

Storia dei polimeri

1832: Berzelius conia il termine “polimerico” per indicare due composti chimici caratterizzati dalla stessa formula empirica, ma diverso peso molecolare.

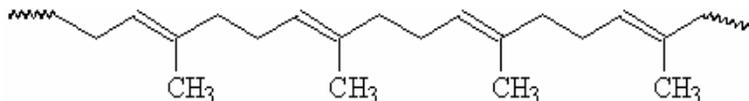
Fino al 1920 il comportamento delle sostanze polimeriche naturali (cellulosa, amido, gomma naturale e proteine) veniva spiegato assumendo che esse fossero caratterizzate dall’aggregazione di molte molecole piccole tenute insieme da valenze “parziali” (teoria micellare, basata sull’osservazione che in soluzione queste sostanze presentavano un comportamento colloidale).

1920: Staudinger (premio Nobel nel 1953) contesta la teoria micellare e conia il termine “macromolecola” indicando l’esistenza di sostanze caratterizzate da molecole ad elevato peso molecolare.

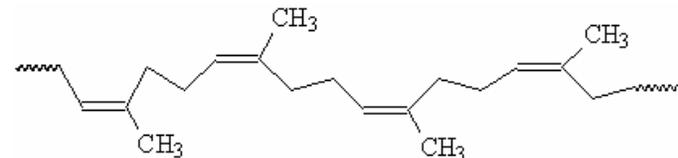
Nel 1922 si credeva ancora che la cellulosa fosse un tetrasaccaride ciclico e che i cicli fossero associati fisicamente tra loro con legami secondari.

Il concetto macromolecolare non fu accettato facilmente, ma con l’avvento delle nuove tecniche analitiche come la diffrazione dei raggi X da parte dei solidi, dopo una decina di anni, questo concetto venne definitivamente confermato da prove sperimentali.

1928: Meyer e Mark, attraverso studi cristallografici, risolsero la struttura della gomma naturale, basata su una sequenza di doppi legami in catena di tipo “cis”. In seguito venne dimostrato che la guttaperca, polimero naturale avente la stessa costituzione chimica della gomma, era caratterizzata da una sequenza di doppi legami con configurazione “trans”.



Gutta Percha (trans-1,4-polyisoprene)



Natural Rubber (cis-1,4-polyisoprene)

L’aver chiarito la struttura chimica delle macromolecole aprì immediatamente nuovi orizzonti alla ricerca scientifica, alla tecnologia e all’industrializzazione, portando alla sintesi e alla commercializzazione delle poliammidi (nylon), dei poliesteri e delle polianidridi.



Berzelius conia il termine "polimerico"

1832



Schönbein perfeziona la sintesi della **nitrocellulosa**

1845



Leo Baekeland produce la prima plastica sintetica, la **bakelite**

1907

Staudinger conia il termine "macromolecola"



1920



Gibson e Fawcett (ICI) scoprono per caso il polietilene (**politene**)

1933

La ICI produce il polimetil metacrilato (**acrilico**)

1936



Otto Bayer brevetta il **poliuretano**

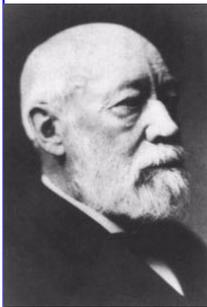
1937

1844

Goodyear scopre la **vulcanizzazione**



1868



John W. Hyatt producono la **celluloide** da nitrato di cellulosa e canfora

1912

Klatte brevetta il processo di produzione del **PVC**



Fritz Klatte

1929

Le industrie I.G.Farben producono il **polistirene**



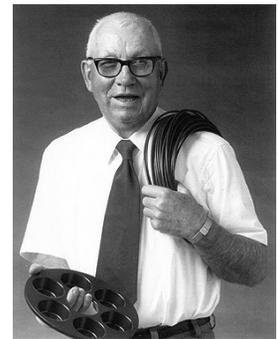
1935

W. Carothers (DuPont) produce l'esametilen-diammina (**nylon**)



1938

Plunkett (DuPont) scopre per caso il politetrafluoroetilene (**PTFE**)



polimeri sintetici

Inizialmente i polimeri sintetici avevano lo scopo di imitare i polimeri naturali più importanti (nylon → seta).

Nessun altro gruppo di composti ha inciso sulla nostra esistenza quotidiana come quello dei polimeri sintetici, dalle materie plastiche, agli adesivi e vernici, dalle tazzine di polistirene alle valvole cardiache artificiali.

