

Università degli studi di Ferrara

FACOLTÀ DI SCIENZE FISICHE MATEMATICHE E NATURALI

Corso di Laurea Triennale in Chimica



indirizzo materiali

Chimica dei Materiali Polimerici

*dispense del corso
3° anno - II° semestre*

Docente: Marco Scoponi
ISOF-CNR, sez. di Ferrara, Dipartimento di Chimica
Via Borsari, 46 – 44100 Ferrara
Tel. 0532.455182 - e-mail: scp@unife.it

AA 2010-11

Per le dispense online :

<http://www.unife.it/scienze/chimica/insegnamenti/chimica-dei-materiali-polimerici>

CHIMICA DEI MATERIALI POLIMERICI**Docente: Marco Scoponi**

(a.a. 2010/2011 – LT in chimica ind. Materiali : 3° anno, 2° semestre)

Parte A : Introduzione: Concetto di macromolecola e di unità ripetitiva. Polimeri di addizione e polimeri di condensazione: Omopolimeri, Copolimeri e Terpolimeri. Definizioni del peso molecolare medio ponderale e numerico. Polidispersità. Correlazioni proprietà- struttura in polimeri. Transizioni termiche. Classificazione dei materiali polimerici: termoplastici, termoindurenti, elastomeri. **Analisi Configurazionale:** Configurazioni e stereoregolarità in macromolecole: esempi su polimeri vinilici e polidienici. Microtatticità e analisi NMR e modelli statistici.

Parte B: Polimerizzazione a Stadi: Tipi di monomeri, meccanismo di polimerizzazione, cinetica e grado di polimerizzazione. Polimerizzazione in massa di poliesteri, poliammidi, policarbonati e poliuretani. Polimerizzazione polifunzionale. Punto di gelo. Esempi su resine alchidiche.

Parte C : Polimerizzazione per addizione: *Polimerizzazione radicalica:* monomeri, iniziatori, meccanismo, cinetica e grado di polimerizzazione. Fotopolimerizzazione. Esempi sulla determinazione sperimentale delle costanti cinetiche. Reazioni di trasferimento di catena.

Parte D: Polimerizzazione Anionica: monomeri; meccanismo, cinetica e grado di polimerizzazione. Polimerizzazione vivente. **Polimerizzazione Cationica:** monomeri e cinetica di polimerizzazione. **Copolimerizzazione:** nomenclatura e classificazione dei copolimeri. Equazione di copolimerizzazione. Composizione dei copolimeri.

Parte E: Polimerizzazione Stereospecifica: Catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei, omogenei e supportati. Catalizzatori isospecifici e sindiospecifici. Meccanismi di polimerizzazione di alfa-olefine.

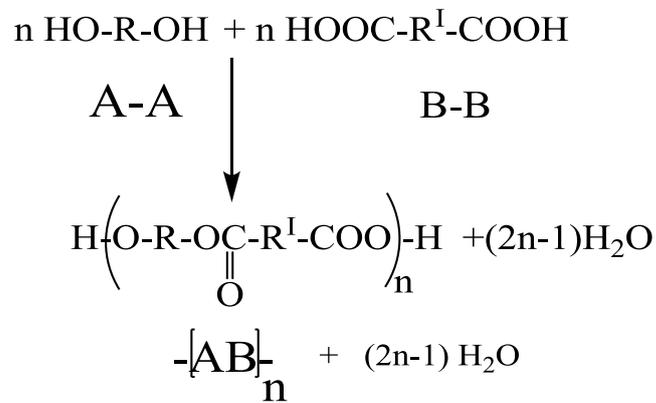
Testi consigliati :

- **AIM**, *Fondamenti di Scienza dei Polimeri*, Pacini Editore, Pisa 1998.
- **F. Billmeyer**, *Textbook of Polymer Science*, Wiley, 1984.
- **P. Munk**, *Introduction to Macromolecular Science*, Wiley, 1989.
- **F. Sperling**, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, 1992.
- **S. Bruckner, G. Allegra, F. Pegoraro, F. La Mantia**, *Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici*, Edises, Napoli, 2006.

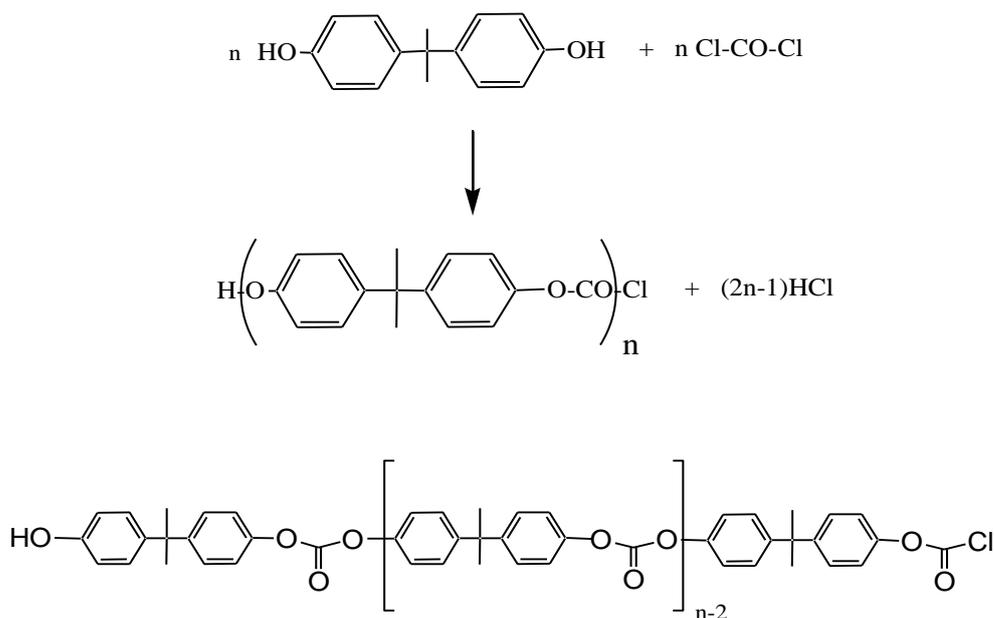
dove R e R^I sono gruppi aromatici o alifatici. L'unità in parentesi è chiamata: **unità ripetitiva**.

La poliammide ottenuta con l'esametildiammina, R = (CH₂)₆, e l'acido adipico, R^I = (CH₂)₄, è usata come fibra più conosciuta come nylon 6,6, o poli(esametilenadipamide).

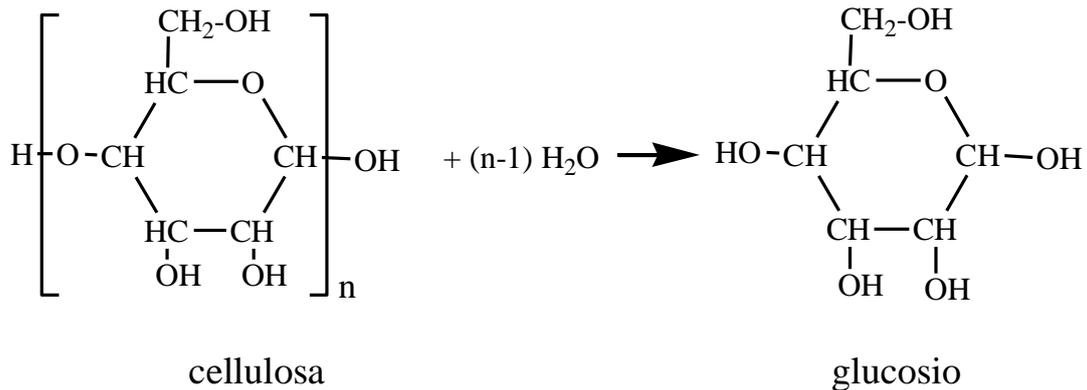
Altri esempi sono i poliesteri, che sono ottenuti per condensazione tra diacidi e dioli con eliminazione di acqua:



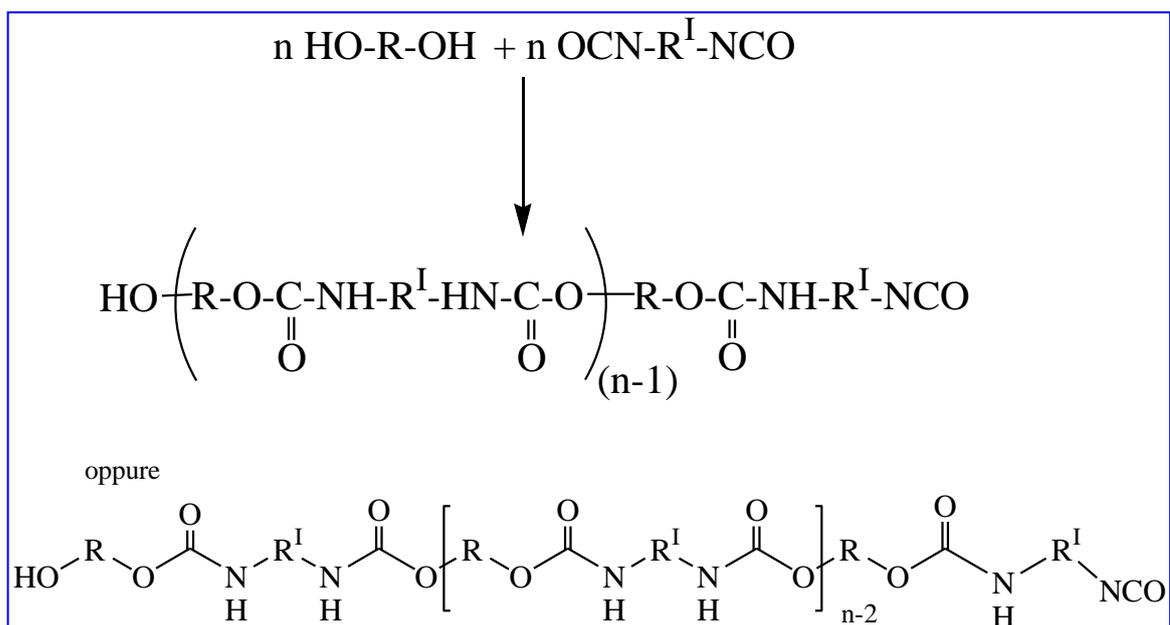
Così anche per i policarbonati:



È interessante notare che i polimeri naturali come la cellulosa, l'amido, la lana ed il cotone sono classificati come polimeri di condensazione, perché secondo la definizione di Carothers, nei polimeri di condensazione, per reazione di idrolisi, si ottengono i monomeri di partenza. Per esempio l'idrolisi della cellulosa porta alla formazione di glucosio :

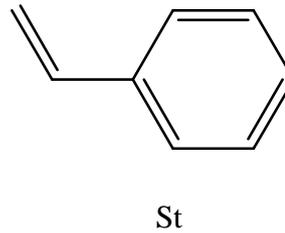
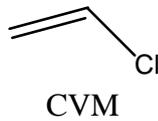
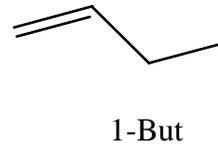
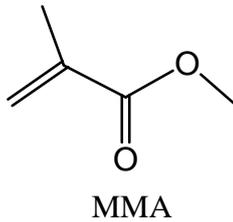


Lo sviluppo della scienza dei polimeri con lo studio di nuovi processi di polimerizzazione ha mostrato che questo tipo di classificazione non rappresenta adeguatamente tutti i polimeri ottenuti per policondensazione. Infatti, i poliuretani sono classificati come polimeri di condensazione, perché l'unità ripetitiva è data dalla reazione di condensazione tra un di-isocianato e un diolo, però non avviene l'eliminazione di una piccola molecola durante la reazione di policondensazione.



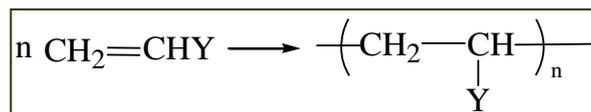
Polimeri di poliaddizione

La maggior parte dei polimeri di addizione sono quelli formati dalla polimerizzazione di monomeri contenenti doppi legami carbonio-carbonio. I più utilizzati in campo



industriale sono i monomeri vinilici, per es. monomeri come il metilmetacrilato (MMA), l' 1-butene (1-But), il cloruro di vinile monomero (CVM) e lo stirene (St).

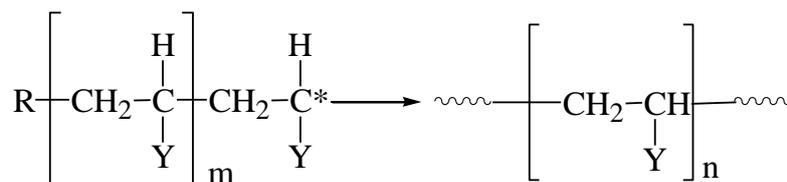
I monomeri vinilici possono formare polimeri in presenza di un iniziatore con reazioni di addizione sui doppi legami, per esempio:



dove Y= H, R, CN, COOR, COOH, CO, OR, Cl

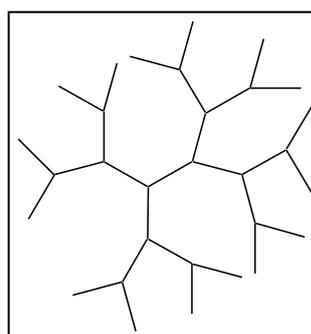
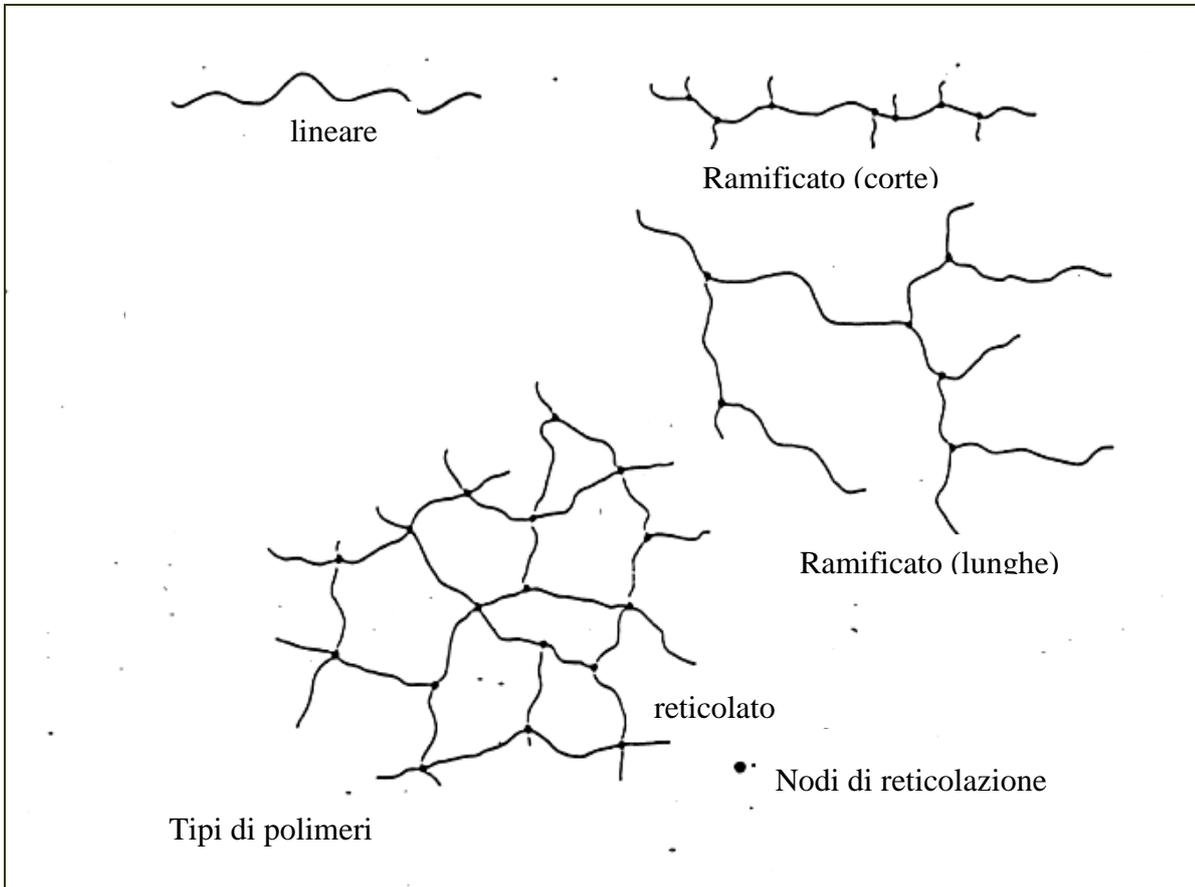
In questi casi è necessario conoscere il meccanismo di polimerizzazione e quindi sapere quale è l'unità che porta alla reazione di propagazione delle catene e i monomeri di partenza.

