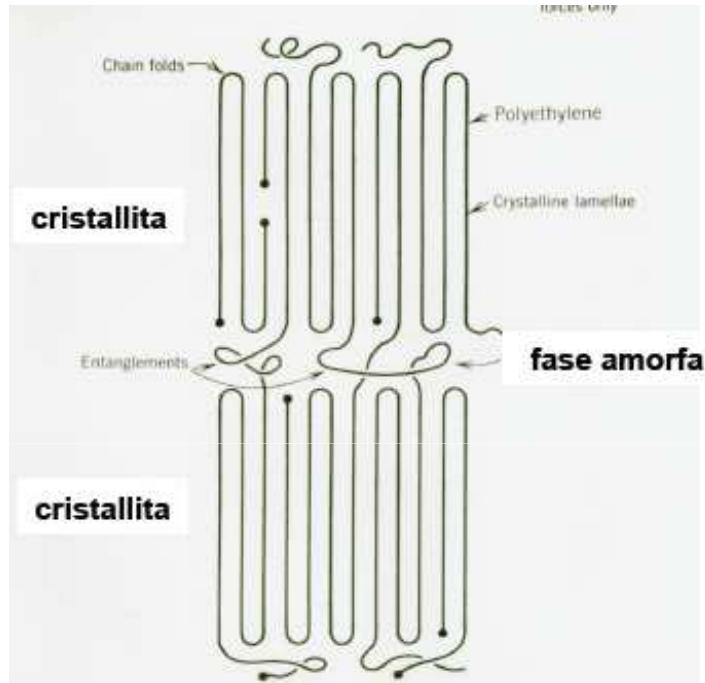
Polimeri termoplastici semicristallini



- Sono costituiti da zone cristalline (in cui le catene polimeriche sono disposte in maniera ordinata) intervallate da zone amorse.
- Le regioni cristalline (dette cristalliti) hanno dimensioni comprese tra 5 e 50 nm



Polimeri termoplastici semicristallini



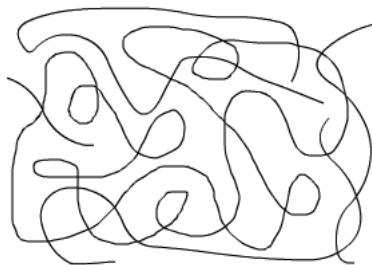
Zona cristallina caratterizzata da un ripiegamento delle catene polimeriche



Catena ripiegata



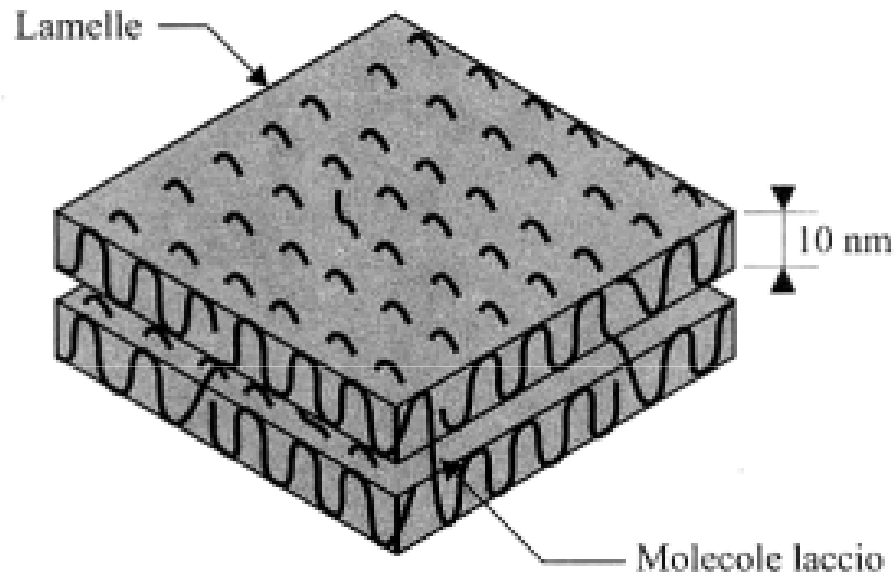
Gomitolo statistico



Le zone amorfe sono schematizzabili mediante un gomitolino casuale.

