

Resine epossidiche (addizione)

Le gomme

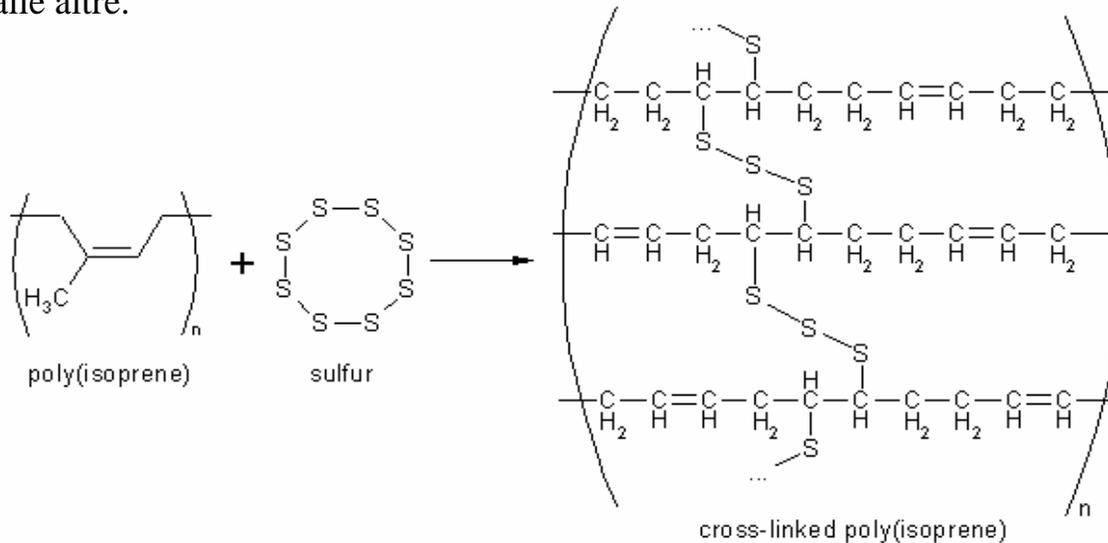
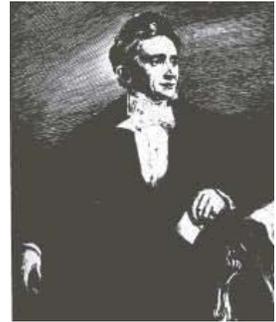


La polimerizzazione dei dieni coniugati produce polimeri più complessi, poiché nella catena rimane un doppio legame, che può avere isomeria *cis* o *trans*. La reazione di polimerizzazione corrisponde all'addizione 1,4 della catena in allungamento al diene monomero.

La polimerizzazione dei dieni permette di preparare una serie di gomme artificiali, *cis* o *trans* scegliendo opportunamente le condizioni di Z-N.

Le gomme naturali, così come quelle sintetiche, sono morbide e collose.

Il processo di **vulcanizzazione**, scoperto da Charles Goodyear, si basa sul riscaldamento del polimero con una piccola percentuale (in peso) di zolfo e permette di ottenere una gomma molto più dura e molto più resistente all'usura e all'abrasione. Dal punto di vista chimico la vulcanizzazione comporta la formazione di ponti zolfo che legano trasversalmente le catene polimeriche; in questo modo la struttura risulta irrigidita poiché le singole catene non sono più in grado di scorrere le une rispetto alle altre.

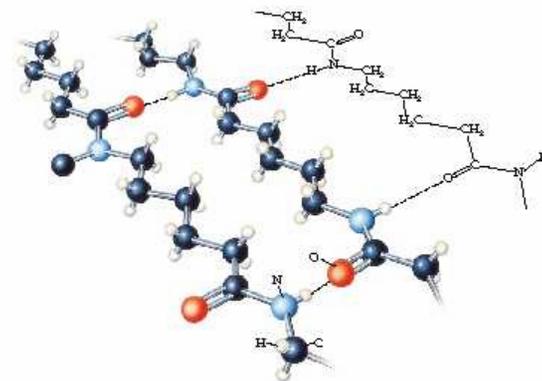
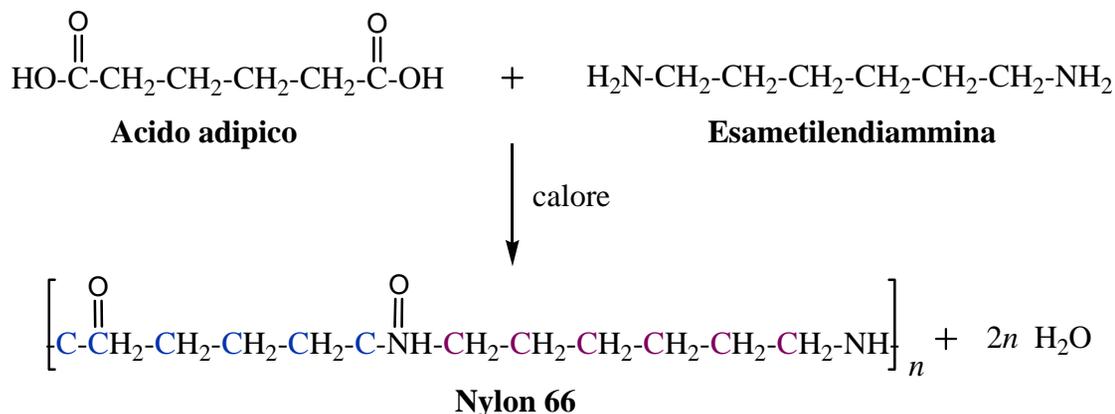


polimeri di condensazione

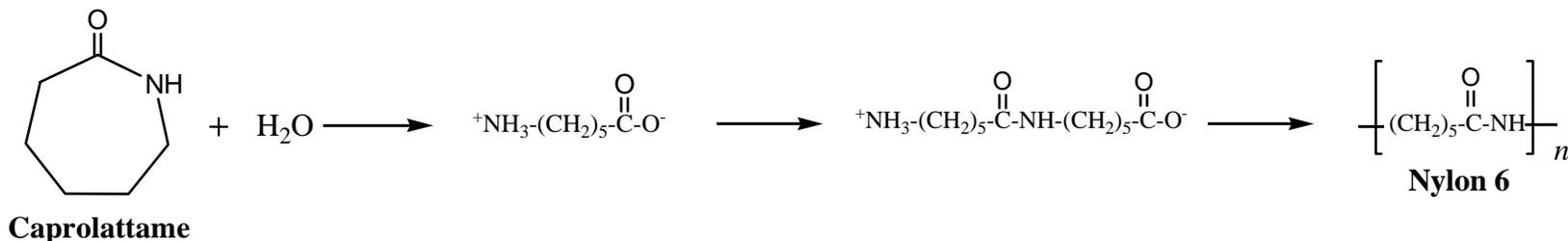
Le poliammidi: il nylon

Sono polimeri di condensazione più noti, preparati da Wallace Carothers presso la Du Pont, riscaldando le diammine con gli acidi bicarbossilici.