Es:



I polimeri possono essere classificati come:

- **Lineari** :
- **Ramificati** : catene laterali corte o lunghe
- **Reticolati** : strutture tridimensionali



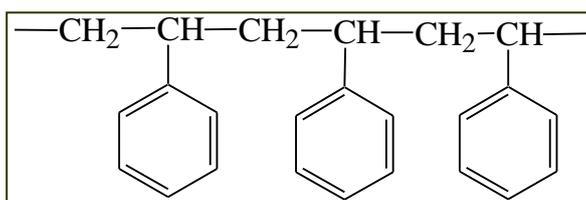
dendrimerici

I polimeri finora considerati sono quelli lineari, poiché possono essere rappresentati in modo bidimensionale su un piano. I polimeri ramificati sono spesso ottenuti con reazioni di poliaddizione, che originano catene laterali più o meno lunghe rispetto a quelle principali ad alto peso molecolare. I polimeri ramificati possono essere a pettine polimeri cosiddetti a *'pettine'*:



Invece, quando la ramificazione è presenta una simmetria ben definita, si dice che il polimero ha una struttura *dendridica*. La presenza di ramificazioni influenza notevolmente le proprietà macromolecolari. In particolare, le ramificazioni riducono la tendenza alla cristallizzazione delle macromolecole e di conseguenza le loro proprietà meccaniche, come per es. il modulo elastico.

E' importante sottolineare che con il termine polimero ramificato non si intendono i

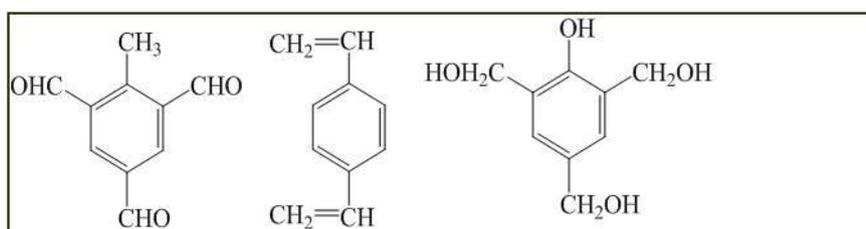


sostituenti legati alla catena principale come per esempio nel caso del polistirene.

Infatti, nel caso del polistirene che è classificato un polimero lineare, il gruppo fenilico fa parte dell'unità monometrica.

I polimeri lineari di addizione contengono un gruppo funzionale (doppio legame), invece qualora fosse presente un altro gruppo funzionale non polimerizzabile, comunque non dovrebbe dare luogo a reazioni indesiderate che inibiscono la polimerizzazione per addizione sul doppio legame. Per questa ragione nei polimeri di addizione i gruppi funzionali non sono generalmente presenti nella catena principale.

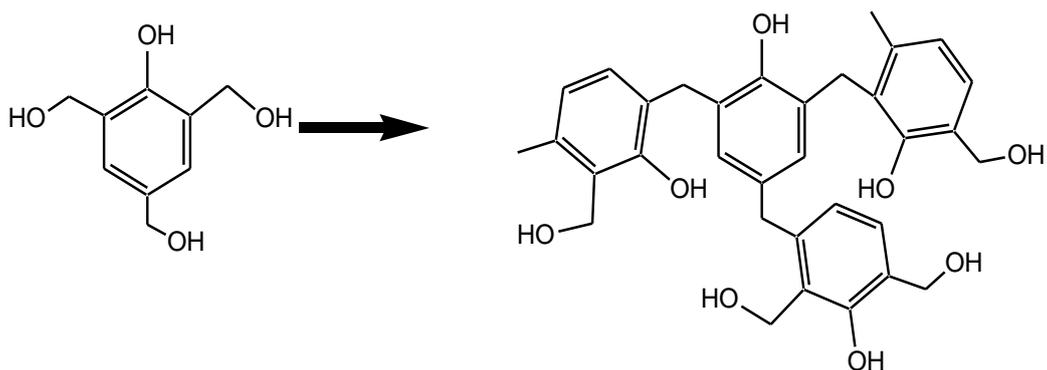
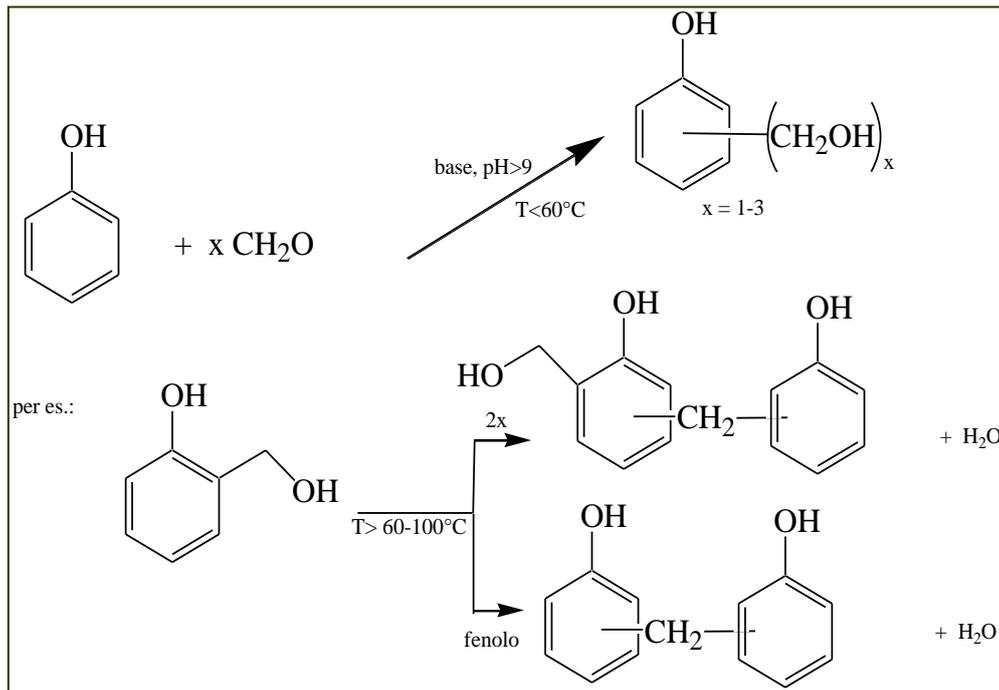
Infine, quando le macromolecole sono legate le une alle altre con legami intercatena, sono dette *reticolati*. La reticolazione può avvenire durante la polimerizzazione usando monomeri di-, tri- o tetra-funzionali, come per es. nel caso delle resine fenoliche :



Il parametro che più influenza le proprietà meccaniche di questi polimeri è la densità dei nodi reticolazione. Quando il numero dei nodi è elevato, si può parlare di struttura tridimensionale (*network*). Con un numero elevato di nodi di reticolazione si

ottengono polimeri con elevata rigidità e stabilità dimensionale, che sono mantenute anche in presenza di sollecitazioni meccaniche.

Comunque, ci sono dei polimeri di condensazione che non contengono i gruppi funzionali in catena come per es. le resine fenolo-formaldeide si ha un policondensato a 3 dimensioni con monomeri di- o tri-funzionali (autocondensazione):



Meccanismi di policondensazione

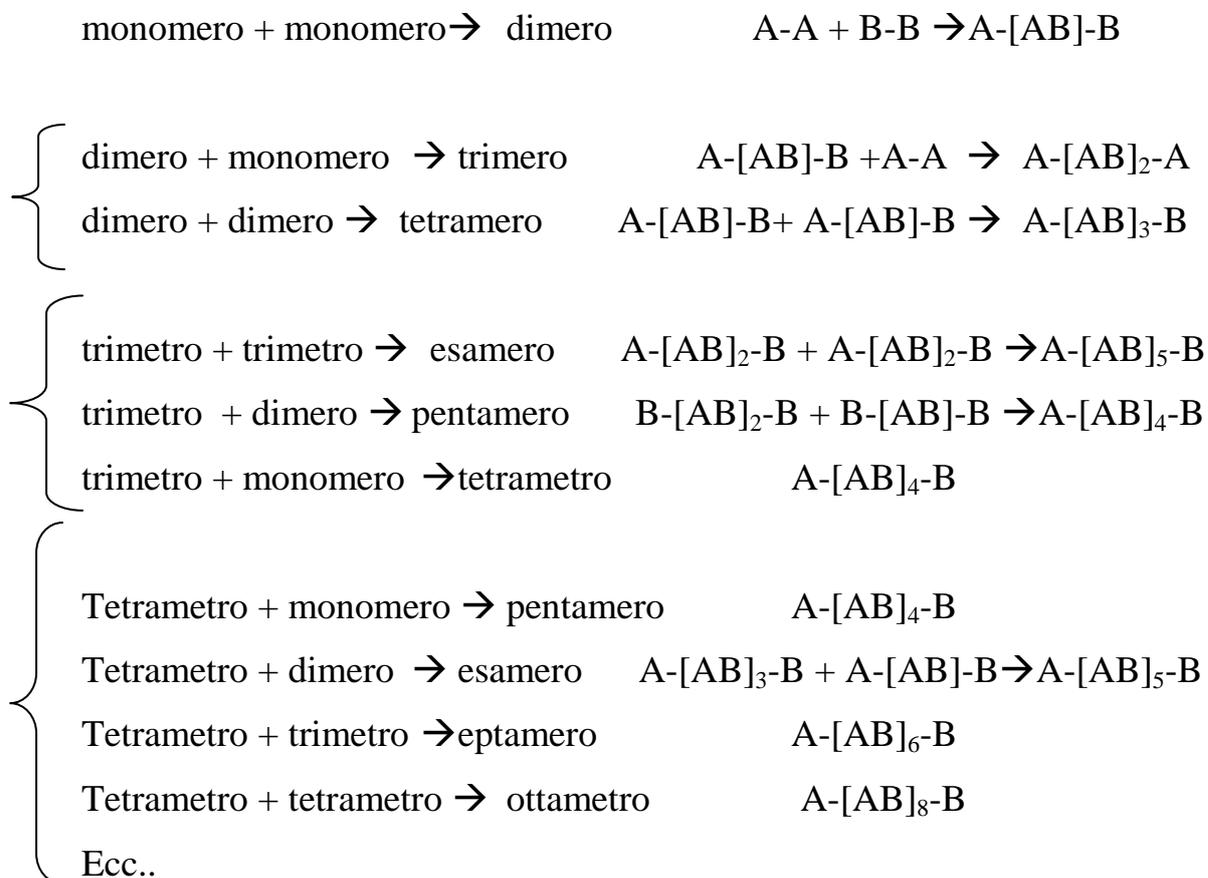
I polimeri di condensazione mostrano unità ripetitive legate insieme da unità funzionali come estere, ammidi, carbonato, uretano ecc., cioè:



dove R è un gruppo alifatico o aromatico e Z è il gruppo funzionale formatosi :



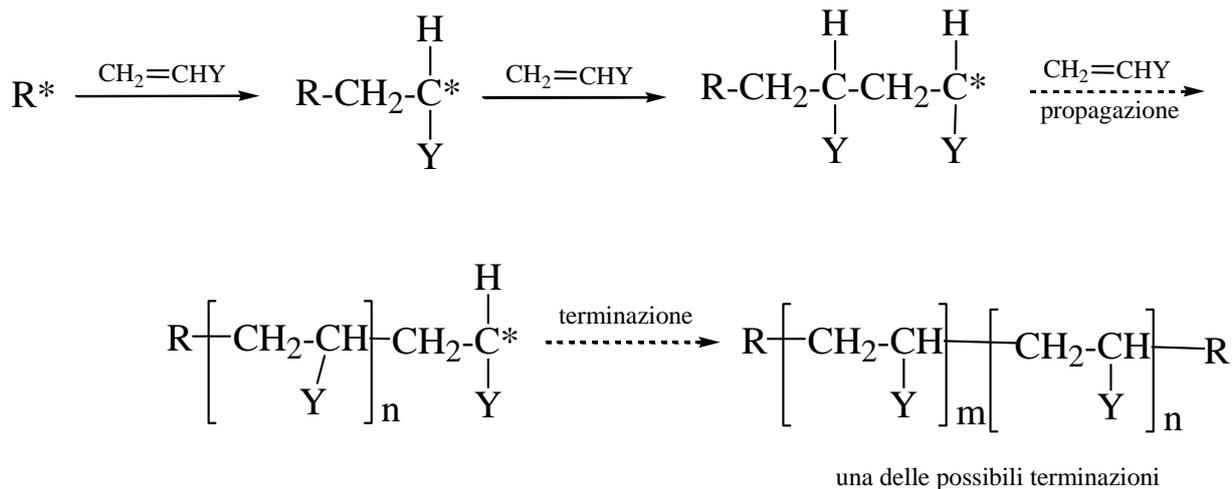
La polimerizzazione procede a stadi. Le dimensioni della macromolecola aumentano lentamente con il seguente meccanismo :



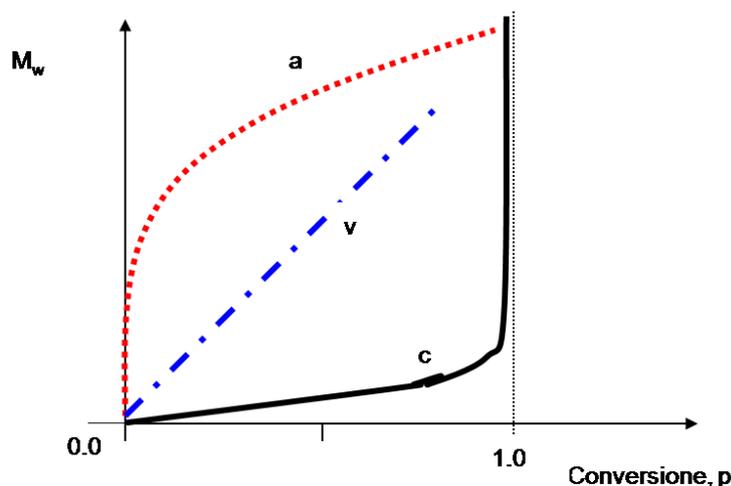
In pratica due specie molecolari (monomeri) possono reagire l'una con l'altra durante la polimerizzazione e dare origine a tante catene (macromolecole) i cui gruppi terminali possono ulteriormente reagire tra di loro fino ad avere un polimero lineare ad elevato peso molecolare (ovvero con un numero elevato di unità ripetitive).