Una catena può appartenere sia a zone cristalline che a zone amorfe

Polimeri termoplastici semicristallini



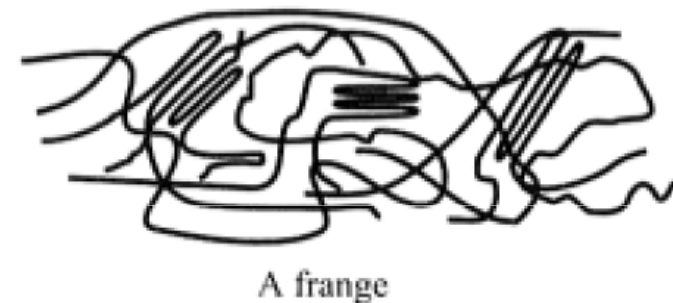
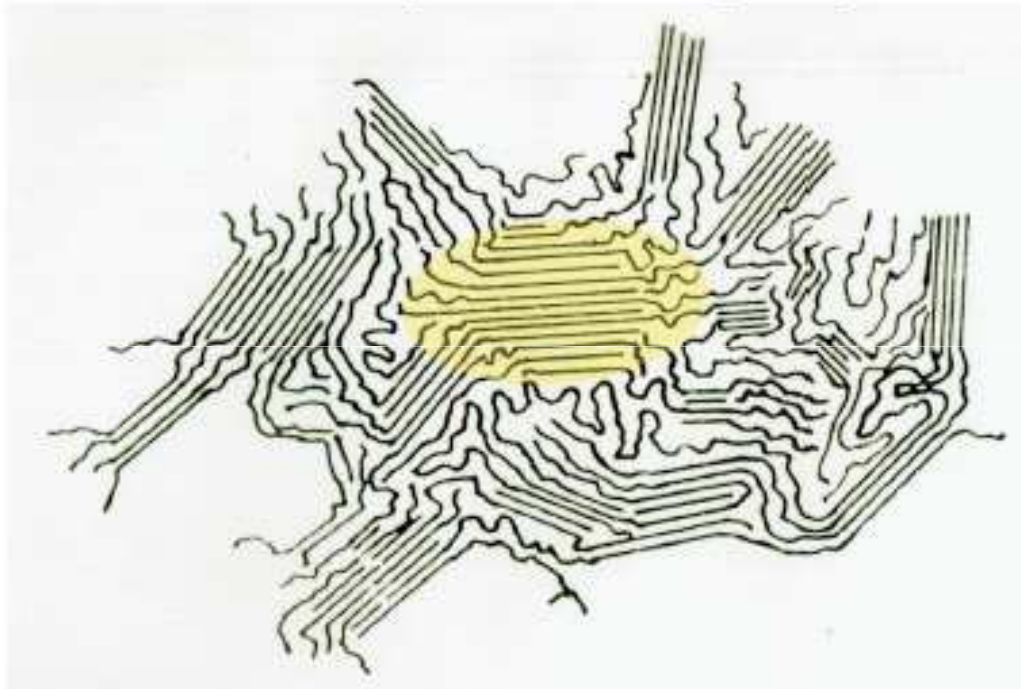
La struttura a catena ripiegata si sviluppa nelle tre direzioni dello spazio. Ogni singolo piano della struttura a catena ripiegata viene definito **lamella**.

Le singole lamelle sono collegate tra loro da quelle parti di catena che non sono disposte in modo ordinato. Ogni catena può partecipare alla formazione di più lamelle svolgendo ruoli diversi: formazione della parte cristallina, formazione dei lacci che tengono unite le diverse lamelle, formazione delle cilia che fuoriescono dalle lamelle.

Polimeri termoplastici semicristallini



modello dello stato cristallino
(micelle frangiate)



Le micelle frangiate sono costituite da fasci di segmenti di catene diverse. Ogni catena può partecipare alla formazione di più micelle.