Il **nylon 66** si prepara facendo reagire a 280°C l'acido adipico (C₆) con l'esametildiammina (C₆).

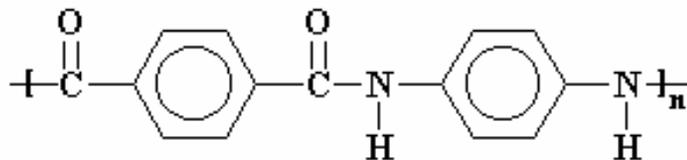


Il **nylon 6**, affine per struttura al nylon 66, si prepara polimerizzando il caprolattame, che viene innanzitutto idrolizzato ad acido 6-amminoesanoico e poi riscaldato provocando la disidratazione e la polimerizzazione.



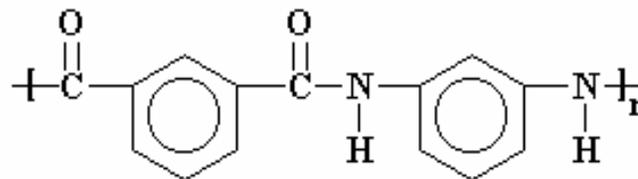
I nylon, combinando la resistenza all'urto e quella all'abrasione, sono eccellenti surrogati dell'acciaio per cuscinetti e ingranaggi, sono utilizzati ampiamente come fibre per tessuti, pneumatici, funi da roccia, e così via.

Le **aramidi**, il cui nome deriva dalla contrazione di "Ammidi Aromatiche", sono una famiglia di nylon a cui appartengono anche il Nomex e il Kevlar.



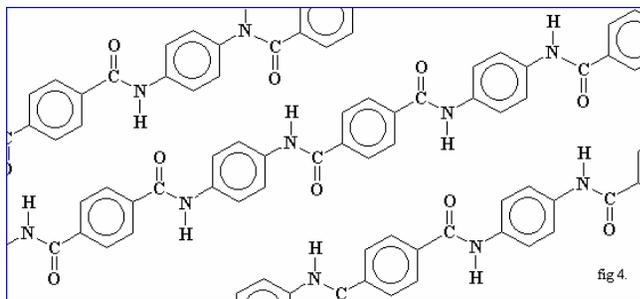
Nel Kevlar i gruppi aromatici sono collegati nella catena di base nelle posizioni 1 e 4. Questo viene detto legame para.

Il Kevlar è utilizzato per realizzare ad esempio giubbotti antiproiettile e pneumatici per biciclette resistenti alle forature.



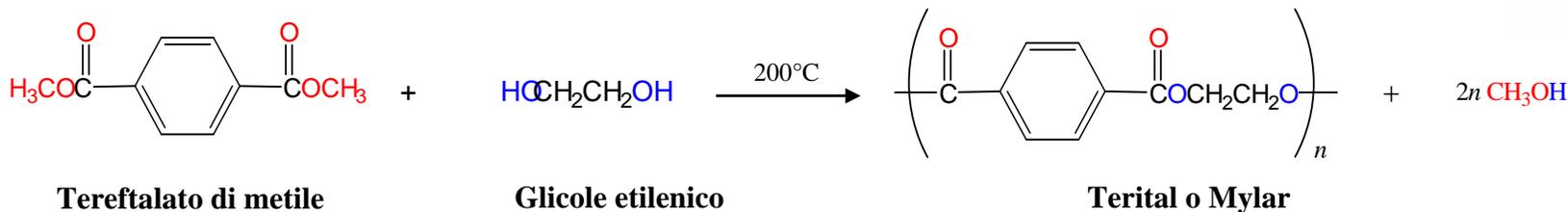
Nel Nomex i gruppi aromatici sono tutti collegati nella catena di base nelle posizioni 1 e 3. Questo viene detto legame meta.

Il Nomex viene utilizzato per produrre indumenti ignifughi.

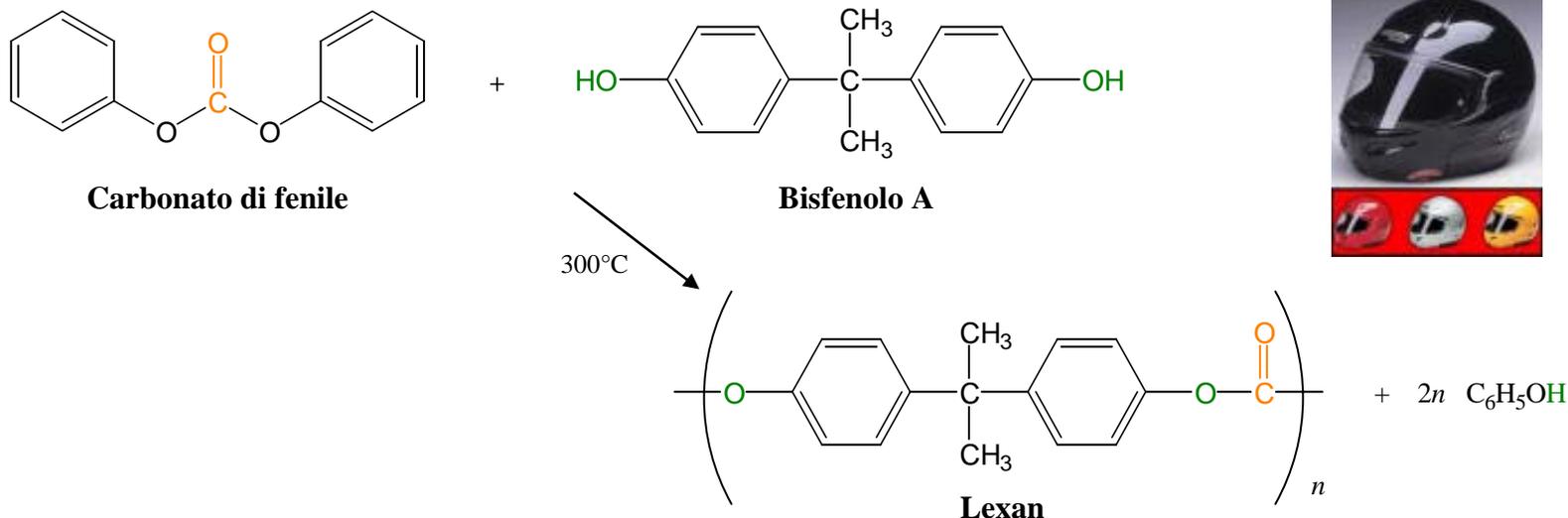


I poliesteri: il terital

Sono polimeri ottenuti inizialmente dalla condensazione di acidi bicarbossilici e bialcoli. Il poliestere più diffuso si prepara per reazione tra il tereftalato di metile ed il glicole etilenico: si ottiene il Terital, come fibra sintetica, o il Mylar, come pellicola trasparente.