Un polimero è una macromolecola costituita da una sequenza di unità minori, dette monomeri.

Sono chimicamente molto più semplici della maggior parte dei biopolimeri, ma manifestano comunque un'immensa diversità di strutture e di proprietà a seconda del monomero e delle condizioni di polimerizzazione.

Classificazione in base al metodo di sintesi

* POLIMERI DI ADDIZIONE

Originati da una polimerizzazione a catena, nella quale un iniziatore si somma ad un doppio legame, fornendo un intermedio reattivo. Questo reagisce a sua volta con una seconda molecola di monomero, fornendo un secondo intermedio, che reagirà con una terza molecola e così via. Il polimero prende corpo man mano che i monomeri si sommano all'estremità reattiva della catena in accrescimento. L'iniziatore può essere un anione, un catione o un radicale e l'unità monomerica un qualsiasi alchene sostituito.

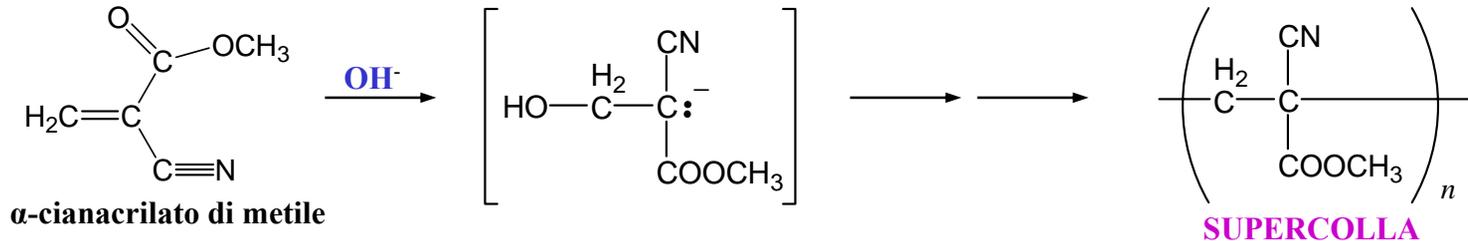
* POLIMERI DI CONDENSAZIONE

Prodotti in processi in cui a formare il legame è una delle reazioni polari fondamentali. Le reazioni coinvolgono due molecole bifunzionali e ciascun legame si forma in modo indipendente dagli altri. Il polimero prodotto è costituito da due monomeri in ordine alterno e nella catena principale presenta generalmente atomi diversi dal carbonio.

polimeri di addizione

Polimerizzazione Anionica

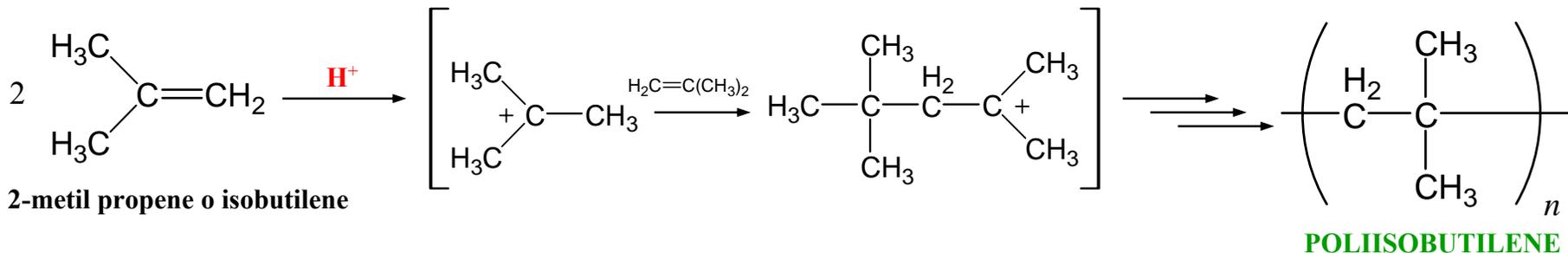
Il meccanismo di polimerizzazione anionico è tipico dei monomeri dotati di **sostituenti elettronattrattori** sul doppio legame (reazione di Michael). Un esempio è dato dall' α -cianacrilato di metile:



La “supercolla”, che può sostenere 1000 Kg per goccia, non è altro che α -cianacrilato di metile puro: poiché sul doppio legame vi sono due gruppi elettronattrattori, l’addizione nucleofila risulta particolarmente favorita, tanto che sono sufficienti piccole tracce di acqua o di base sulla superficie di un oggetto per iniziare la polimerizzazione ed incollare l’oggetto stesso (attenzione: la pelle è un’ottima fonte di iniziatori!).