Il meccanismo invece per i polimeri a catena è abbastanza differente. La polimerizzazione a catena richiede un iniziatore dal quale sono generate delle specie

attive R*. Questi centri reattivi (R*) possono generare radicali liberi, cationi o anioni. La polimerizzazione avviene per la propagazione di centri reattivi con reazioni di addizione successive con un numero elevato di monomeri. Il monomero può reagire soltanto con le specie reattive propaganti e il meccanismo può essere così rappresentato nel caso di un monomero vinilico:



La differenza tra i due processi è principalmente nel tempo richiesto per raggiungere conversioni elevate. In generale, gli andamenti del peso molecolare (o grado di polimerizzazione) in funzione del grado di conversione potrebbero essere così rappresentati:



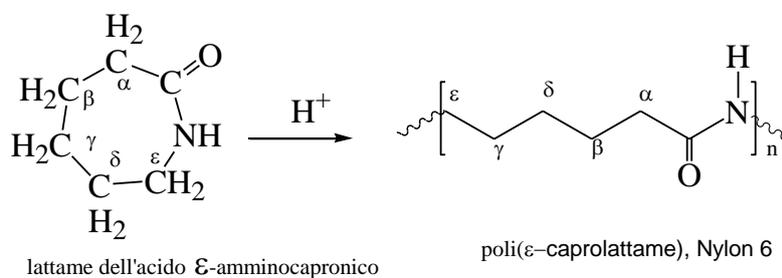
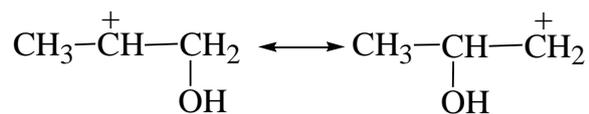
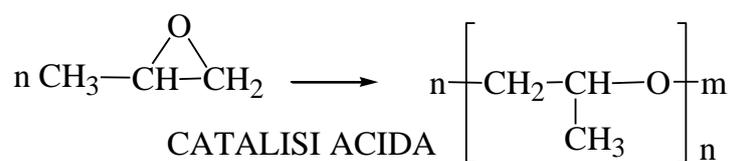
a: poliaddizione

v: polim vivente

c: polim. per condensazione

Nel caso della polimerizzazione a stadi le dimensioni e la quantità del polimero formatosi sono dipendenti dal grado di conversione, il quale soltanto con un grado di conversione maggiore dello 0.9 raggiunge pesi molecolari elevati. Invece nelle

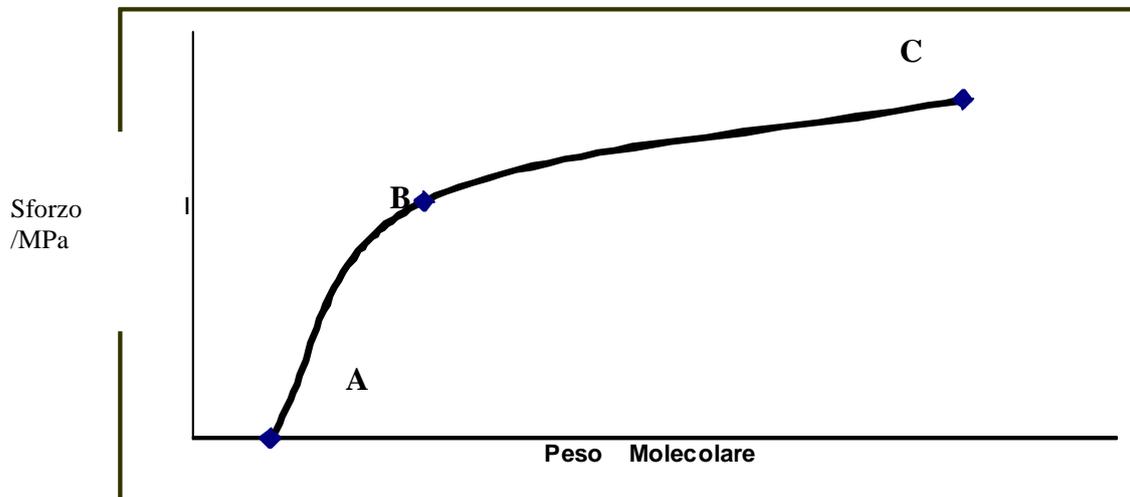
reazioni di poliaddizione si ha una rapida crescita del peso molecolare anche a bassi gradi di conversione. Infine un caso particolare è quello della poliaddizione cosiddetta ‘vivente’, in cui si osserva una proporzionalità diretta tra il peso molecolare (M_w) e il grado di conversione. Alcuni esempi di polimerizzazione vivente, che mostrano un andamento lineare del M_w in funzione di p , sono per esempio quelle ottenuti con monomeri ciclici, per reazione di apertura d’anello, quali il propilenossido e l’ ϵ -caprolattame:



Per questi polimeri sopra riportati il meccanismo di polimerizzazione è a catena con iniziatori cationici, sebbene il nylon 6 sia una poliammide. Dunque le classificazioni dei polimeri che si basano o sulla struttura del polimero o sul metodo di polimerizzazione sono spesso una grossolana semplificazione.

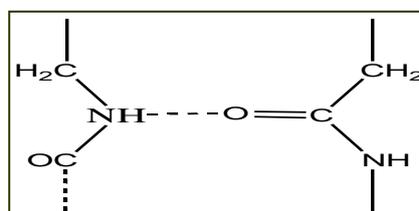
Peso molecolare e sue definizioni

Il peso molecolare dei polimeri ha un'importanza rilevante nella sintesi e nelle applicazioni. Le proprietà meccaniche dipendono dal peso molecolare:



Esiste un peso molecolare minimo circa 1000 (A), che non influenza le proprietà meccaniche. Invece, le proprietà meccaniche aumentano linearmente all'aumentare del peso molecolare e raggiungono un valore limite con alti pesi molecolari. Di solito il punto B corrisponde al minimo valore di peso molecolare per un polimero con modeste proprietà meccaniche (esempio paraffine e polietilene (PE)).

Il peso molecolare minimo (B) di solito si trova in un intervallo tra 5000 - 10.000 g/mol. Comunque, l'esistenza e l'entità delle forze intramolecolari (Wan der Waals, legami di idrogeno) possono influenzare le proprietà meccaniche, come per es. nel caso delle poliammidi in cui sono presenti forti legami d'idrogeno:



Invece per esempio per il PE, sono trascurabili interazioni dovuti a gruppi polari e quindi sono necessari pesi molecolari elevati per ottenere proprietà come la lavorabilità per lo stampaggio a presso-iniezione e la filatura. Pertanto l'utilità del

controllo dei pesi molecolari durante la polimerizzazione è quindi fondamentale per sviluppare le applicazioni industriali.

I polimeri, a differenza di altri composti organici, mostrano una distribuzione di pesi molecolari, cioè *un polimero contiene macromolecole di diversa lunghezza e quindi di diverso peso molecolare*.

Le ragioni di questa “*polidispersità*” sono di natura statistica e sono dovute al metodo e alle condizioni di polimerizzazione. Si può assegnare un peso molecolare medio per un polimero, ma non si può assegnare un peso molecolare assoluto come nel caso dei composti organici. I metodi per calcolare il peso molecolare medio si basano sulle proprietà colligative, cioè innalzamento ebullioscopio, pressione osmotica e crioscopia, diffusione della radiazione visibile (con sistemi ad angolo fisso o variabile che sono correlabili alla massa molecolare di macromolecole in soluzione) e la viscosità. I vari metodi analitici forniscono diversi valori numerici del peso molecolare dipendentemente dalla procedura sperimentale adottata.

Definizioni

\overline{M}_n , **PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO**

Il peso molecolare medio numerico \overline{M}_n è determinato sperimentalmente misurando il numero o le moli di macromolecole contenute in un campione di polimero. I metodi per determinare \overline{M}_n si basano sulle proprietà colligative misurate in soluzioni diluite. È definito come il peso totale **W** di tutte le macromolecole costituenti il polimero diviso il n° totale di moli presenti nel polimero cioè:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_x} \quad \text{se} \quad W_x = N_x M_x$$

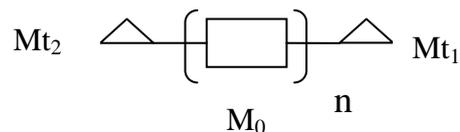
dove W_x , N_x e M_x sono rispettivamente il peso, le moli e il peso molecolare della x -esima frazione contenuta nel campione di polimero. Sostituendo

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

poiché $\frac{N_x}{\sum N_x} = n_x$ è la frazione molare di macromolecole con peso M_x si può riscrivere, l'equazione precedente come:

$$\overline{M}_n = \sum n_x \cdot M_x$$

I metodi sperimentali più utilizzati sono l'osmometria, dove la pressione di vapore, misurata ad una certa temperatura, dipende da M_n e dalla concentrazione del polimero in soluzione. Questo metodo di solito è utile per polimeri con \overline{M}_n minori di 10.000-15.000 g/mol. Al di sopra di questi valori, l'errore nella determinazione del peso molecolare medio numerico è molto elevato. E' noto che gli osmometri a membrana presentano un intervallo limite tra $20.000 < \overline{M}_n < 500.000$ per la determinazione sperimentale.



Dall'analisi dei gruppi terminali si può per misurare \overline{M}_n nel caso di polimeri con $400 < M_n < 4000$ g/mol. Per esempio i gruppi acrilici terminali di catena di un polietere possono essere determinati via $^1\text{H-NMR}$:

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &= \sum n_x M_x = \bar{n} M_0 + M_{t1} + M_{t2} \approx \bar{n} M_0 + 2 M_t \\ &= (\bar{n} M_0) \cdot \left(\frac{\bar{n} M_0}{\bar{n} M_0} + \left(\frac{2}{\bar{n}} \right) \frac{M_t}{M_0} \right) \\ &= (\bar{n} M_0) \cdot \left[1 + \left(\frac{2}{\bar{n}} \right) \frac{M_t}{M_0} \right] \\ &= (\bar{n} M_0) \cdot \left[1 + b \cdot \frac{M_t}{M_0} \right] \quad \text{dove} \quad b = \frac{2}{\bar{n}} \quad \text{se} \quad \bar{n} \rightarrow \infty \quad b \rightarrow 0 \\ &\overline{M}_n \cong \bar{n} M_0 \end{aligned}$$

dove n , M_0 e $M_t = M_{t1} = M_{t2}$ sono rispettivamente il numero medio delle unità ripetitive nelle catene polimeriche, il peso molecolare delle unità ripetitive e quello

dei gruppi terminali. In questo caso si assume che i pesi molecolari dei terminali di catena siano uguali, cioè $M_{t1} = M_{t2} = M_t$. Si può facilmente verificare che, se $b \ll 2$ (cioè n è un numero grande), l'effetto dei pesi molecolari dei gruppi terminali è trascurabile sul valore di M_n , poiché il secondo termine in parentesi diventa trascurabile. Il valore di b può essere calcolato dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'oligomero (polimero a basso peso molecolare!).

M_w Peso molecolare medio ponderale

Il peso molecolare medio ponderale può essere definito come:

$$\overline{M}_w = \sum w_x \cdot M_x$$

dove w_x è la frazione in peso della x -esima frazione di macromolecole il cui peso molecolare è M_x , per cui M_w può essere riscritto come

$$\overline{M}_w = \sum_x w_x M_x = \frac{\sum_x W_x M_x}{\sum_x W_x} = \frac{\sum_x N_x M_x^2}{\sum_x N_x M_x}$$

$$\text{se } w_x = \frac{W_x}{W} = \frac{C_x}{C} \quad \text{dove } W = \sum_x W_x \quad \text{e } W_x = N_x M_x$$

$$C = \sum_x C_x$$

N.B.: W , w_x , W_x , sono rispettivamente il peso totale di tutte le frazioni, la frazione in peso e il peso della x -esima frazione. Invece C e C_x sono rispettivamente le concentrazioni espresse peso/volume totale e della x -esima frazione.

Nel caso di metodi sperimentali che sfruttano la diffusione della radiazione monocromatica della radiazione visibile, l'entità della luce diffusa aumenta all'aumentare del peso molecolare, per cui il valore di M_w è molto accurato per i pesi molecolari elevati.

$$\overline{M}_v$$

La viscosità è una funzione del peso molecolare. La dipendenza di \overline{M}_w dalla viscosità non è la stessa di quella ottenuta in funzione della luce diffusa. Pertanto si definisce peso molecolare medio viscosimetrico:

$$M_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{\frac{1}{a}} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{a}}$$

dove a quando è uguale a 1 si ha che : $\overline{M}_w \cong M_v$

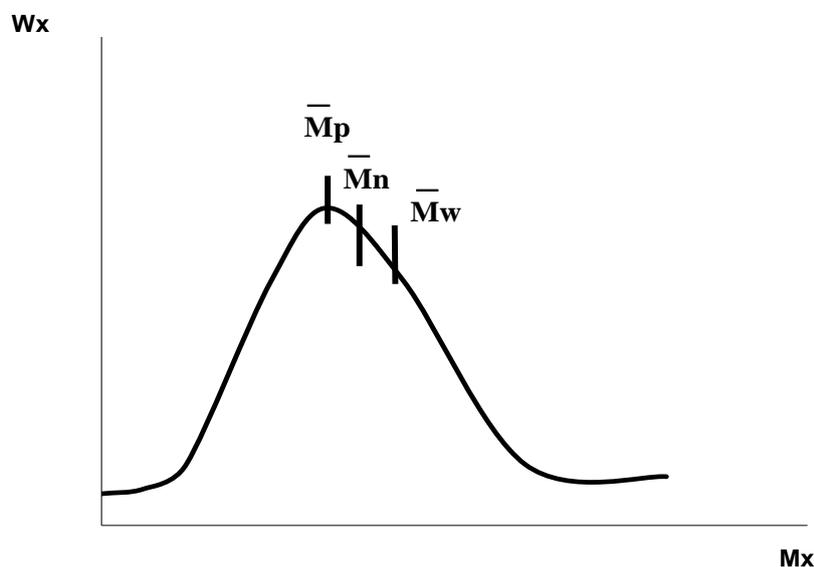
In generale a varia tra 0.5- 0.9, per cui si ha che $M_v < \overline{M}_w$ per la maggior parte dei polimeri. La costante a è dipendente : *i)* dal volume idrodinamico del polimero, *ii)* dal volume effettivo delle macromolecole solvate, *iii)* dal tipo di polimero, *iv)* dal solvente e *v)* dalla temperatura. Nel caso di un polimero monodisperso si ha che :

$$\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_v$$

che rappresenta un caso ideale. I casi reali sono invece i polimeri polidispersi, dove :

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$$

Le differenze tra i valori delle medie statistiche dipendono dall'ampiezza della distribuzione.