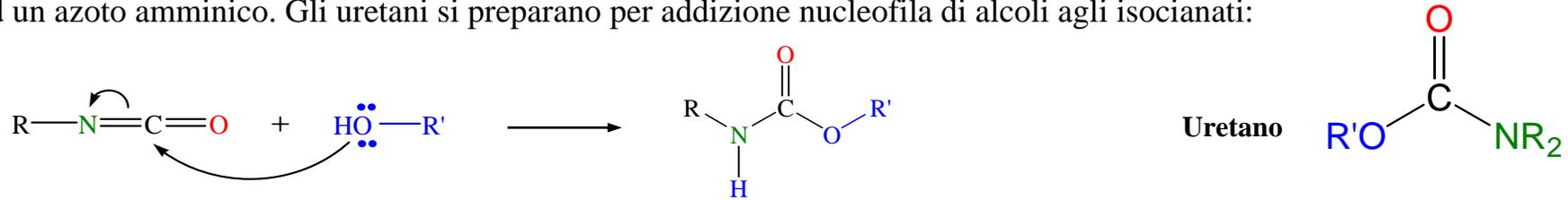


Un altro poliestere di interesse industriale è il Lexan, un policarbonato ottenuto dal carbonato di fenile e dal bisfenolo A. Tale prodotto manifesta un'eccezionale resistenza all'urto, che lo rende utile per costruire alloggiamenti per macchinari, telefoni e caschi di sicurezza per ciclisti.

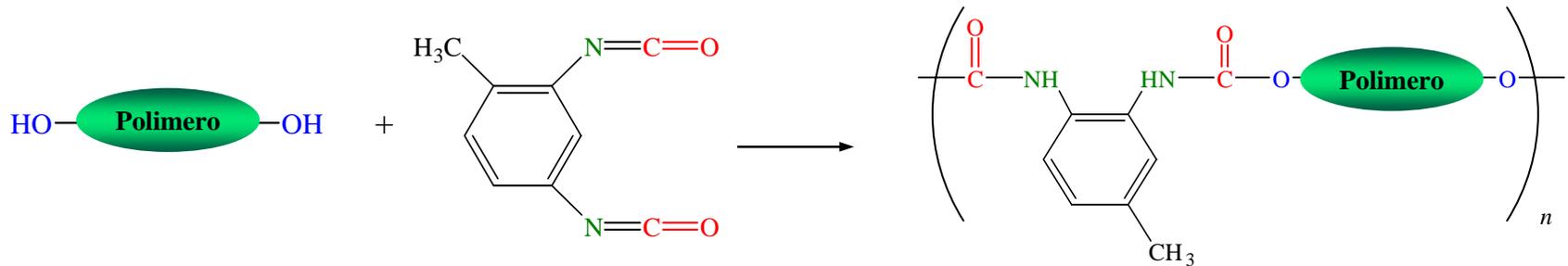


I poliuretani

Un uretano è un gruppo funzionale che contiene un carbonio carbonilico legato ad un ossigeno etero e ad un azoto amminico. Gli uretani si preparano per addizione nucleofila di alcoli agli isocianati:



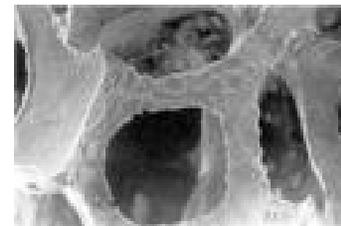
I poliuretani si formano per reazione di un diolo polimerico con un biisocianato (spesso il biisocianato di toluene).



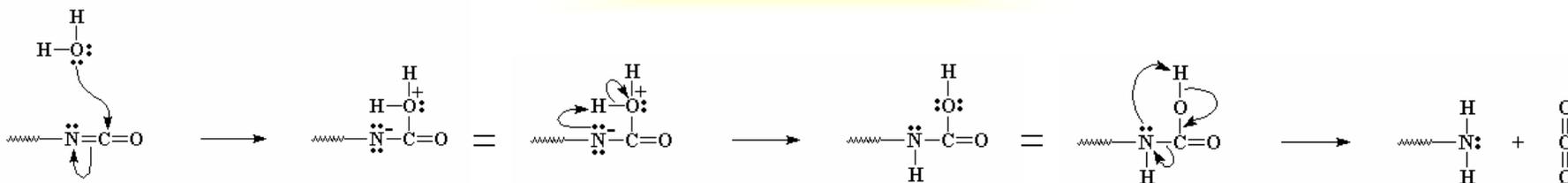
Si producono una serie di poliuretani diversi a seconda dell'alcol polimerico usato e dell'entità dei legami trasversali ottenuti. Uno degli impieghi principali del poliuretano è la fabbricazione di spandex estensibile e di fibre licra per costumi da bagno. Questi poliuretani presentano un bassissimo grado di cristallinità (legami trasversali), per cui il prodotto risulta morbido ed elastico.

Non meno importante è l'uso dei poliuretani nella produzione di schiume, ottenibili aggiungendo una piccola quantità di acqua durante la polimerizzazione. L'acqua si addiziona al gruppo isocianato dando acidi carbammici, che cedono spontaneamente CO_2 generando le bolle di schiuma.

Rispetto alle fibre, le schiume poliuretaniche presentano generalmente un grado di cristallinità superiore, che può essere variato usando un polialcol anziché un diolo; ne risulta un prodotto leggerissimo e rigido, utilizzabile come isolante termico nei fabbricati e nelle borse termiche.