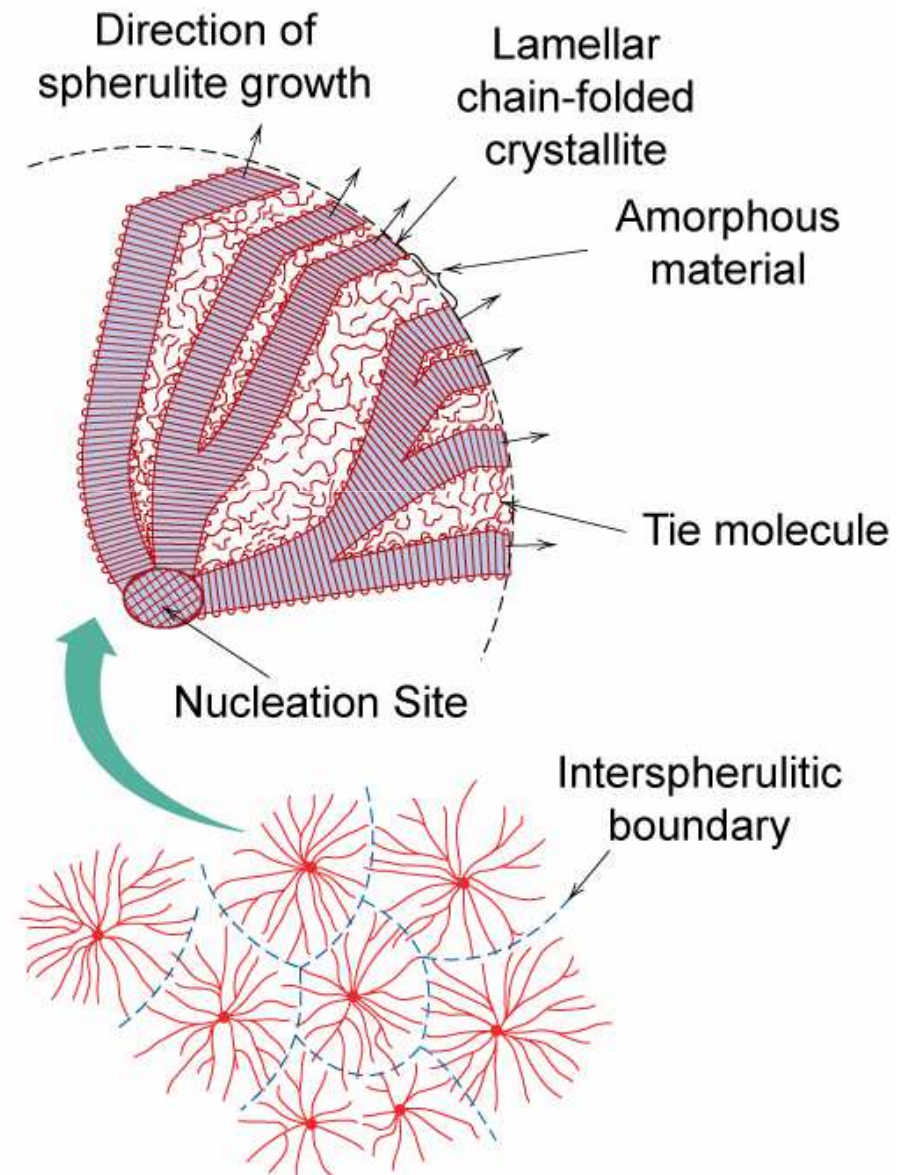
Una catena può appartenere sia a zone cristalline che a zone amorfe.