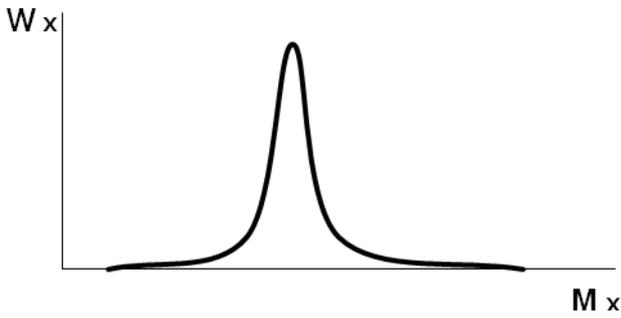


Dalla figura sopra riportata si può vedere che l'entità delle differenze è data dalla forma della distribuzione. M_p è il peso molecolare più probabile (cioè rappresenta il valore del massimo) della distribuzione, invece \overline{M}_n è posizionato a pesi molecolari minori di \overline{M}_w . Perciò il rapporto $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ fornisce un'indicazione sulla polidispersità della distribuzione (*IPD*) della distribuzione:

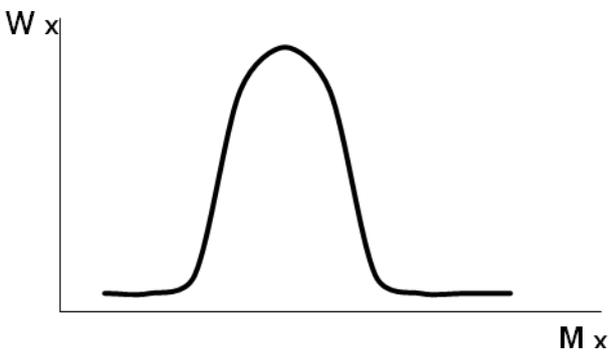
$$IPD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

poiché le proprietà dei polimeri sono molto influenzate dalla frazione ad alti pesi molecolari, il valore di *IPD* è importante per indicare le caratteristiche del materiale polimerico.

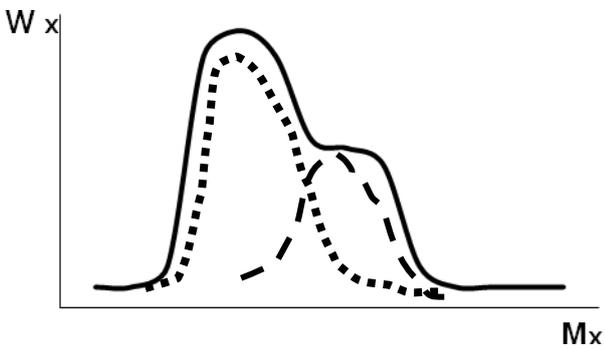
Tipi di distribuzioni dei pesi molecolari



$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \cong 1$$

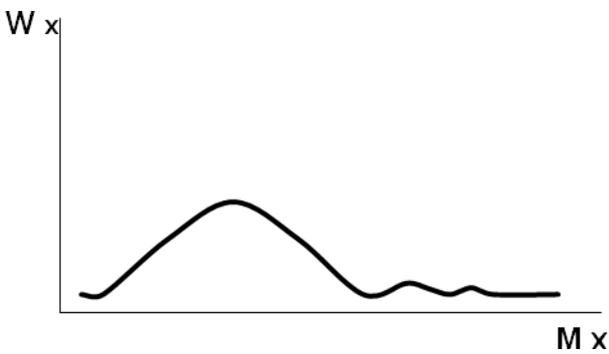


$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \cong 2.5 \div 3.0$$



Bimodale

In questo caso è necessario calcolare separatamente le medie statistiche per ogni distribuzione.



$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 10$$

Per esempio un polimero è formato da una miscela che contiene il 95% in peso di macromolecole con peso molecolare 10.000 e solo il 5% di molecole con peso 100.

I valori di \overline{M}_w e \overline{M}_n sono calcolati con le equazioni precedenti :

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum_x N_x} = \frac{\sum_x w_x}{\sum_x \frac{w_x}{M_x}}$$

$$\overline{M}_n = \frac{0.95 + 0.05}{\frac{0.95}{10^4} + \frac{0.05}{100}} = \frac{1}{9.5 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{5.95 \cdot 10^{-4}} = 1681 \text{ g/mol}$$

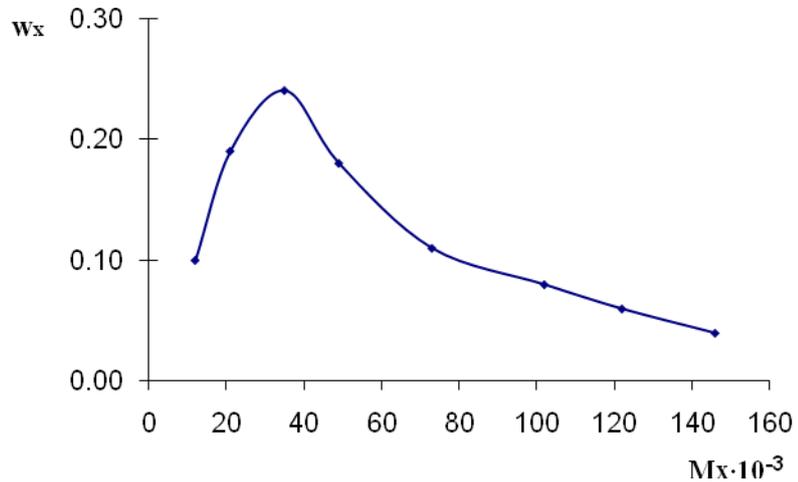
$$M_w = \sum_x w_x \cdot M_x = (0.95 \cdot 10^4 + 0.05 \cdot 10^2) = 9505 \text{ g/mol}$$

$$IPD = 9505/1681 = 5.65$$

Quindi il solo valore di \overline{M}_n non è sufficiente a fornire una giusta rappresentazione della natura del polimero. In generale, si può notare che le proprietà del polimero sono date principalmente da \overline{M}_w , ma per calcolare la IPD è necessario conoscere anche \overline{M}_n . La tecnica analitica oggi più usata è la Gel Permeation Chromatography (GPC), che permette di determinare sperimentalmente i valori di M_n e M_w relativamente ai campioni di un polimero monodispersi (di solito polistirene) a peso molecolare noto usati come standard.

Esercizio

frazioni	w_x	$\bar{M}_x \cdot 10^{-3}$
A	0.10	12
B	0.19	21
C	0.24	35
D	0.18	49
E	0.11	73
F	0.08	102
G	0.06	122
H	0.04	146
Tot.	1.00	



$$\bar{M}_n = \sum n_x \cdot M_x = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} = \frac{\sum_x W_x}{\sum_x \left(\frac{W_x}{M_x} \right)} = \frac{\sum_x (W_x / W)}{\sum_x \left(\frac{(W_x / W)}{M_x} \right)} = \frac{\sum_x w_x}{\sum_x \left(\frac{w_x}{M_x} \right)}$$

$$\bar{M}_n = \frac{(0.10 + 0.19 + 0.24 + 0.18 + 0.11 + 0.08 + 0.06 + 0.04) \cdot 10^3}{\left[\left(\frac{0.10}{12} \right) + \left(\frac{0.19}{21} \right) + \left(\frac{0.24}{35} \right) + \left(\frac{0.18}{49} \right) + \left(\frac{0.11}{73} \right) + \left(\frac{0.08}{102} \right) + \left(\frac{0.06}{112} \right) + \left(\frac{0.04}{146} \right) \right]}$$

$$\bar{M}_n = \frac{1 \cdot 10^3}{0.031} = 32245 \text{ g/mol}$$

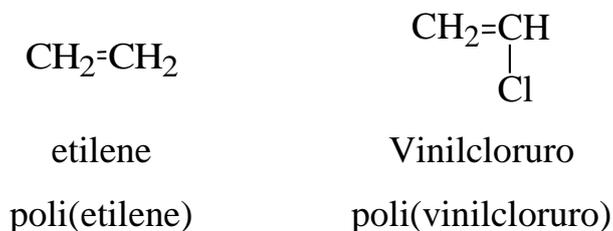
$$\bar{M}_w = \sum_x w_x M_x = [(.10 \cdot 12) + (.19 \cdot 21) + (.24 \cdot 35) + (.18 \cdot 49) + (.11 \cdot 73) + (0.08 \cdot 102) + (.06 \cdot 122) + (.04 \cdot 146)] \cdot 10^3$$

$$= 51760 \text{ g/mol}$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.60$$

Nomenclatura dei polimeri.

La nomenclatura si basa sul nome chimico del monomero usato con l'aggiunta del prefisso "poli" senza spazio e " - ". Per esempio i polimeri derivati dall'etilene monosostituito:

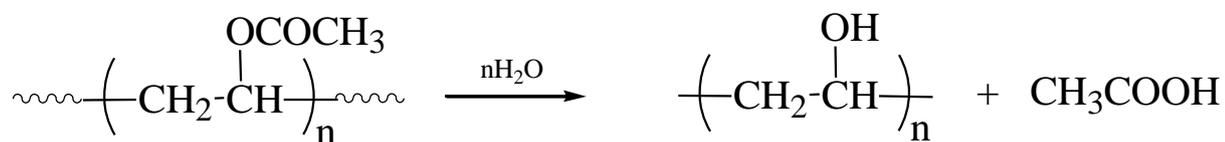


Le parentesi sono di solito ammesse. Comunque anche se spesso questo modo di chiamare i polimeri è generalmente accettato, in alcuni casi genera confusione con conseguente incertezza sulla composizione. Per esempio:

polietilenossido



oppure il polivinilalcol è ottenuto per idrolisi del polivinilacetato e non dalla reazione di polimerizzazione dell'alcolvinilico :

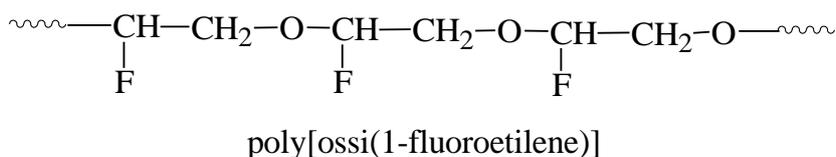


Nomenclatura IUPAC

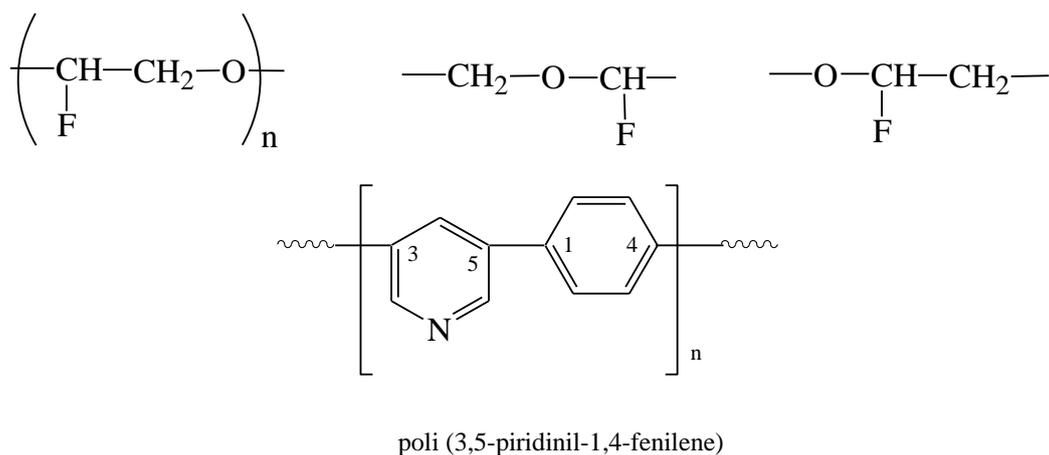
Sono state fissate delle regole per assegnare il nome a un polimero che sono le seguenti:

1. il nome del polimero, preceduto dal prefisso “*poli*” in parentesi, è dato dal nome chimico dell’unità ripetitiva;
2. l’unità ripetitiva è scritta da destra a sinistra iniziando con le subunità in base alla loro rilevanza basata sulla struttura chimica;
3. l’ordine con cui sono scritte le subunità è il seguente: subunità formate da eterociclici > eteroatomi con subunità alicicliche > acicliche.
4. Le subunità contenenti azoto hanno priorità rispetto a quelle con altri eteroatomi.

Esempio:



N.B. : notare la posizione delle parentesi per le unità di ripetizione possibili sono:



Molte volte è importante includere nella struttura i terminali di catena oltre che alla semplice unità ripetitiva, dove ha priorità l’anello contenente azoto.

Tutte queste regole certamente non saranno mai applicate per i polimeri commerciali di largo consumo (*i.e.* commodities):

Esempi:	IUPAC	nome commerciale
$\sim\left(\text{CH}_2\right)_n\text{CH}_2\sim$	poli (metilene)	Poli(etilene)
$\sim\left(\text{CH}\left(\text{CH}_3\right)\text{CH}_2\text{O}\right)_n\sim$	Poli (ossipropene)	Poli(propilenossido)
$\sim\left(\text{CH}_2\text{CH}\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)\right)_n\sim$	Poli(1-fenil- etilene)	Poli(stirene)
$\sim\left(\text{CH}_2\text{CH}\left(\text{COOCH}_3\right)\right)_n\sim$	Poli(1-metossi- carbonil-etilene)	Poli(metilmetacrilato)
$\sim\left(\text{CH}_2\text{O}\right)_n\sim$	Poli(oxymethylen e)	Poli(formaldeide)
$\sim\left(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\right)_n\sim$	Poli(ossi-1,4- fenilene)	Poli(fenileneossido)
$\sim\left[\left(\text{CH}_2\right)_6\text{NH}-\text{CO}-\left(\text{CH}_2\right)_4\text{CO}-\text{NH}\right]_n\sim$	poli(esametilenadi pmmide)	Nylon 6,6
$\left[\text{NH}-\text{CO}-\left(\text{CH}_2\right)_5\right]_n$	Poli(immino(1- osso-esametilene)	Poli(ε-caprolattame) o poli(acido ε -ammino caproico)
$\sim\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}\right]_n\sim$	poli(ossi-etilene- ossitereftaloile)	poli(etilene-tereftalato)
$\sim\left[\text{O}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{C}_6\text{H}_4\right]_n\sim$	Poli(ossicarbonilo ssi-1,4-fenilene- 1,4- isopropilidene- 1,4-fenilene)	Policarbonato-Bisfenolo-A

Cap . 2 Stereochimica delle macromolecole

Dalla chimica organica è noto che i composti con carbonio tetraedrico possono essere rappresentati con una struttura chimica del tipo :

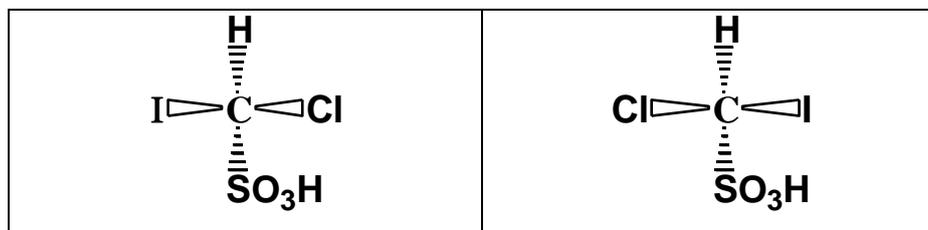


isomeri ottici o enantiomeri

(N.B.: il carbonio tetraedrico con quattro sostituenti diversi può essere rappresentato con i sostituenti verticali orientati dentro al piano, mentre quelli orizzontali hanno una direzione fuori dal piano contenente l'atomo di carbonio)



es. *acido lattico*



es. *acido cloro-iodometasolfonico*

Si chiamano *enantiomeri* gli isomeri che sono l'uno l'immagine speculare dell'altro, essi appartengono alla stessa classe degli *stereoisomeri*.