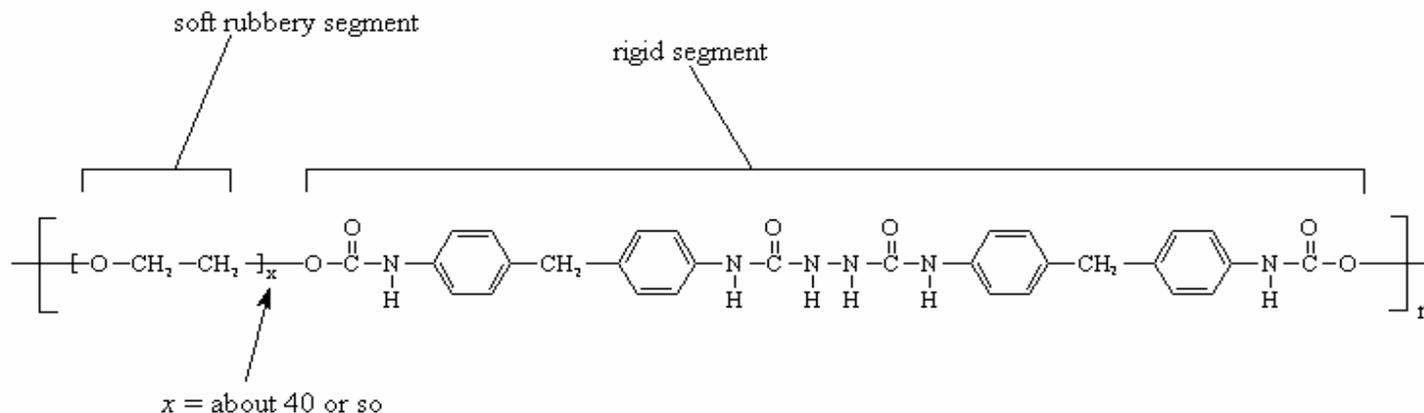
FORMAZIONE DELLE SCHIUME



Quando inizia la reazione di polimerizzazione, la miscela è liquida e l'anidride carbonica che si produce si libera dalla soluzione sotto forma di bolle. Al procedere della reazione però la massa molecolare aumenta, la miscela diventa sempre più viscosa fino a diventare un solido. In queste condizioni le bolle di anidride carbonica restano intrappolate nel liquido viscoso. Quando il polimero solidifica, queste bolle restano lì intrappolate e rendono il polimero una schiuma.

Lo SPANDEX

Un poliuretano termoplastico elastomero inusuale è lo **Spandex**, che la Du Pont vende sotto il nome commerciale di **Lycra®**. Ha sia il legame ureico che uretanico nella catena. Quel che dona allo spandex le sue speciali caratteristiche è che possiede blocchi rigidi e flessibili nella struttura. La piccola catena polimerica di un poliglicole, di solito sulle 40 unità ripetitive, è flessibile e gommosa. Il resto dell'unità ripetitiva è formata da legami uretanici, ureici e dai gruppi aromatici ed è molto rigida. Questa sezione è così rigida che le sezioni rigide della differenti catene si bloccano insieme e si allineano per fare delle fibre. La risultante è una fibra che funziona come un elastomero. Ciò permette di fabbricare i pantaloncini attillati per lo sport, costumi e similari.

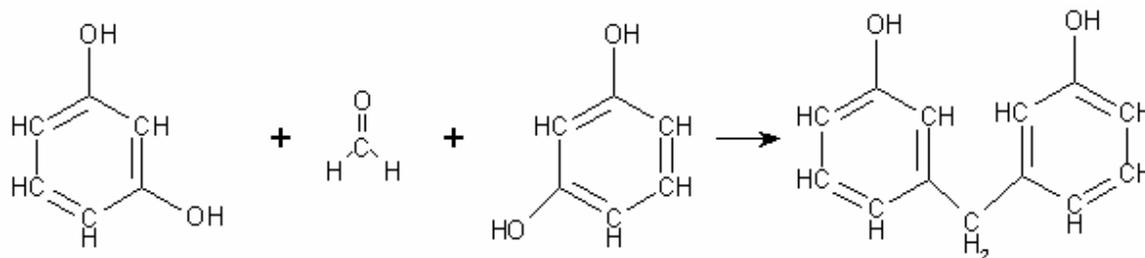


Resine a legami incrociati: la bakelite

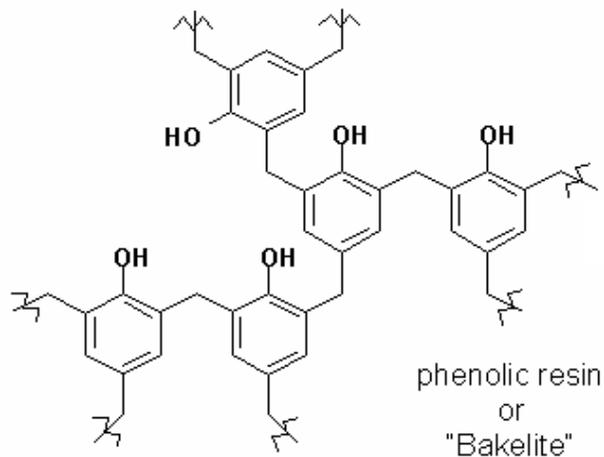
Nel 1907 Leo Baekeland produce la fenol formaldeide, la prima vera plastica sintetica, denominata bakelite.

Le poliammidi, i poliesteri e i poliuretani presentano tutti lunghe catene lineari; esistono dei polimeri, detti a legami incrociati, in cui vi sono legami tra le varie catene. Tali legami incrociati forniscono una struttura tridimensionale che rende i polimeri rigidi e completamente insolubili. Un esempio è dato dalla bakelite, una resina fenolformaldeidica, termoindurente, usata comunemente per i manici delle pentole, per manopole, interruttori elettrici, adesivi, rivestimenti, gioielli e oggetti per alte temperature come le ogive dei missili.

Il primo step della sintesi della bakelite prevede la formazione di un forte legame covalente tra il resorcinolo e la formaldeide:

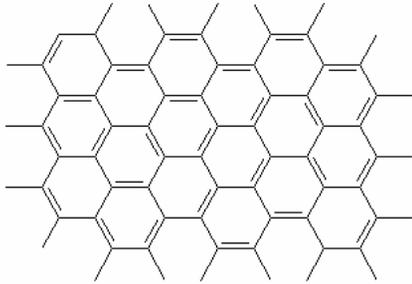


Quando la miscela viene scaldata a lungo, avviene la polimerizzazione con la formazione di molti legami trasversali: ne risulta un polimero difficilmente deformabile, molto duro e fragile.



FIBRA DI CARBONIOIO

La Fibra di Carbonio è un polimero che è una forma di grafite. La grafite è uno degli stati del Carbonio puro. Nella grafite gli atomi di carbonio sono disposti in anelli esagonali legati tra loro a formare grandi piani. Il loro aspetto è quello di una "rete metallica".