Polimerizzazione Cationica

La polimerizzazione per via cationica richiede l’impiego di acidi protonici o di Lewis forti e avviene nel caso di monomeri dotati di **sostituenti elettrondonatori** sul doppio legame, come ad esempio il 2-metil propene:

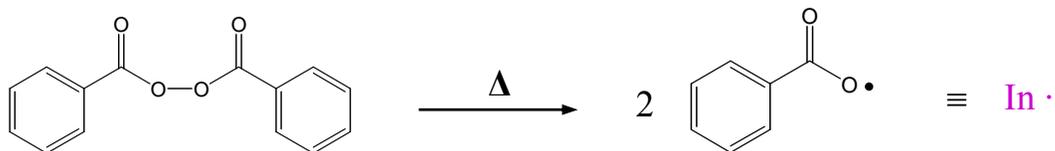


Il poliisobutilene è impiegato ad esempio nella fabbricazione di camere d’aria per autoveicoli e biciclette.

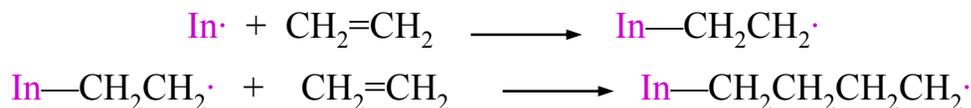
Polimerizzazione Radicalica

In presenza di minime quantità di iniziatore radicalico, molti alcheni a basso peso molecolare subiscono una rapida polimerizzazione. Ad esempio il polietilene, prodotto industrialmente fin dal 1943, viene sintetizzato ad alta temperatura (100-250°C), ad alta pressione (1000-3000 atm) e in presenza di un catalizzatore radicalico come il perossido di benzoile. Come tutte le reazioni radicaliche, la polimerizzazione avviene in tre stadi:

- Stadio 1 - **INIZIO**: avviene in presenza di tracce di radicali derivanti dal catalizzatore.



- Stadio 2 - **PROPAGAZIONE**: uno dei radicali benzoilossi genera un radicale carbonioso su una molecola di etilene che si ad una seconda molecola di etilene, allungando la catena polimerica.



- Stadio 3 - **TERMINE**: la catena polimerica si arresta quando i radicali vengono consumati per combinazione o per dismutazione.

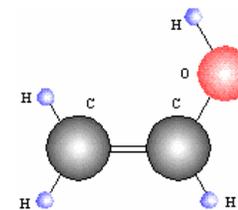


Alcuni polimeri di addizione e loro impieghi

<i>Nome del monomero</i>	<i>Formula</i>	<i>Nome commerciale o comune</i>	<i>Impieghi</i>
Etilene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Polietilene	Imballaggio, bottiglie, isolamento per cavi, pellicole e fogli
Propilene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	Polipropilene	Stampaggio (industria automobilistica), funi, fibre per tappeti
Cloroetilene (cloruro di vinile)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	Polivinilcloruro (PVC), tedlar	Isolamento, pellicole, tubi
Stirene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	Polistirene, polistirolo, stiron	Schiume e oggetti a stampo
Tetrafluoroetilene	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Teflon	Valvole, guarnizioni, rivestimenti
Acrilonitrile	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	Orlon, acrilan	Fibre
Metacrilato di metilene	$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CO}_2\text{CH}_3$	Plexiglas, lucite	Oggetti a stampo, vernici
Acetato di vinile	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCOCH}_3$	Polivinilacetato	Vernici, adesivi
Alcol vinilico	“ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOH}$ ”	Alcol polivinilico	Fibre, adesivi

Crosslinked Polyvinyl Alcohol (PVA)

Polyvinyl alcohol is a polymer made from vinyl alcohol. The structure is shown to the right.