Sono dette *chirali* quelle molecole organiche che non sono sovrapponibili alle loro immagini speculari.

La *chiralità* è la condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di enantiomeri

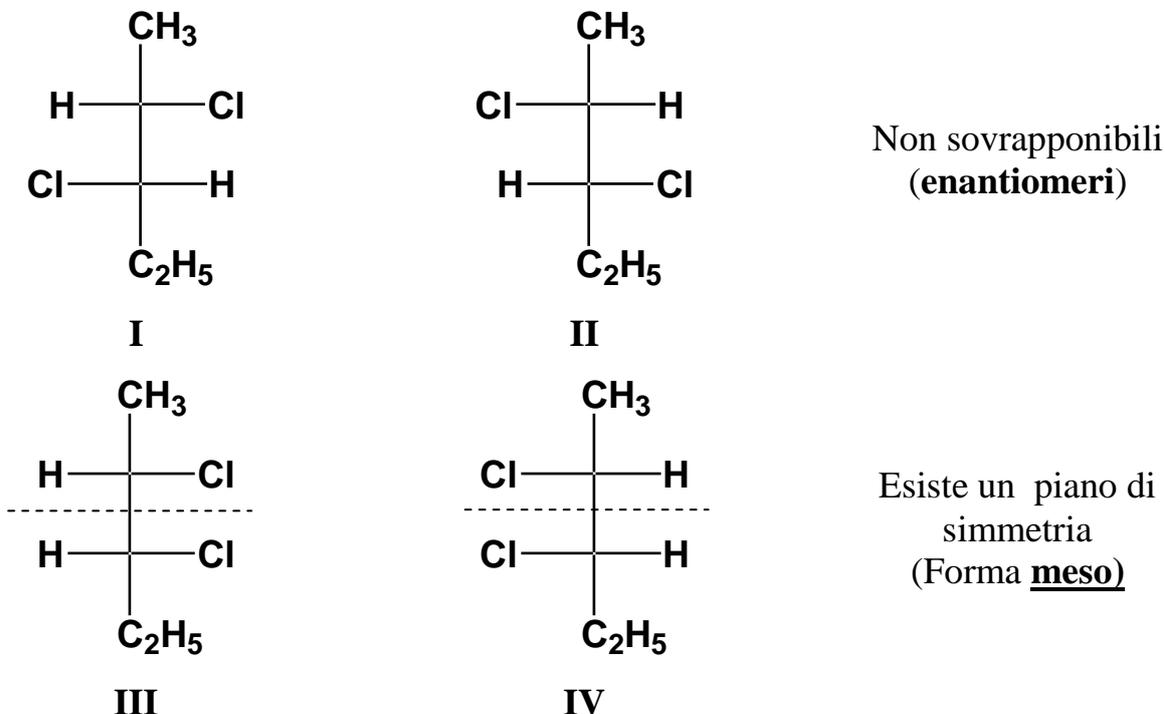
Si chiamano centri chirali gli atomi di carbonio ai quali sono legati quattro sostituenti diversi tra loro:

- Gli enantiomeri hanno proprietà chimiche identiche ad eccezione del senso di rotazione del piano della luce polarizzata.
- Gli enantiomeri hanno proprietà chimiche identiche, ma non verso i reattivi otticamente attivi.
- La reazione di due enantiomeri con reattivi otticamente inattivi hanno la stessa energia e la stessa velocità di reazione.
- La reazione di due enantiomeri con reattivi otticamente attivi ha la stessa energia ma hanno diverse velocità di reazione, poiché i due stati di transizione non sono l'immagine speculare l'uno dell'altro.
- Si chiama **racemo**, una miscela in parti uguali di due enantiomeri. Un racemo è otticamente inattivo. Con (\pm) si indica la natura racemica di un composto organico.
- Il metodo più utile per rappresentare una data configurazione è quello di riportare i suffissi *R* e *S*, in base ad un ordine di priorità per i quattro atomi legati al centro chirale. La configurazione è *R* se l'ordine di priorità dei sostituenti ha un senso orario (*R* cioè *dexter*) oppure antiorario (*S* cioè *sinister*, sinistro). Il nome completo di un composto otticamente attivo riporta il suffisso *S* o *R* e l'indicazione della rotazione della luce polarizzata (per es: (R) (+) *cloruro di sec-butile*, mentre (*RS*) *cloruro di sec-butile* indica il racemo.
- Il sistema degli atomi che caratterizza un enantiomero si chiama **configurazione**

Diastereoisomeri

Nel caso che la molecola contenga più di un centro chirale esistono più stereoisomeri.

Es.: 2,3-dicloroisopentano ha due centri chirali



Le strutture **I** e **II** sono enantiomere (non sovrapponibili), invece la **III** non è sovrapponibile né con **I** né con **II**, ma non è neanche la loro immagine speculare. Quindi **III** è uno stereoisomero di **I** e **II**, ma non un loro enantiomero.

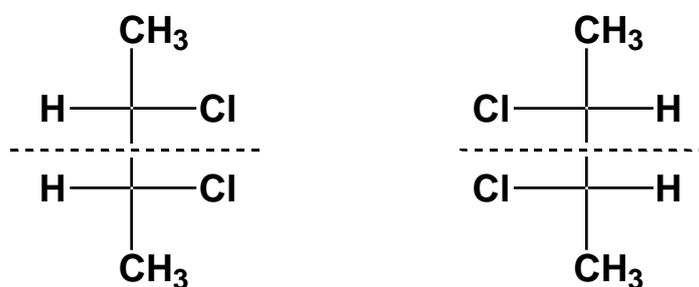
Si chiamano *diastereoisomeri*, gli stereoisomeri che non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro. Lo stereoisomero **III** è un diastereoisomero di **I** e di **II**.

- I diastereoisomeri hanno proprietà chimiche simili ma diverse proprietà fisiche: punto di fusione e di ebollizione, solubilità, indice di rifrazione. ecc., cioè possono essere separati per es. per distillazione frazionata

Le strutture **III** e **IV** sono l'immagine speculare l'uno dell'altro, per cui sono una seconda coppia di enantiomeri. Anche la struttura **IV** è un diastereoisomero di **I** e **II**.

Dunque, il n° massimo di stereoisomeri che può esistere è uguale a 2^n , dove n è il n° di centri chirali. In tutti questi casi con $n > 1$ esiste un composto cosiddetto “*meso*”.

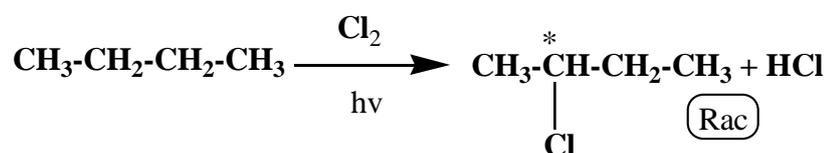
- Le forme *meso* sono otticamente inattive. Per riconoscere le forme *meso* è necessario verificare se esiste un piano di simmetria (*linea tratteggiata*). SI può facilmente verificare che nel caso delle strutture III e IV è presente un piano di simmetria !



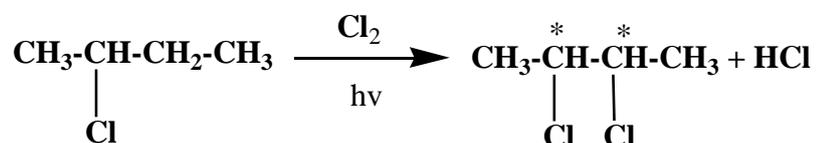
Impiego degli stereoisomeri nelle reazioni chimiche

a) trasformazione di una molecola *achirale* in una chirale

- la sintesi di composti chirali da reagenti *achirali* porta sempre a miscele raceme (\pm) formati in uguale quantità dagli stereoisomeri oppure è come dire che da reagenti otticamente inattivi si ottengono prodotti otticamente inattivi (\pm). Per es.:



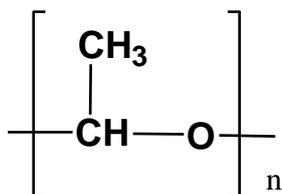
b) REAZIONI CON MOLECOLE CHIRALI. La formazione di un secondo centro chirale avviene se nessun legame del centro chirale è eliminato durante la reazione. La configurazione del precedente centro chirale è mantenuta anche nel prodotto di reazione. Questa ha validità generale quando è generato un secondo centro chirale.



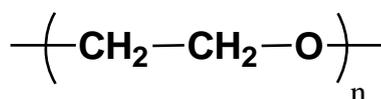
STEREOCHIMICA DELLA POLIMERIZZAZIONE

L'isomeria strutturale si ha con polimeri che hanno la stessa composizione ma atomi o gruppi funzionali che sono disposti in modo differente. Invece gli isomeri geometrici sono formati dalla posizione dei sostituenti rispetto a un doppio legame.

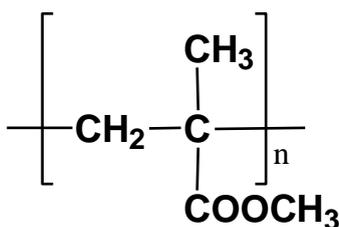
Esempi



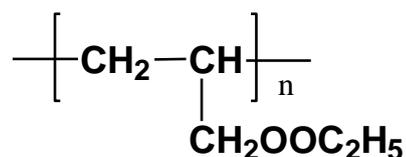
Poli(acetaldeide)



Poli(etilenossido)



Poli(metilmetacrilato)



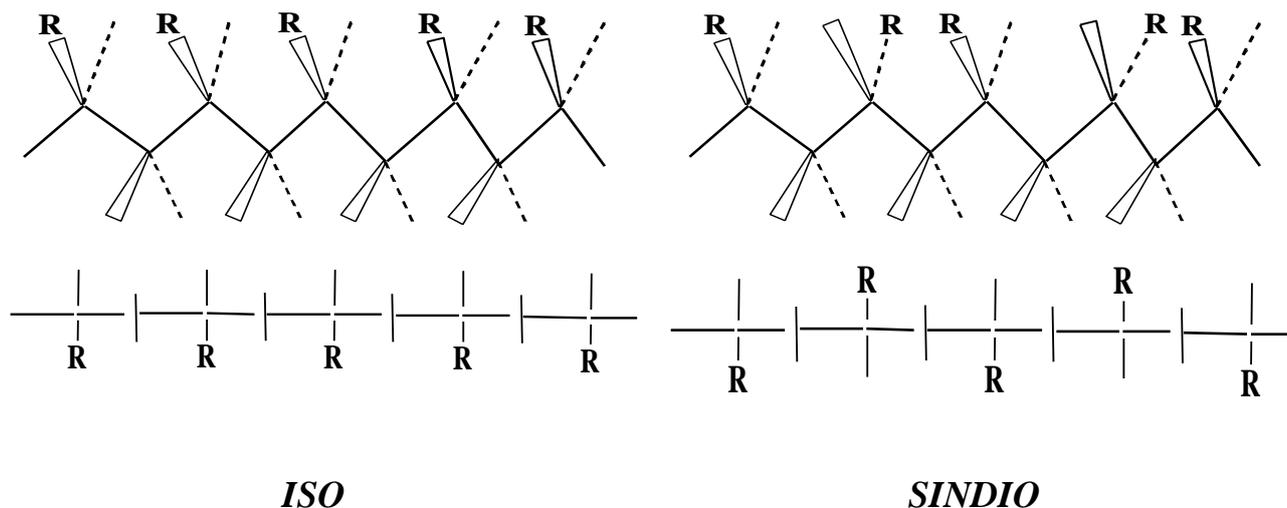
Poli(etilacrilato)

TATTICITÀ (o Tassia)

La regolarità delle configurazioni di stereocentri successivi nella catena determina un *ordine configurazionale* detta anche tatticità (o *tassia*). In generale si possono distinguere tre casi limite :

- Se il sostituito R in stereocentri successivi è distribuito in modo casuale, il polimero corrispondente non ha un ordine configurazionale ed è detto **atattico**.
- Una struttura **isotattica** è ottenuta invece quando lo stereocentro in ogni unità ripetitiva apparentemente alla catena ha la stessa configurazione, cioè tutti i sostituenti R sono situati dalla stessa parte rispetto al piano contenente la catena.
- Infine, in una struttura polimerica **sindiotattica** la configurazione degli stereocentri si alterna da una configurazione *r* ad una *m* in modo regolare.

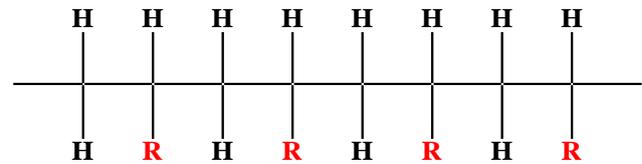
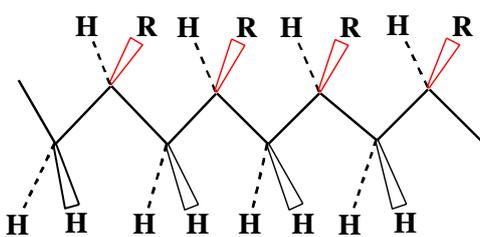
Differenti rappresentazioni delle configurazioni di vinili mono-sostituiti, che generano polimeri con unità ripetitive del tipo:



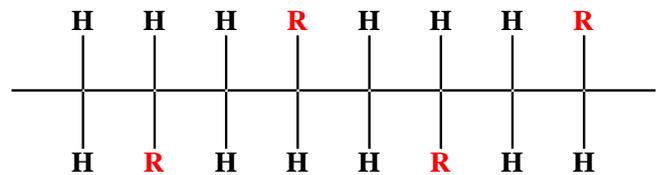
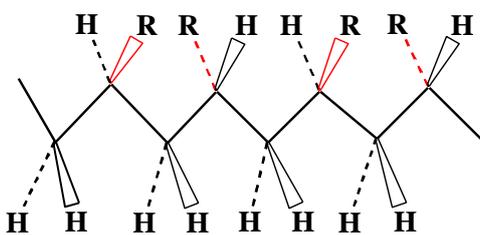
Le proiezioni di Fisher mostrano che la disposizione isotattica corrisponde ad una forma *meso* (o *m*), dove una coppia di stereocentri consecutivi è separata da un piano di simmetria, invece quella sindiotattica corrisponde a una configurazione racema (*r*)

- L'unità di ripetizione configurazionale è definita come il più piccolo insieme di configurazioni che descrive l'ordine configurazionale nella macromolecola. Generalmente l'unità configurazionale è detta *diade*, cioè è, formata da due centri chirali.
- La polimerizzazione che genera strutture isotattiche è detta polimerizzazione *stereospecifica*
- I termini *isotattico* o *sindiotattico* precedono il nome del polimero (per es: *iPP*, *sPP*, *aPP* per indicare la tassi della catena del polipropilene (PP)).