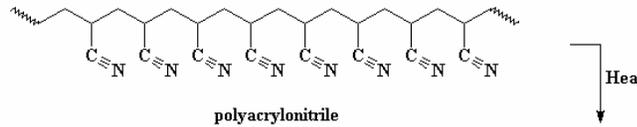
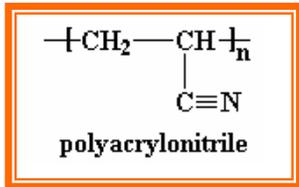


a section of a sheet of graphite

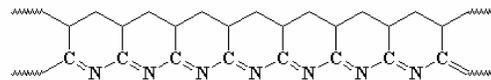
Queste fibre di solito non si usano da sole, ma vengono impiegate per rinforzare materiali come le resine epossidiche ed altri materiali termoindurenti. Questi materiali rinforzati prendono il nome di compositi perchè contengono più di un componente.

I compositi rinforzati con fibra di carbonio sono molto forti in rapporto al loro peso. Spesso sono più forti dell'acciaio, ma molto più leggeri. Per questo questi materiali sono usati per sostituire i metalli in molti usi, da parti di aerei o dello Space Shuttle alle racchette da tennis e le mazze da golf.

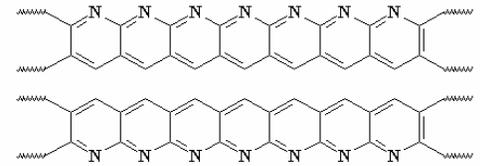
La fibra di carbonio si ottiene da un altro polimero, il poliaccrilonitrile, mediante un complesso processo di riscaldamento.



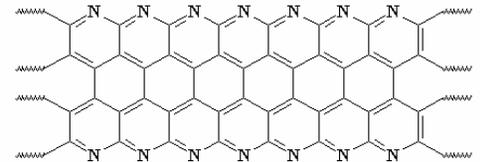
Heat



Heat
700°C



More heat,
400-600 °C



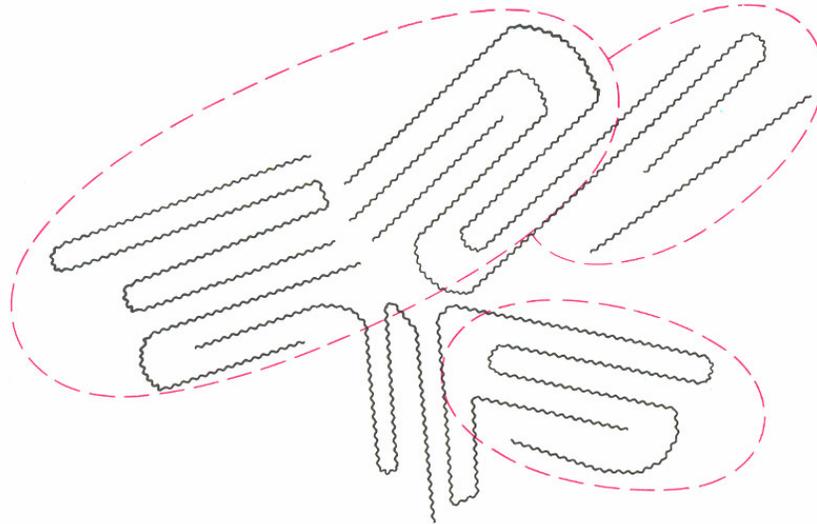
Heat
1300°C

+ H₂ gas

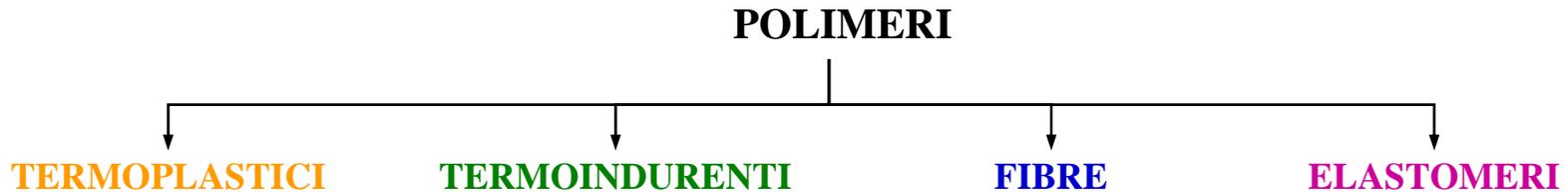


Struttura e proprietà chimiche dei polimeri

A parte le dimensioni, i polimeri non differiscono tanto dalle altre molecole organiche dal punto di vista chimico. La chimica dei polimeri è quella dei gruppi funzionali presenti nella catena; così, ad esempio, i legami esterei di un poliestere vengono idrolizzati dalle basi e gli anelli aromatici del polistirene subiscono sostituzione elettrofila aromatica. Le forze intermolecolari più importanti, che definiscono la struttura del polimero e le sue proprietà fisiche, sono quelle di Van der Waals, dovute alle forze attrattive tra dipoli istantanei di molecole adiacenti, e sono identiche a quelle agenti tra molecole di piccole dimensioni e in soluzione. Poiché tali forze agiscono solamente a breve distanza, esse risultano più intense nei polimeri lineari nei quali le catene polimeriche possono disporsi in modo regolare e compatto. Molti polimeri possiedono regioni essenzialmente cristalline, dette **cristalliti**, ed il grado di cristallinità è fortemente condizionato dai requisiti sterici dei gruppi sostituenti presenti sulle catene.



Struttura e proprietà fisiche dei polimeri



Materiali termoplastici

Sono materiali duri a temperatura ambiente, che diventano più morbidi e viscosi per effetto del calore. Sono di conseguenza facilmente modellabili. La ridotta o nulla cristallinità dei materiali termoplastici fa sì che per riscaldamento le singole catene scorrano le une sulle altre.

Per evitare che la plastica risulti fragile a temperatura ordinaria, si possono aggiungere dei **plastificanti**, piccole molecole organiche che fungono da lubrificanti fra le catene. A tale scopo sono usati ad esempio gli ftalati bialchilici, che negli ultimi anni sono diventati tra i più diffusi inquinanti ambientali.

Esempi di polimeri termoplastici sono: polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene, poliesteri, policarbonati, polivinilcloruro (PVC), poliammidi e polimetacrilati.