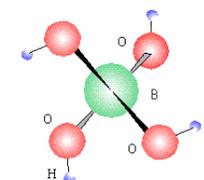
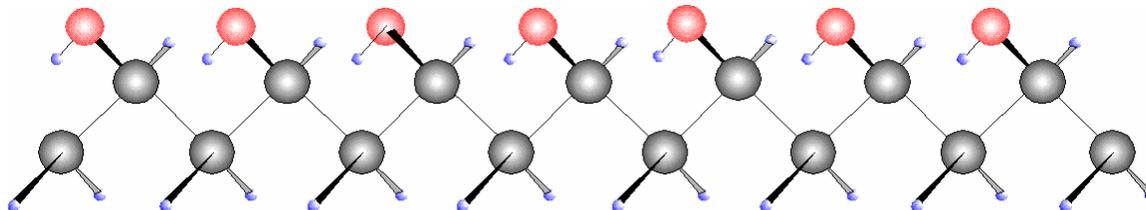


Structure of Vinyl Alcohol

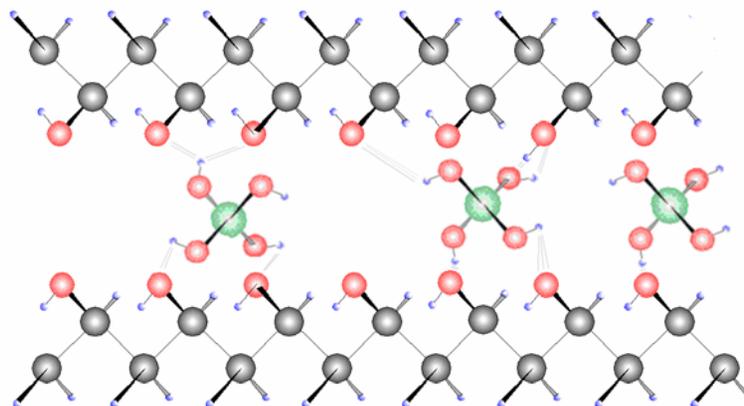
When many vinyl alcohol monomers are linked together a long polymer molecule (PVA) is formed.

A fragment of the structure of the PVA polymer molecule is shown below.

The PVA molecule consists of a long chain of carbon atoms (about 4400 carbon atoms per molecule) to which are attached hydrogen atoms and OH groups.



The addition of borate ion, which has the structure shown on the right, to an aqueous solution of PVA causes dramatic changes in the properties of the solution which can be attributed to the formation of bonds (or crosslinks) between the individual polyvinyl alcohol chains by the borate ion.

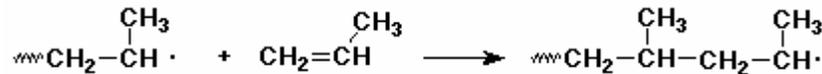


The structure of the resulting crosslinked PVA is shown below. The gray regions represent relatively weak hydrogen bonds. The effect of this crosslinking is to produce a three-dimensional network of polyvinyl alcohol chains. This network traps and immobilizes water molecules, and the resulting product is a "gel". Other examples of gels are fruit jellies, gelatin and "Jello." The properties of the gel will depend upon the amount of crosslinking. In this experiment the amount of crosslinking will be varied by varying the amount of borate ion added to the PVA solution. The effect of changing the amount of crosslinking will be measured by measuring the **viscosity** of the polymer solution. The viscosity of a fluid is a measure of its resistance to flow. For example, molasses is said to be viscous because it does not pour easily.

Aspetti stereochimici della polimerizzazione I catalizzatori di Ziegler-Natta



Una complicazione che sorge durante la polimerizzazione degli alcheni riguarda gli aspetti stereochimici, poiché si generano prodotti con numerosi centri di asimmetria lungo la catena. Così, ad esempio, il polipropilene può formare uno qualsiasi dei tre prodotti stereochimicamente distinti:



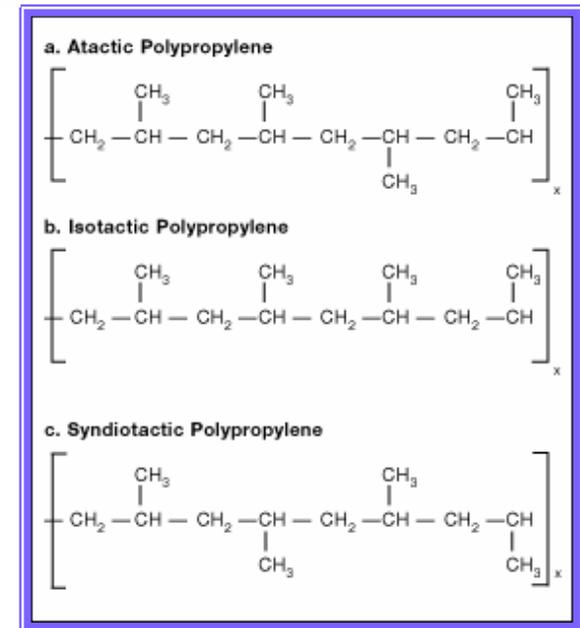
- conformazione ATATTICA
(gruppi metilici disposti casualmente)



- conformazione ISOTATTICA
(gruppi metilici disposti dalla stessa parte)



- conformazione SINDIOTATTICA
(gruppi metilici alternanti da parti opposte)



La tatticità di un polimero ne determina la conformazione più favorevole e questa a sua volta influenza le proprietà meccaniche.