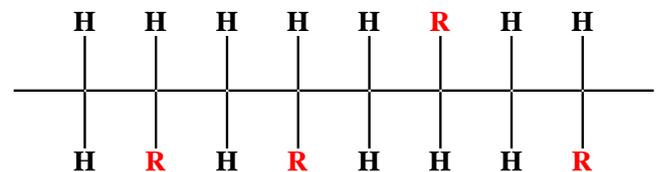
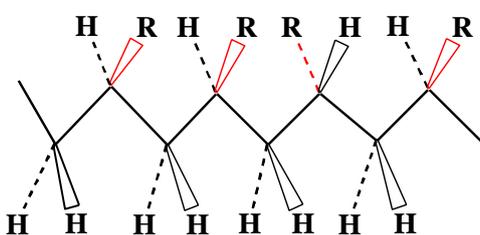
Isotattico



Sindiotattico



Atattico



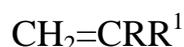
E' necessario ricordare che le proiezioni sopra riportate non sono le proiezioni di Fischer*. La configurazione isotattica può essere rappresentata con tutti i sostituenti sopra o sotto la catena principale. Le strutture a destra sono quelle raccomandate

dalla IUPAC, che hanno il vantaggio, rispetto a quelle centrali verticali, di rappresentare la proiezione nella stessa direzione della propagazione della catena.

***N.B.:** nella convenzione IUPAC le configurazioni sono rappresentate da proiezioni verticali (proiezioni verticali Fischer) con i sostituenti sulle linee verticali raffigurati dentro il piano, mentre quelli orizzontali sono fuori dal piano. Invece, per la convenzione che le proiezioni per le macromolecole in cui le catene sono orizzontali, i sostituenti sopra la catena sono dentro il piano contenente la proiezione, mentre quelli sotto si trovano fuori dal piano.

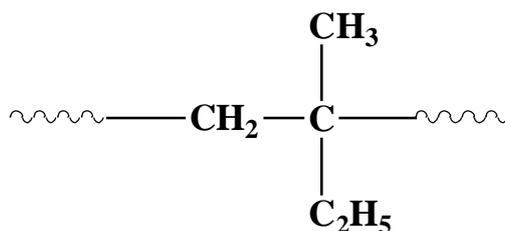
Altri esempi :

- etileni 1,1-disostituiti:

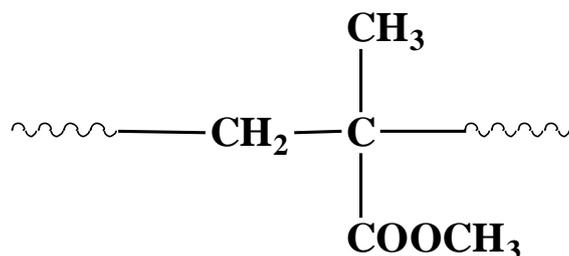


se $\mathbf{R}=\mathbf{R}^1$ non c'è stereoisomeria

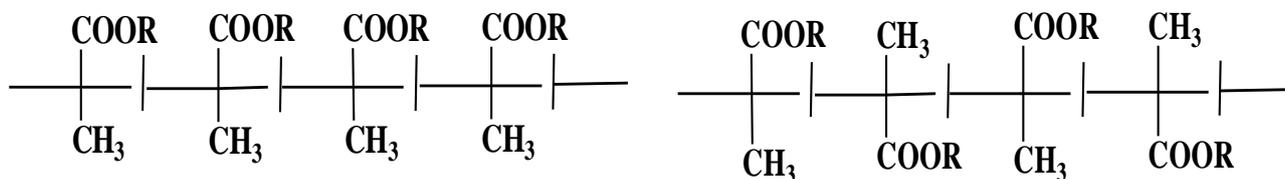
se $\mathbf{R}\neq\mathbf{R}^1$ si ha stereoisomeria come nel caso del polipropilene

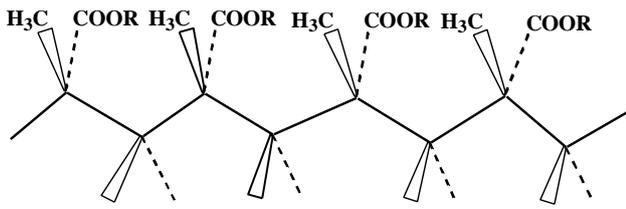


- Polimetilmetacrilato $\mathbf{R}=\text{CH}_3$ e $\mathbf{R}^1=\text{COOCH}_3$

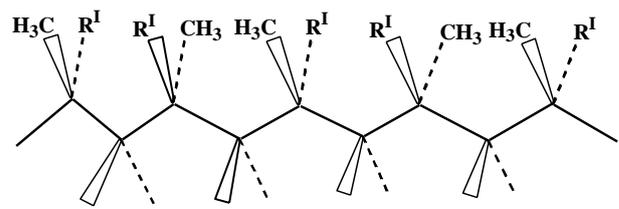


Le proiezioni del polimetilmetacrilato sono:



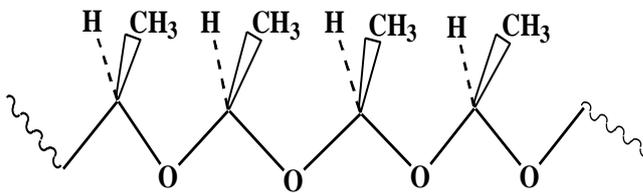


Isotattico

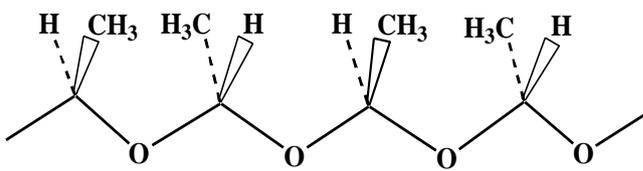
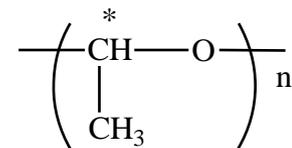
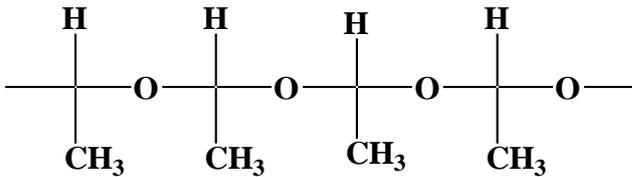


$R^1 = \text{COOCH}_3$ sindiotattico

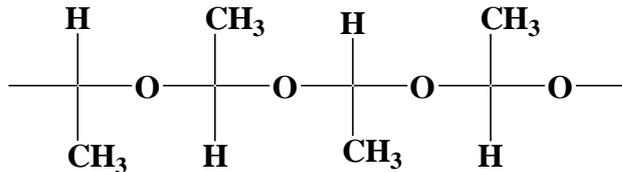
Si dicono **STEREOREGOLARI** tutti i polimeri dove tutti gli stereocentri hanno la stessa configurazione rispetto all'asse contenente la proiezione orizzontale della catena. Esempi : un monomero prochirale come l'acetaldeide (o il propilene ossido)



ISOTATTICO



SINDIOTATTICO



Entrambe queste strutture non hanno attività ottica.

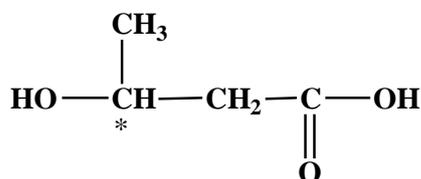
Riassumendo:

1. I monomeri vinilici (1-olefine, 1,2-olefine) generano polimeri sindio, iso e atattici a seconda della regolarità delle configurazioni degli stereocentri in

catena. *Queste considerazioni si possono estendere a tutti i polimeri per addizione.*

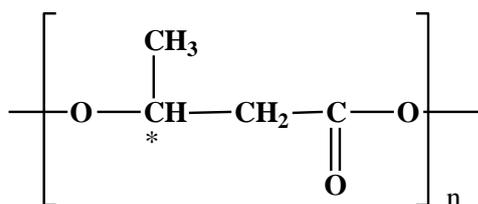
2. Nella polimerizzazione per apertura d'anello se lo stereocentro è presente nel monomero ciclico rimane inalterato.
3. Durante la polimerizzazione a stadi (o *policondensazione*) non vi è la formazione di stereocentri, per cui i poliesteri e le poliammidi hanno stereocentri soltanto se nei due monomeri iniziali sono presenti dei centri chirali, che rimangono inalterati durante la reazione di policondensazione.

Es: 3-idrossialcanoati



Monomero

(±) 3-idrossibutirrato (HB)



(±) poli 3-idrossibutirrato (PHB)

Microtatticità

L'esame configurazionale di un polimero consiste nella determinazione del grado di ordine o tatticità (o tassià)

- La determinazione di tale grandezza può essere fatta con diversi metodi: estrazioni con solventi e metodi spettroscopici. Per esempio se il polimero è costituito da una miscela di macromolecole aventi un grado di tatticità molto diverso tra di loro, è possibile operare un frazionamento con solventi in condizioni controllate.

Esempi:

aPP	solubile in xilene a caldo
iPP o (sPP)	insolubile in xilene a caldo
sPS	insolubile in metiletilchetone (MEK)

mm
iso

mr
eterotattica

rr
sindio

Le frazioni delle triadi sono:

$$m = mm + 0,5 mr \quad r = rr + 0,5 mr$$

$$mr = rr = 0,25 \quad mr = 0,5 \quad \text{random}$$

$$m = mm = 1 \quad \text{isotattico}$$

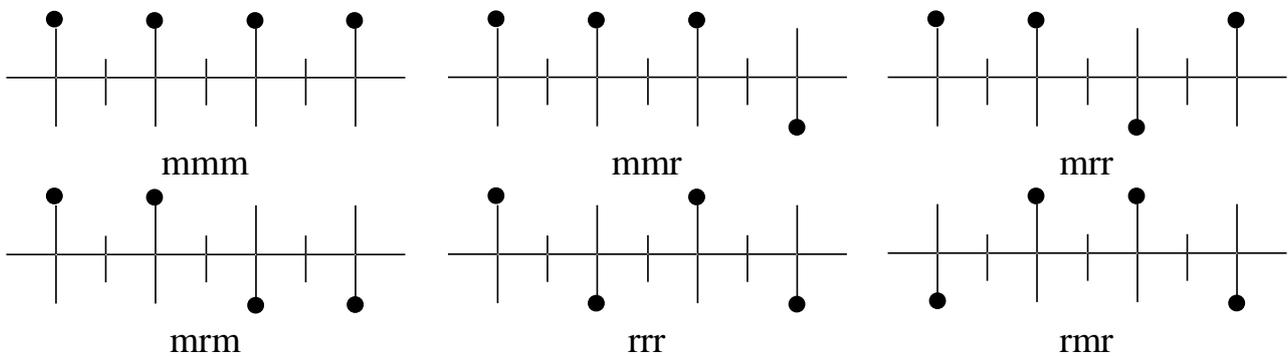
$$r = rr = 1 \quad \text{sindiotattico}$$

se $m > 0,5$ e $mm > 0,25$ predomina isotattico

se $r = 0,5$ e $rr > 0,25$ predomina sindiotattico

In questi casi si parla di *stereoblocchi*, cioè dove ci sono blocchi (lunghi o corti) di triadi o diadi sindio o iso.

TETRADI:



Le frazioni delle tetradi sono :

$$mm = mmm + 0,5 mmr$$

$$rr = rrr + 0,5 mrr$$

$$mr = mmr + 2rmr = mrr + 2 mrm$$

$$\text{dove : } mmm + mrr + mrr + mrm + rrr + rmr = 1$$

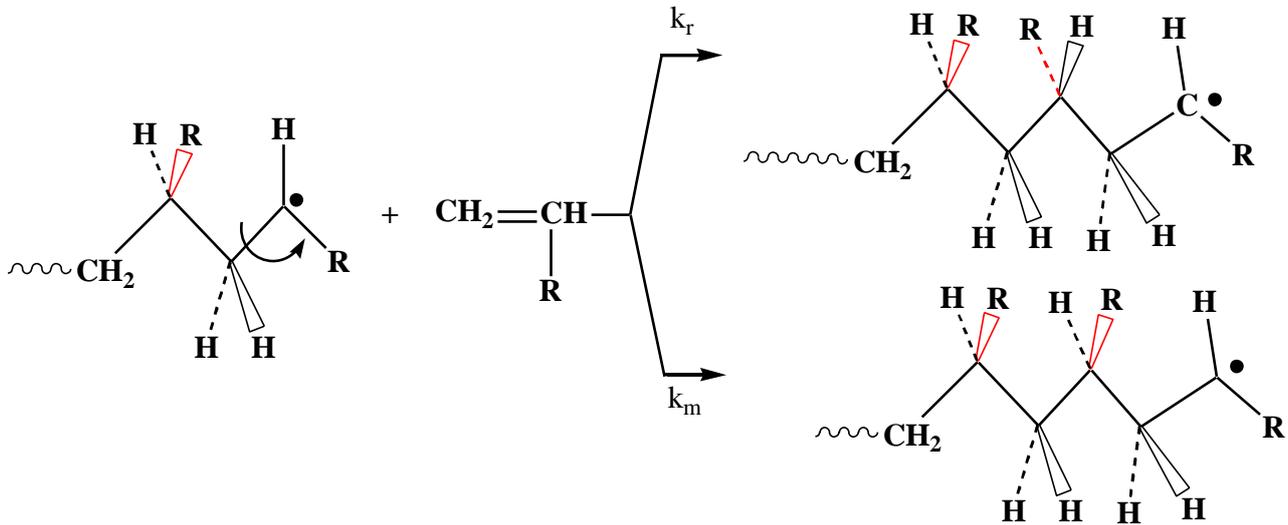
PENTADI:

di conseguenza le pentadi possono essere descritte come

m m m m	m m m r	m m r m	r m m r
m m r r	r r r m	r m r r	m r r m



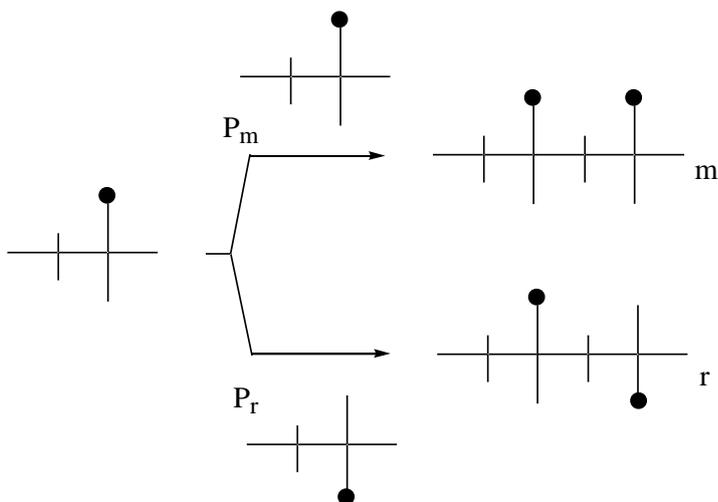
Nella polimerizzazione radicalica il radicale sul carbonio si può considerare quasi planare, cioè senza una specifica configurazione a causa della rotazione libera del carbonio terminale, cioè :



la configurazione del macroradical propagante è determinata soltanto dopo la somma del monomero successivo. k_r e k_m sono le costanti cinetiche rispettivamente per la formazione di una configurazione sindio e iso. La stereoregolarità può essere determinata dal rapporto k_r/k_m :

$k_r / k_m \rightarrow 0$	<i>isotattico</i>
$k_r / k_m \rightarrow \infty$	<i>sindiotattico</i>
$k_r / k_m \cong 1$	<i>atattico</i>

Modelli statistici per la propagazione – *Modello di Bernoulli*



Modelo di Bernoulli
 Senza il controllo della reazione,
 cioè le reazioni per ottenere r o m
 sono equiprobabili

In questo la stereochimica della propagazione della catena è determinata dal monomero successivo e non dalla stereochimica del terminale di catena.