Le resine termoindurenti

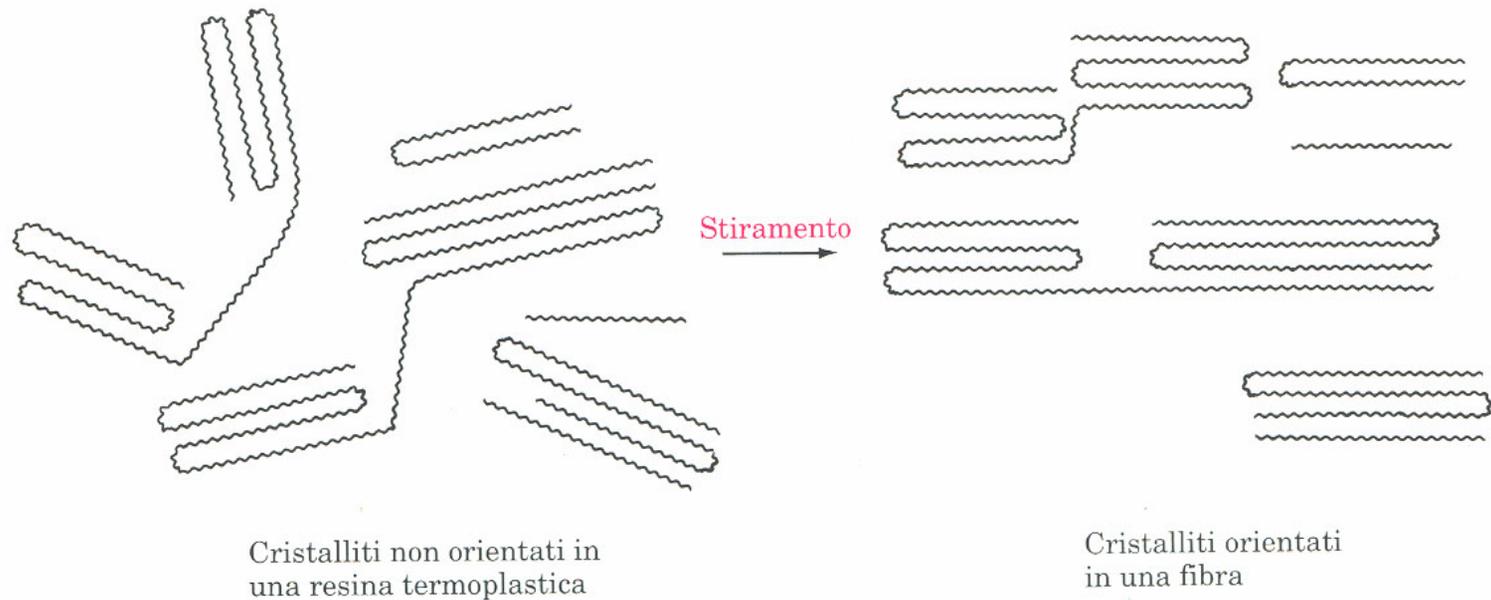
Sono polimeri che acquistano una cristallinità elevata e sotto l'effetto del calore solidificano fornendo una massa dura ed insolubile. Un esempio di materiale termoindurente è la bakelite. A questa categoria appartengono polimeri come i poliuretani, poliesteri, resine epossidiche e resine fenolo formaldeide.

Le fibre

Sono fili sottili prodotti per estrusione del polimero fuso, che vengono poi raffreddati e stirati; in questo modo vengono orientate lungo l'asse della fibra le regioni a carattere di cristalliti, aumentando la resistenza alla trazione.

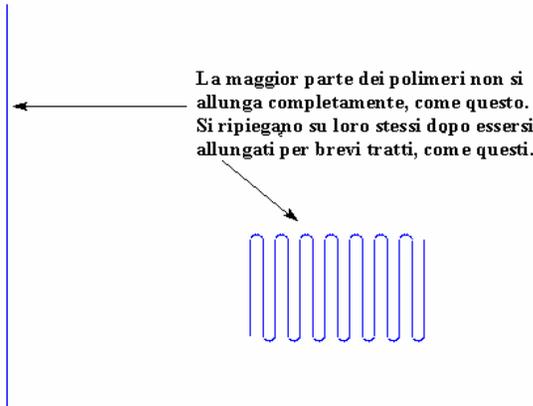
Tra le fibre sono presenti forze intermolecolari (legami a idrogeno, legami dipolo-dipolo etc..) che mantengono l'allineamento delle fibre e aumentano la resistenza allo scorrimento.

Esempi di polimeri con strutture semicristalline adatti ad essere tirati in fibre sono polipropilene isotattico, poliammidi (Nylon) poliesteri, poliacrilonitrili (fibre acriliche), poliuretani, fibre aramidiche (Nomex, Kevlar), polietilene ad alta densità .



Cristallinità polimerica

I polimeri si possono presentare disposti in maniera ordinata, e in questo caso il polimero è detto cristallino. Altre volte non c'è ordine, e le catene di polimero formano solo un grande groviglio, quando avviene questo il polimero viene detto amorfo. Alcuni polimeri tendono ad allungarsi completamente, ad esempio il **polietilene ad alto peso molecolare** e le **aramidi** come il Kevlar ed il Nomex. Quasi tutti gli altri polimeri tendono invece a ripiegarsi su loro stessi.

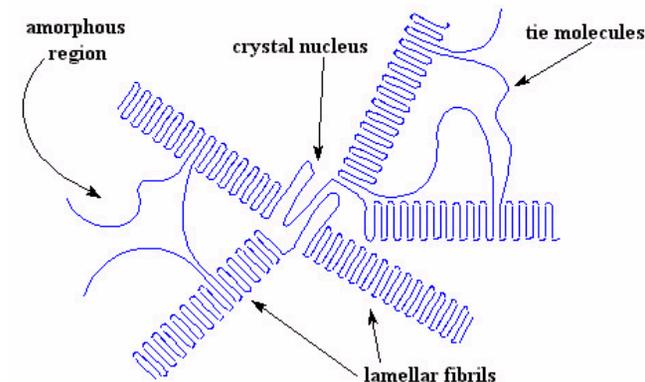
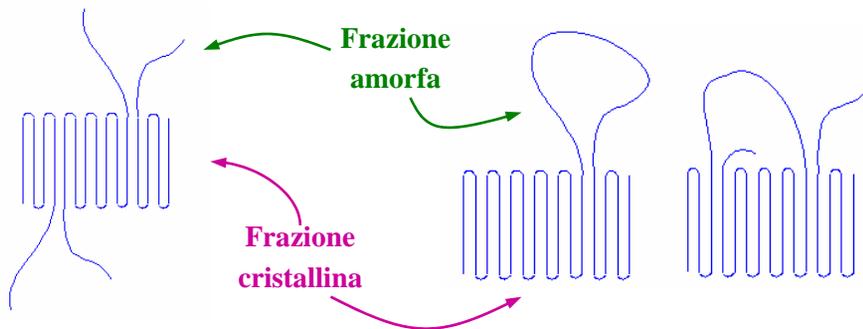


Per il polietilene la lunghezza delle catene arriverà fino a 100 Å prima che le catene si ripieghino.