Le tre forme stereochimicamente diverse del polipropilene manifestano alcune proprietà differenti e si possono realizzare stabilendo opportunamente le condizioni della polimerizzazione.

I polimeri atattici sono quelli che derivano dal normale processo di polimerizzazione radicalica, mentre l'impiego di **catalizzatori di Ziegler-Natta** (premio Nobel nel 1963) permette di preparare le forme iso- e sindiotattica.

Nel polipropilene isotattico vi sono interazioni sfavorevoli fra gruppi metilici adiacenti che spingono la molecola a disporsi in una conformazione ad elica; l'associazione di più eliche dovuta alle forze di Van der Waals fra le strutture altamente regolari di molecole, porta ad ottenere un polimero altamente cristallino, forte e durevole, che viene lavorato ed estruso in fogli, tubi o fili (fibre sintetiche).



La struttura disordinata del polipropilene atattico gli conferisce invece una consistenza gommosa, soffice ed elastica, dotata di scarsa resistenza meccanica ed il prodotto non cristallizza per raffreddamento. Le pellicole di polipropilene atattico sono usate ad esempio come involucri di protezione per i vestiti nelle lavanderie a secco o come rivestimento di fili elettrici.



La polimerizzazione radicalica dell'etilene produce un polimero tenero e resistente, noto come polietilene a bassa densità (LDPE), caratterizzato da catene molto ramificate che impediscono un impaccamento efficiente, per cui l'LDPE è amorfo e trasparente, con punto di fusione di circa 108°C, quindi non utilizzabile con acqua bollente.



Il polietilene lineare prodotto con il processo di Z-N (detto polietilene ad alta densità, HDPE), altamente cristallino, ha sia densità che punto di fusione (133°C) superiori a quelli del polietilene a bassa densità, ed è fino a 10 volte più resistente ed opaco.



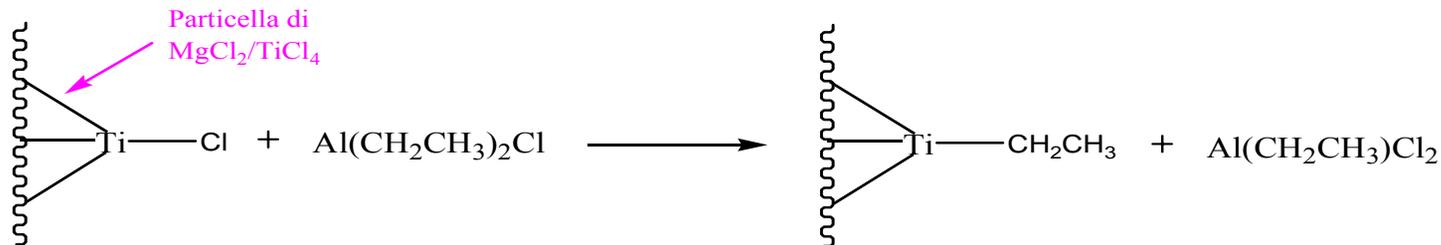
I catalizzatori di Ziegler-Natta sono complessi organometallici dei metalli di transizione, preparati trattando il trialchilalluminio con un composto di titanio.

Con la loro introduzione nel 1953 i catalizzatori di Z-N rivoluzionarono immediatamente il campo della chimica dei polimeri, grazie principalmente a due **vantaggi** che presentano:

1. I polimeri di Z-N ottenuti sono lineari e praticamente non ramificati.
2. I polimeri di Z-N sono regolari sotto il profilo stereochimico. Si possono ottenere le forme iso- o sindiotattica a seconda dello specifico catalizzatore utilizzato.

L'esatto meccanismo della catalisi di Z-N non è del tutto chiaro: si ha la formazione di un titanio alchile, seguita dalla coordinazione dell'alchene monomero al titanio e dell'inserimento dell'alchene coordinato nel legame titanio-carbonio.

1° stadio: formazione del titanio alchile



2° stadio: inserzione del monomero nella catena