Dove P_i , con $i = m, r$, è la probabilità delle diadi

$$P_m = \frac{R_m}{R_m + R_r} \qquad P_r = \frac{R_r}{R_r + R_m} \qquad P_m + P_r = 1$$

R_r e R_m sono rispettivamente le velocità di formazione delle diadi racemo e meso, invece P_m e P_r rappresentano le probabilità delle frazioni m e r delle diadi. Per le triadi si può invece avere che :

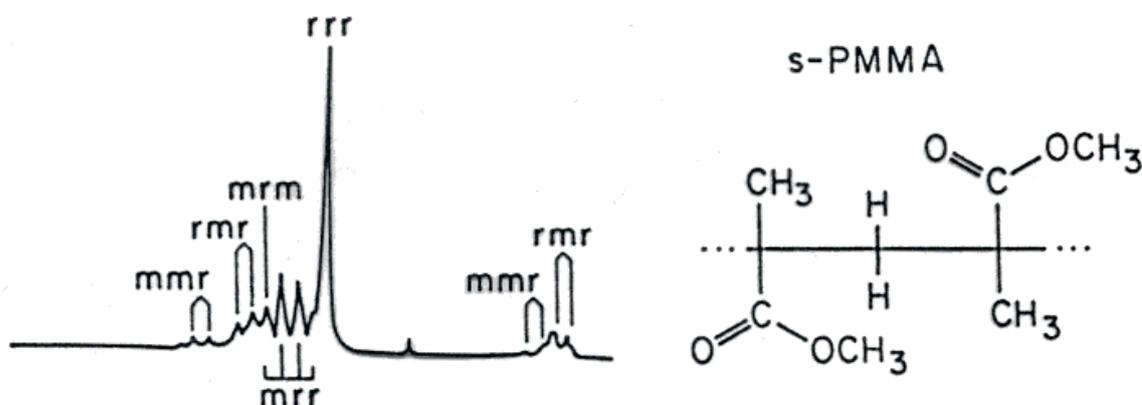
$$mm = P_m^2 \qquad mr = 2P_m(1 - P_m) \qquad rr = (1 - P_m)^2$$

Infine per le tetradi iso e sindio e pentadi iso si ha che :

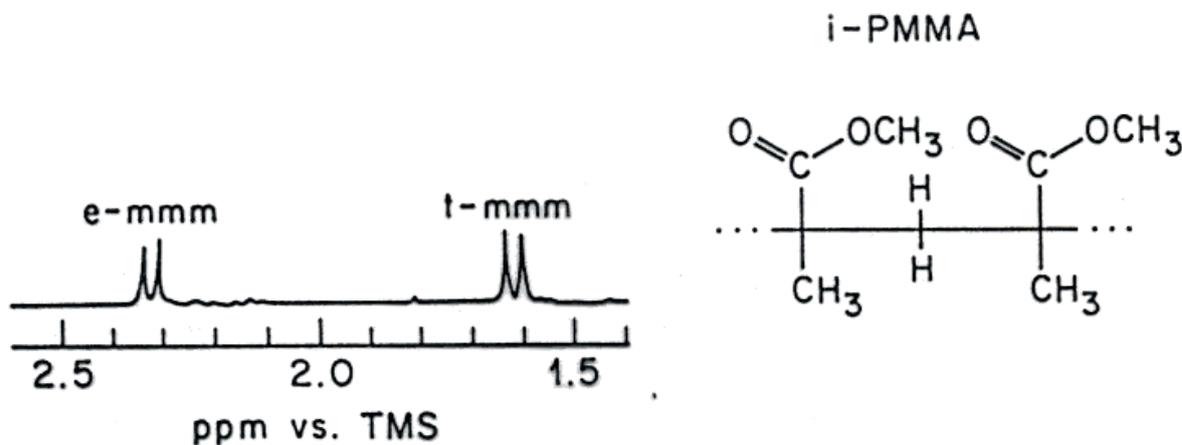
$$mmm = P_m^3 \qquad rrr = (1 - P_m)^3 \qquad mmmm = P_m^4$$

Alcuni esempi di spettri ^1H -NMR del PMMA

a.

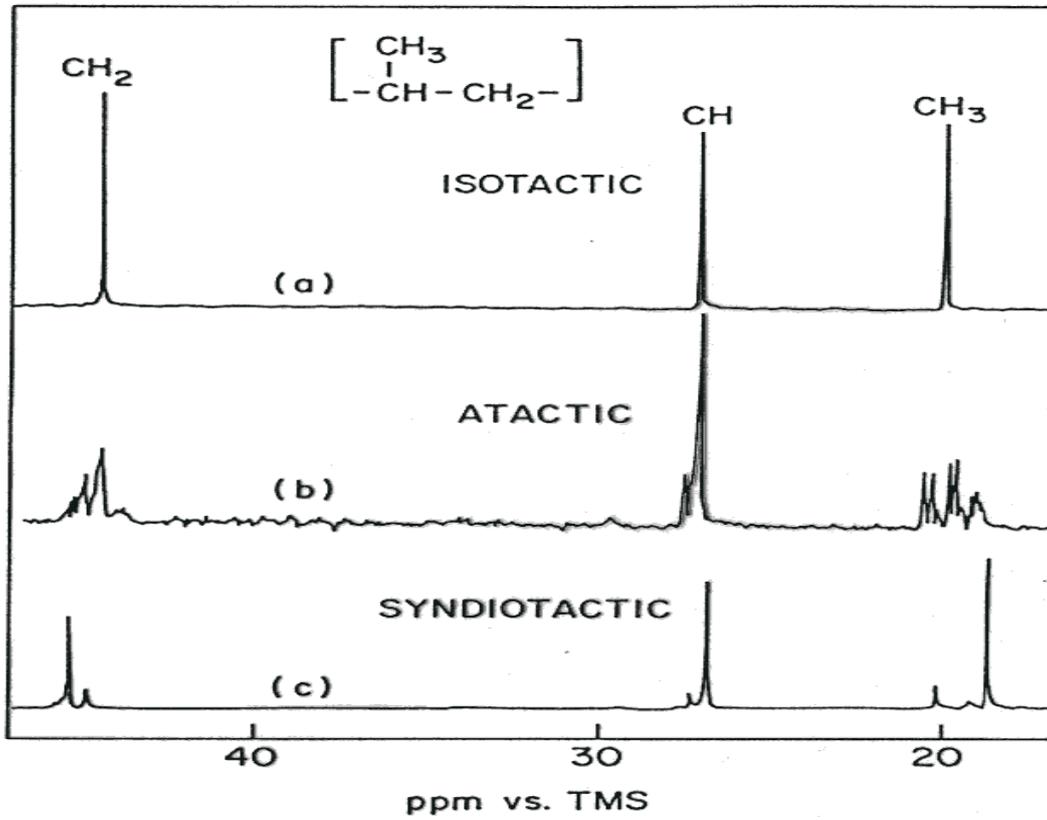


b.

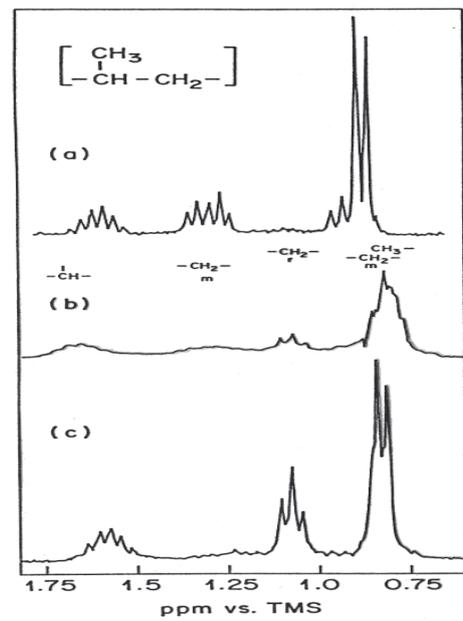


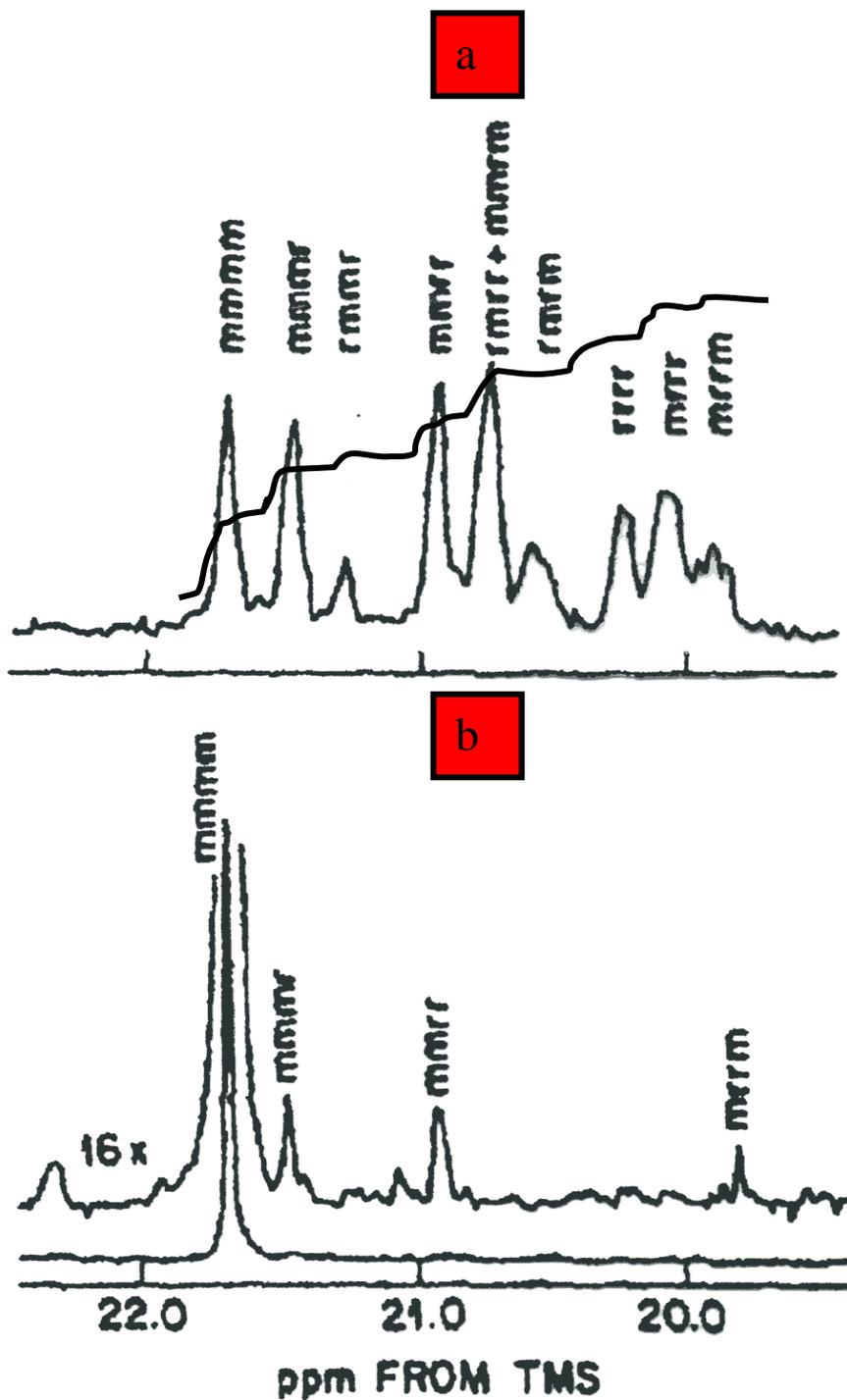
Spettro ^1H NMR a 500 MHz di (a) s-PMMA e (b) i-PMMA. Sono indicate soltanto le regioni dei protoni metilenici. [figura estratta da Schilling ed altri (1985)]. Nello spettro b) i due metileni non sono magneticamente equivalenti per cui ogni protone si accoppia con l'altro generando un doppietto. Invece nello spettro a) i due protoni sono magneticamente equivalenti. In entrambi i casi, il diverso chemical shift è dovuto alla diversa posizione per le varie configurazioni in catena dei sostituenti di tipo estereo.

¹³C-NMR del PP



Spettri ¹³C NMR a 25-MHz di PP (a) isotattico b) atattico e (c) sindiotattico, [ristampato con permesso da Tonelli e Schilling (1981).]



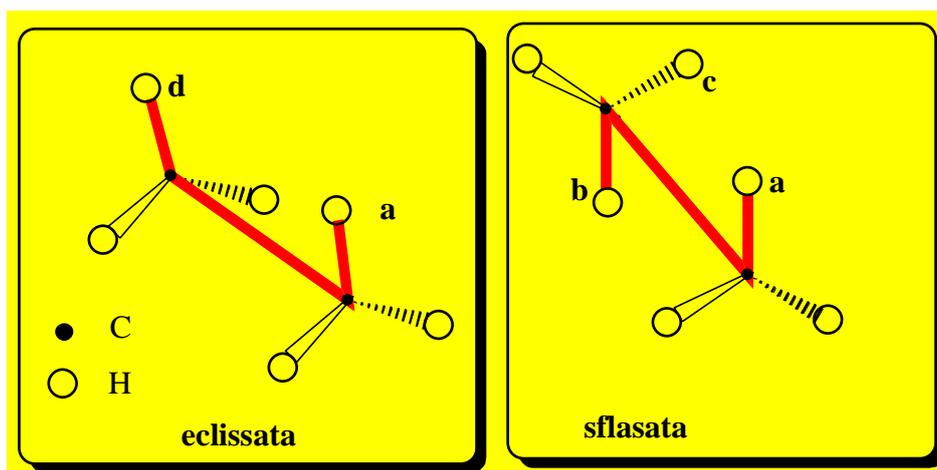


Regioni metiliche espanse degli spettri a 25-MHz ^{13}C NMR di PP (a) atattico e isotattici (b).