Non solo si ripiegano in questo modo. I polimeri formano dei "pacchi", detti lamelle, con queste catene ripiegate.

Talvolta parte della catena è racchiusa nel cristallo ed un'altra parte non lo è. Quando accade questo otteniamo disordine. Le lamelle non sono più regolari ed ordinate, ma presentano catene ramificate.

I polimeri cristallini, quindi, presentano quindi due componenti: la frazione cristallina e la frazione amorfa.



Una sferulite di polimero cristallino e le sue parti

Nessun polimero è totalmente cristallino. La cristallinità rende il materiale resistente, ma lo rende anche fragile. Un polimero completamente cristallino sarebbe troppo fragile per essere utilizzato come materia plastica. Le regioni amorfe danno al polimero tenacità ossia la capacità di piegarsi senza rompersi.

Cristallini

Polipropilene
Polistirene sindiotattico
Nylon
Kevlar

Amorfi

Polimetacrilato
Polistirene atattico
Policarbonati
Poliisoprene

Transizione vetrosa

Raffreddando un polimero amorfo si ottiene un solido con caratteristiche plastiche o gommosi. Raffreddando ulteriormente si ha la perdita della plasticità o elasticità e si forma un solido rigido e fragile. La transizione di fase è detta transizione vetrosa. E' importante sapere se la temperatura di transizione vetrosa (T_g) è maggiore o minore della temperatura d'utilizzo del polimero.

Le plastiche rigide, come il polistirene, sono usate comunemente al di sotto della loro T_g (circa 100°C), cioè nel loro stato "vetroso", mentre le plastiche flessibili e gli elastomeri vengono usate al di sopra della loro T_g , cioè nel loro stato "gommoso".

La transizione vetrosa non è paragonabile alla fusione. La fusione è una transizione che si verifica nei polimeri cristallini. La fusione si verifica quando le catene di polimero passano dalle loro strutture cristalline allo stato di disordine liquido. La transizione vetrosa è una transizione che si verifica nei polimeri amorfi; i polimeri le cui catene non sono sistemate in cristalli ordinati, ma sono solo sparpagliate, anche se sono allo stato solido.

Ma anche i polimeri cristallini avranno una parte amorfa. Questa parte normalmente equivale al 40-70% del campione di polimero. Questo è il motivo per cui lo stesso campione di polimero può avere sia una temperatura di transizione vetrosa che una temperatura di fusione. Dovete però sapere che la parte amorfa subisce solo la transizione vetrosa e la parte cristallina subisce solo la fusione.

Degradazione dei polimeri

La degradazione è un processo che porta alla modificazione chimica del polimero ed influisce sulle sue proprietà meccaniche e fisiche.

Sono processi chimicamente molto complessi. Possiamo avere:

- **Degradazione termica** in seguito a riscaldamento
- **Degradazione fotochimica** in seguito alle radiazioni, in particolare la radiazione UV.
- **Ossidazione** da parte dell'ossigeno atmosferico.

In entrambi i casi possiamo avere la modificazione dei gruppi funzionali, la rottura delle catene polimeriche sino alla liberazione di composti volatili.

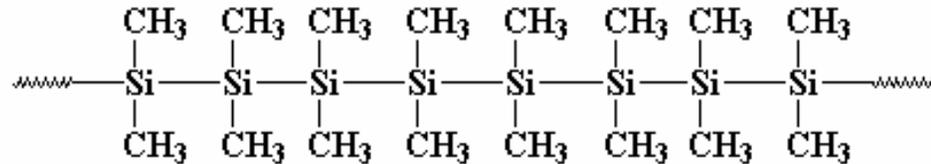
Per limitare la degradazione vengono utilizzate sostanze antiossidanti.

Nei polimeri biodegradabili la degradazione avviene ad opera di enzimi di microrganismi.

POLISILANI

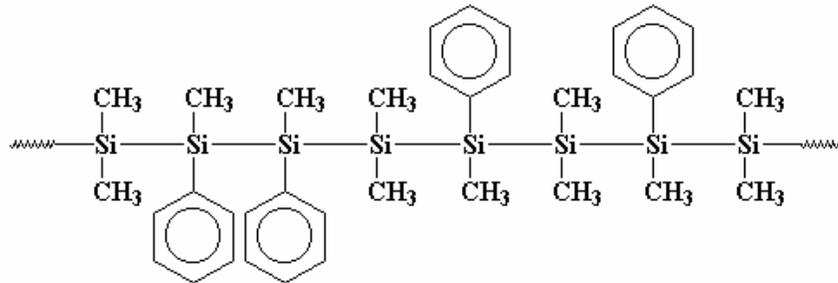
Il Silicio, nella tavola periodica, appartiene allo stesso gruppo del Carbonio e presenta proprietà simili. E' quindi in grado di formare lunghe catene polimeriche.

Nel 1949 Burkhard sintetizzò il primo, ma non molto utile, polisilano: il polidimetilsilano...



... che non si rivelò molto utile poiché formava cristalli insolubili che si decomponivano a 250°C senza fondere.

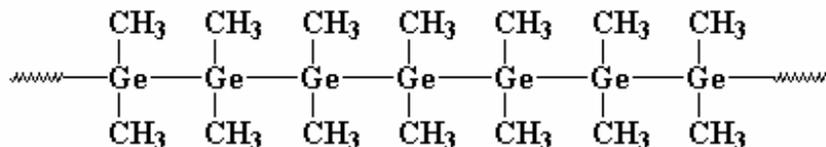
Negli anni '70 però venne sintetizzato quasi per caso un copolimero, che grazie ai gruppi fenilici non cristallizza, è solubile e può quindi essere processato.



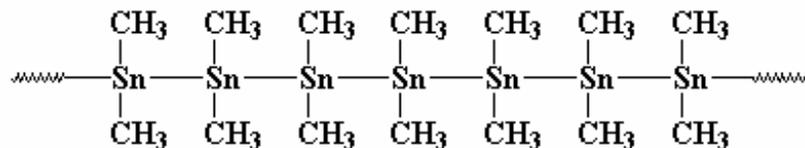
I polisilani sono interessanti perché possono condurre elettricità. Sono anche altamente resistenti al calore, fino a 300°C ma a temperature molto più elevate si può ottenere un carburo di silicio, un materiale abrasivo molto utile.