Polimeri termoplastici semicristallini

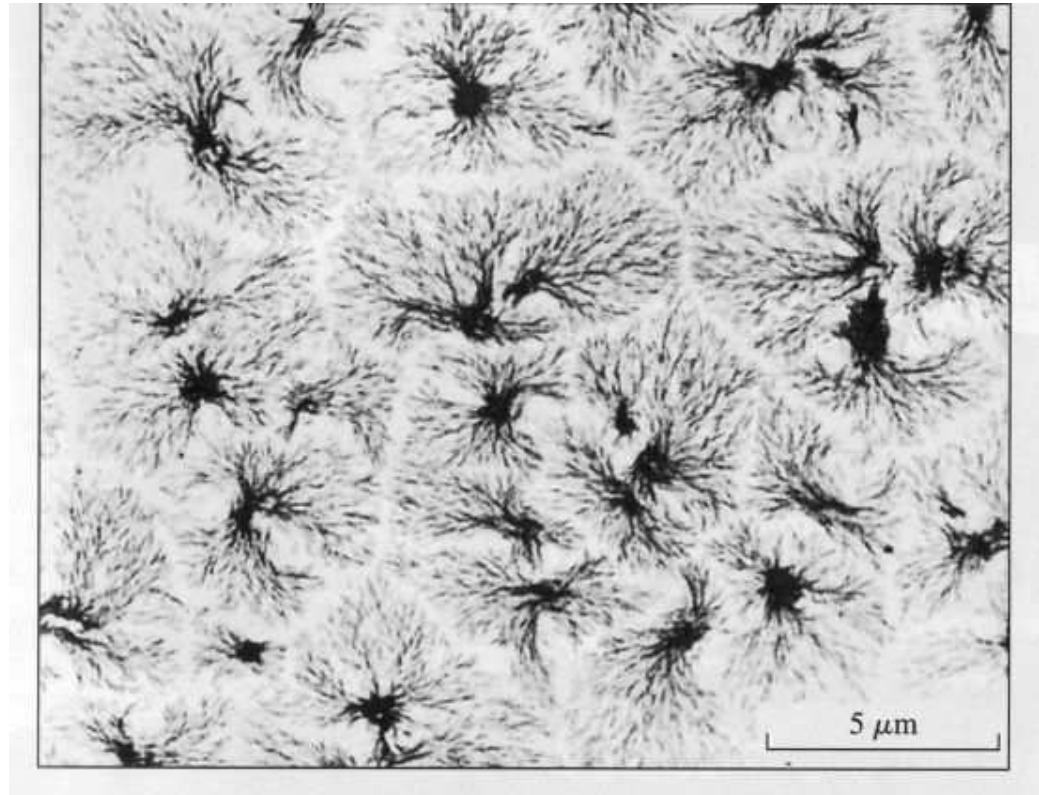


- **Sferuliti:** aggregati tridimensionali di lamelle a forma approssimativamente sferica.

- A partire da un nucleo centrale, le lamelle si sviluppano radialmente e si diramano dando luogo ad una struttura a simmetria sferica.



Polimeri termoplastici



Struttura sferulitica in un film di polietilene a bassa densità

Aree scure: regioni sferulitiche costituite da lamelle

Aree bianche: regioni amorfe



Fattori che influenzano la cristallinità

Il grado di cristallinità dipende:

- dalla velocità di raffreddamento durante la solidificazione
- dalla configurazione delle catene
- dalla composizione chimica

Polimeri che cristallizzano facilmente	Polimeri che cristallizzano difficilmente
Unità ripetitive chimicamente semplici (es. polietilene, politetrafluoroetilene)	Unità ripetitive chimicamente complesse (es. Poliisoprene)
Polimeri lineari	Polimeri ramificati, a legami incrociati, reticolati
Sindiotattici e isotattici	Atattici
Copolimeri alternati e a blocchi	Copolimeri casuali e ad innesto



Polimeri termoplastici

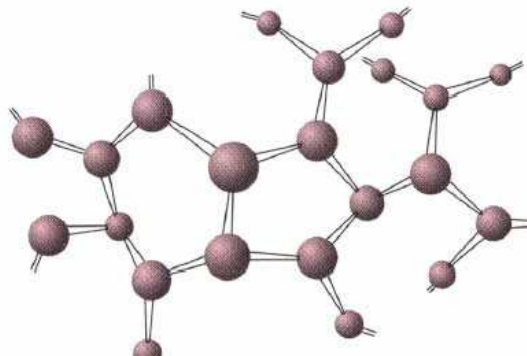
- In generale maggiore è il grado di cristallinità di un materiale polimerico, maggiore è la sua resistenza a trazione, maggiore densità, stabilità termica.

Polimeri termoisindurenti



- Una volta modellati in una forma, vengono **reticolati ed induriti** attraverso una reazione chimica (generalmente attivata dall'aumento della temperatura) ed il loro successivo riscaldamento non permette di rimodellarli, ma provoca il **degrado e la decomposizione**.

Polimeri termoisindurenti



Struttura molecolare reticolata

Esempi tipici di polimeri termoisindurenti sono le resine fenoliche, le resine epossidiche e quelle poliestere.

Elastomeri (gomme)



- Sono materiali polimerici le cui dimensioni possono variare enormemente sotto sforzo e poi ritornare ai valori originali quando lo sforzo viene rimosso
- Esempi tipici sono la gomma naturale (il poliisoprene) e la gomma stirene-butadiene.

Elastomeri (gomme)



Per migliorare le prestazioni meccaniche degli elastomeri, viene effettuato un processo di reticolazione mediante “ponti” di zolfo detto **vulcanizzazione**.

Il processo ha lo scopo di limitare i movimenti molecolari.