POLIGERMANI e POLISTANNANI

Analogamente al Carbonio ed al Silicio, anche gli altri elementi del VI gruppo, come Germanio e Stagno possono formare catene polimeriche.



polydimethylgermane

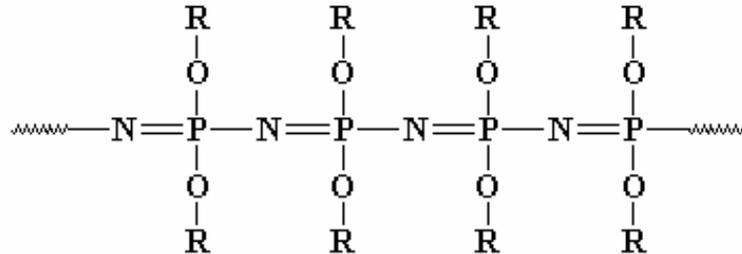


polydimethylstannane

I polistannani sono unici, eleganti e bellissimi perché sono gli unici polimeri conosciuti che abbiano catene principali formate interamente da atomi metallici. Come i polisilani, i poligermani e polistannani sono in fase di studio per poter essere utilizzati come conduttori di elettricità.

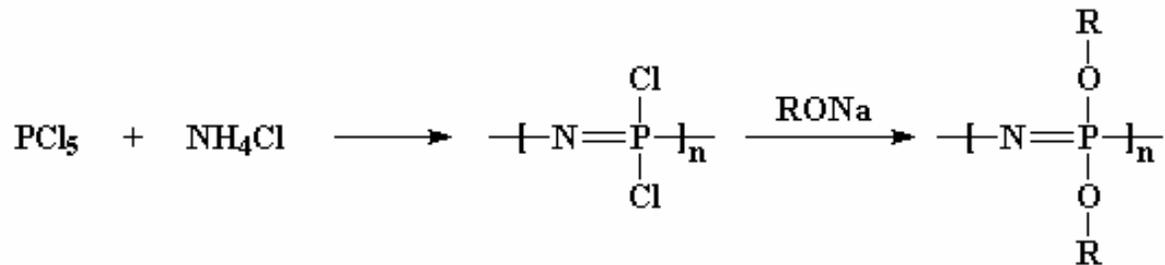
POLIFOSFAZENI

Sono polimeri la cui catena principale è costituita da atomi alterni di azoto e fosforo:



**Un polifosfazene sostituito da etere
(R rappresenta un qualsiasi gruppo
idrocarburico)**

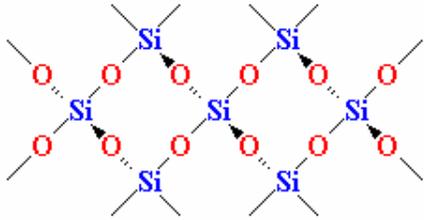
Questa catena principale è molto flessibile, come la catena principale del polisilossano, quindi i polifosfazeni formano ottimi elastomeri. Sono inoltre isolanti termici molto efficaci. I polifosfazeni vengono realizzati in due fasi: prima si fa reagire il pentacloruro di fosforo con il cloruro d'ammonio per ottenere un polimero clorurato, poi lo si tratta con un sale di sodio alcolico e si ottiene un polifosfazene sostituito da etere.



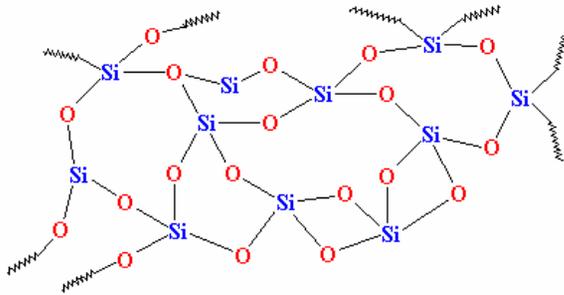
Il vetro è un polimero?

La qualità più alta di vetro ha come formula chimica SiO_2 . Questa formula può trarre in inganno, poichè fa venire in mente piccole molecole di biossido di silicio, ma le molecole di biossido di silicio non esistono.

In questo caso il silicio ed il carbonio si comportano in modo molto diverso tra loro: le molecole di CO_2 esistono e sono allo stato gassoso, mentre le molecole di SiO_2 non esistono singolarmente, ma come solido cristallino con una struttura come la seguente:



SiO_2 in it's crystalline form, quartz.

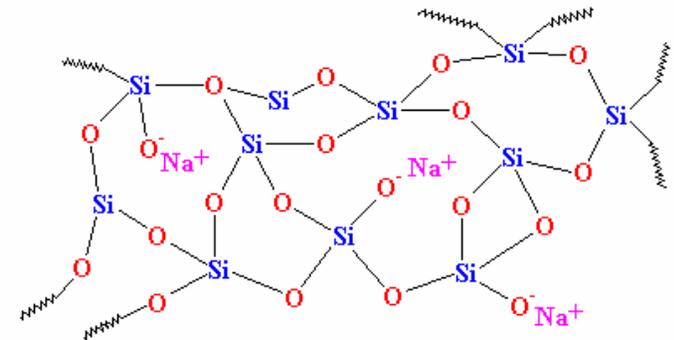


Si osserva che non c'è alcun ordine nella disposizione degli atomi, cioè è un materiale amorfo. Questo è il vetro utilizzato per le lenti telescopiche e simili. Ha ottime proprietà ottiche, ma è fragile. Per un utilizzo quotidiano occorre qualche cosa di più resistente. La maggior parte del vetro è realizzato aggiungendo del carbonato di sodio alla sabbia fusa. Si ottiene in questo modo un vetro più resistente, usato comunemente per barattoli e finestre, con una struttura come quella a lato.

Ogni atomo di silicio è legato a quattro atomi di ossigeno, in forma tetraedrica ed ogni atomo di ossigeno è legato a due atomi di silicio. Quando SiO_2 è nella sua forma cristallina viene detto silice. Quando si hanno grandi cristalli di silice si ha il quarzo. Quando si hanno tanti piccoli cristalli di silice si ottiene la sabbia.

Questa silice però non è vetro. Per trasformarla in vetro è necessario scaldarla fino alla fusione e raffreddarla velocemente. Quando si fonde gli atomi di silicio e di ossigeno sfuggono dalla loro struttura cristallina.

Se il raffreddamento è lento, gli atomi ritorneranno nuovamente nella loro disposizione cristallina. Se invece il raffreddamento è abbastanza veloce, gli atomi della silice verranno fermati nella loro traiettoria. Non avranno il tempo di allinearsi, e rimarranno bloccati nelle precedenti disposizioni.



Conduttori organici