N.B.: la curva riportata sullo spettro è relativa all'integrale dei segnali degli atomi di carbonio dei vari gruppi metilici delle pentadi. La pentade *mmmm* è quella relativa alla configurazione isotattica. Perciò il rapporto $[\text{area}(\text{mmmm})/\text{area}_{\text{Tot}}] = \text{indice di isotatticità}$

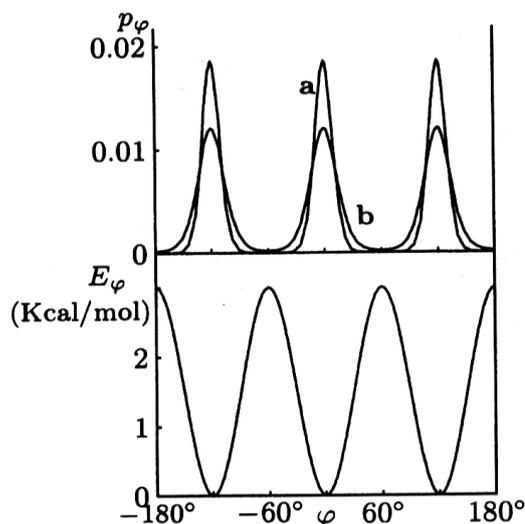
Cap. 2. Conformazioni e Configurazioni di Macromolecole

L'analisi conformazionale si occupa delle conformazioni che una molecola organica può assumere per rotazione attorno ad un legame CC semplice. Nella figura sottostante sono rappresentate le conformazioni per la molecola di etano (C_2H_6): (N.B.: i legami di colore rosso sono contenuti nello stesso piano)



Nella figura si può notare che nella conformazione sfalsata la posizione relativa dei due atomi di idrogeno *a* e *b* si indica come *trans* (o *t*), quella di *a* e *c* come *gauche* (o *g*). Nella figura si può notare che la posizione *g* può essere ottenuta con una rotazione in senso orario da quella *t*. In questo caso si chiama g^+ . Invece se la posizione *g* è raggiunta in senso antiorario dalla *t*, si indica con g^- . Infine la posizione degli atomi di idrogeno *a* e *d* nella conformazione eclissata è indicata come *cis* (o *c*), che è ottenuta con rotazione di 180° dalla posizione *trans* della conformazione sfalsata.

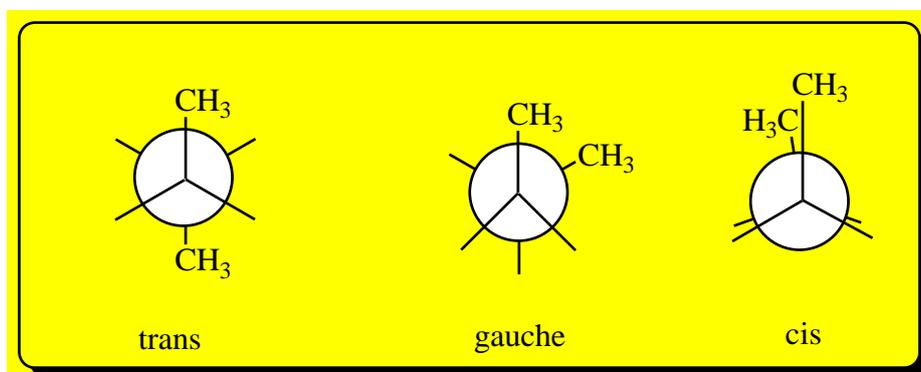
Questa nomenclatura è estendibile in generale a tutte le rotazioni attorno a legami semplici. Con l'analisi conformazionale è possibile calcolare l'energia corrispondente alle diverse conformazioni di una molecola, cioè che regola la rotazione intorno al legame C-C della molecola:



F: Energia e probabilità a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) ed a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) dei conformeri dell'etano in funzione della rotazione attorno al legame C—C.

Dall'andamento della probabilità, p_{φ} , si può notare che la molecola di etano si trova prevalentemente in conformazioni prossime a quelle sfalsate e per tempi molto brevi in quelle eclissate. Inoltre a 100°C la probabilità che la molecola assuma le conformazioni a maggiore energia diventa minore, cioè si ha un aumento della libertà conformazionale per rotazione interna rispetto al legame C-C.

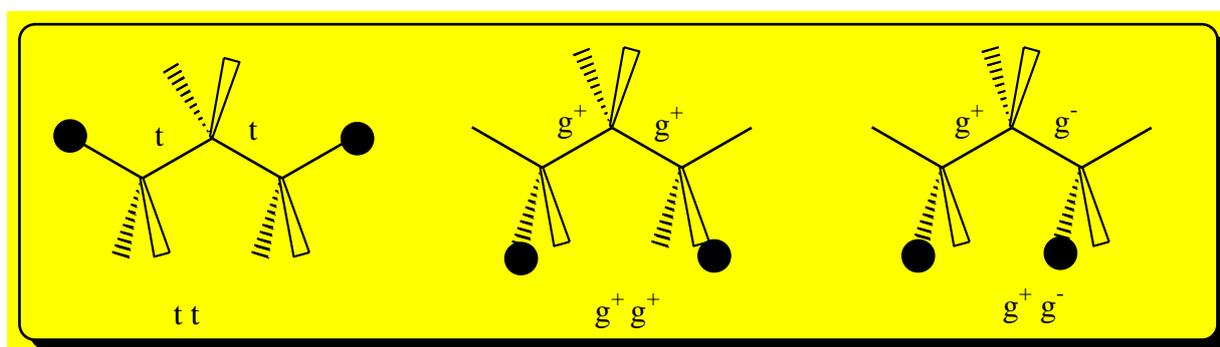
Sostituendo due atomi di idrogeno dell'etano con gruppi metilici si ottiene il butano. In questo caso la mutua rotazione attorno al legame semplice genera tre minimi di energia corrispondenti alle conformazioni *t*, *g* e *c* :



dove la conformazione *t* ha minimo assoluto, mentre due minimi relativi a 60° sono possibili per le due conformazioni *g*. In generale si può dire che :

- Le conformazioni sfalsate sono maggiormente favorite
- Le conformazioni *trans* hanno generalmente un minimo assoluto di energia, ma a temperatura non troppo bassa possono passare con facilità a quelle *gauche*.

La situazione diventa complessa nel caso di molecole come il pentano, dove è necessario considerare la rotazione attorno a due legami semplici:



Eseguendo sul conformero *tt* due rotazioni nello stesso senso (orario o antiorario) di 120° si ottiene il conformero g^+g^+ (o g^-g^-) dove i due gruppi metilici sono situati dalla parte opposta rispetto al piano che contiene i legami. Invece eseguendo due rotazioni sul conformero *tt* di segno contrario si ottiene il conformero g^+g^- , dove i metili si trovano dalla stessa parte. Inoltre nel caso del pentano i minimi di energia sono stati osservati per i conformeri *tt* e g^+g^+ , mentre nel caso di quelle $g^\pm g^\mp$ devono essere considerate poco probabili perché impedito.

In generale si può affermare che questa situazione è analoga a quella del polietilene, cioè si ha una sequenza di legami semplici attorno ai quali avvengono mutue rotazioni, che originano conformazioni *t* o *g* dipendentemente dalla loro energia relativa con esclusione di quelle $g^\pm g^\mp$. Abbassando la temperatura, le rotazioni nelle macromolecole sono meno probabili. Quindi le variazioni delle conformazioni per le varie sequenze sono inibite. La situazione opposta occorre aumentando la temperatura, dove le conformazioni energeticamente sfavorite diventano più probabili.

Quando le macromolecole cristallizzano, le conformazioni possibili non sono soltanto regolate dall'energia conformazionale, ma anche dalle regole di simmetria. Quindi oltre al criterio della minima energia per le conformazioni è necessario applicare opportune regole di simmetria. Infatti le sequenze con conformazione *gt* delle poli(*1-olefine*) isotattiche generano nello stato cristallino un'elica con asse di simmetria lungo la catena principale. Nella figura sotto si può vedere che per *iPP*, è da to da una sequenza di conformazioni: TGTGT... con una simmetria C_3 , guardando le macromolecole all'inizio della catena.

Cap. 3 Transizioni Termiche

I materiali polimerici mostrano due tipi di transizioni termiche:

- la temperatura di fusione, T_m (o di cristallizzazione, T_c)
- la temperatura di transizione vetrosa, T_g

La T_m rappresenta la temperatura di fusione dei domini cristallini in un materiale polimerico, invece la T_g è la temperatura caratteristica della fase amorfa.

Un materiale polimerico nello stato vetroso ha un comportamento meccanico fragile e rigido. Durante il raffreddamento di un materiale polimerico è possibile raggiungere una temperatura critica al di sotto della quale tutti i movimenti conformazionali delle catene sono inibiti. La temperatura alla quale si osserva questo comportamento è detta temperatura di transizione vetrosa T_g . Questi materiali polimerici sono detti amorfi.

Un polimero semicristallino mostra invece sempre due transizioni termiche, la T_g e la T_m . Per questa ragione i materiali polimerici semicristallini sono indicati come bifasici, poiché costituiti dalla fase amorfa e da quella cristallina. È importante ricordare che :

- alcuni polimeri mostrano altre transizioni oltre alla T_g e la T_m come nel caso dei polimeri liquido cristallini, dove sono presenti anche le transizioni relative alle mesofasi.
- I valori di T_g e T_m influenzano le proprietà meccaniche dei polimeri

Dalla figura si può osservare che:

- polimeri con basse T_g hanno anche bassi valori di T_m .
- polimeri che non hanno elevati gradi di libertà conformazionale delle catene mostrano una elevata T_g .
- L'esistenza di legami intercatena diminuisce la mobilità della frazione amorfa con conseguente aumento della T_g .
- la diminuzione della mobilità delle catene, aumenta la rigidità e quindi la T_g per es. la presenza dell'anello aromatico nel PS.

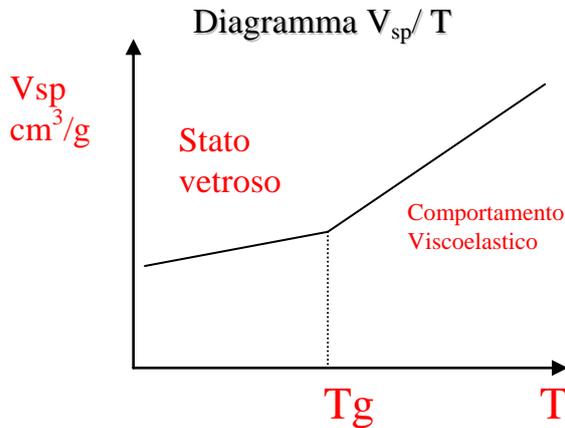
Tabella 4.1 - Transizioni Termiche di Materiali Polimerici*

Polimero	Formula chimica Unità ripetitiva	T_g °C	T_m °C
Polidimetilsilossano (PDMS)	$-\text{[OSi(CH}_3)_2\text{]}_n-$	-120	-40
Polietilene (PE)	$-\text{(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n-$	-123	137
Polipropilene (PP)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)]}_n-$	-8	165
Gomma naturale (Polisoprene)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{]}_n-$	-73	28
Polietilenoossido (PEO)	$-\text{(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_n-$	-41	66
Polivinilcloruro (PVC)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(Cl)]}_n-$	81	-
Polivinilacetato (EVA)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(OOC-CH}_3\text{)]}_n-$	32	-
Polistirene (PS)	$-\text{[CH}_2\text{-CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_n-$	100	250
Poliammide 6 (PA6)	$-\text{[NH-CO-(CH}_2\text{)}_5\text{]}_n-$	60	220
Poli(esameten- adipammide) (PA 6,6)	$-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CO-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH]}_n-$	58	265
Polietilentereftalato (PET)	$-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{-OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COO]}_n-$	61	260
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(COO-CH}_3\text{)]}_n-$	105	-
Poli(tetrafluoroetilene) (PTFE)	$-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_n-$	117	310

* da Bamdrup, Immergut, Handbook of Polymer, CRC Press, 2001

La temperatura di transizione vetrosa

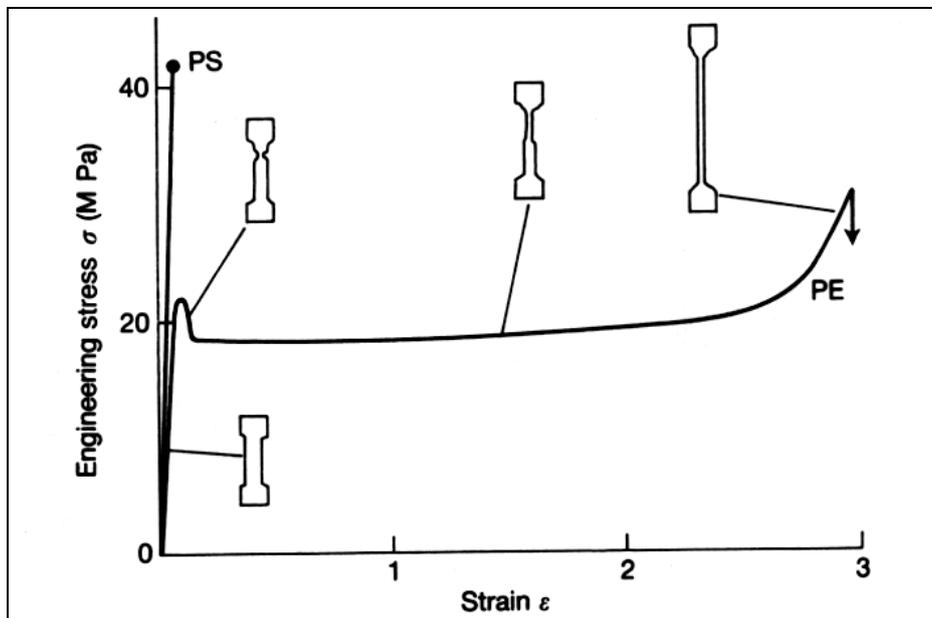
I materiali polimerici mostrano in un certo intervallo di temperatura variazioni significative delle proprietà chimico-fisiche. La temperatura alla quale si ha questo comportamento è chiamata temperatura di TRANSIZIONE VETROSA (T_g).



La T_g influenza :

- la viscosità (η)
- la capacità termica (c_p)
- il modulo elastico (E)
- il coefficiente di espansione termica (α)
- la permeabilità ai gas (P)
- il volume specifico (cm^3/g)

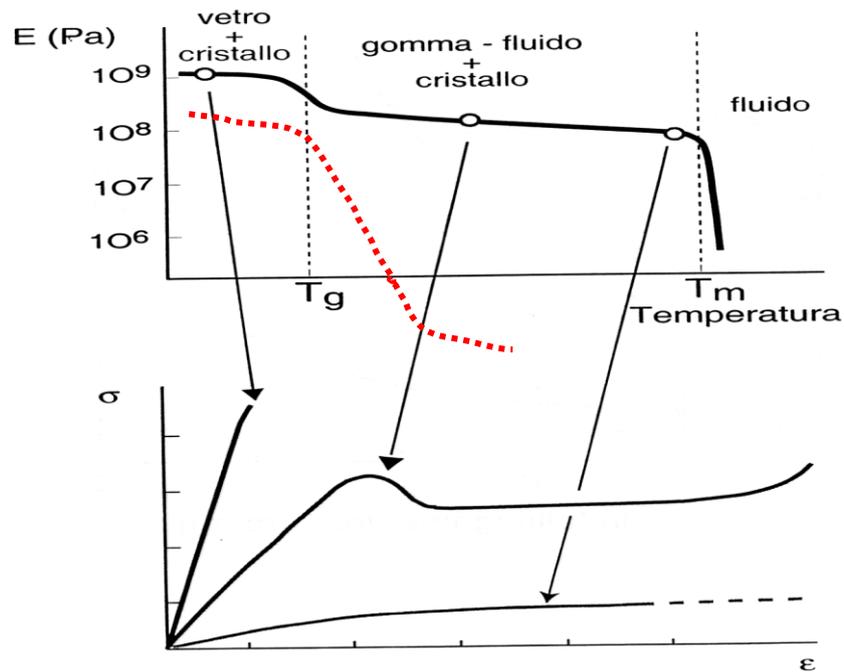
Prove meccaniche a trazione



(trad dall'inglese : stress = sforzo e Strain = deformazione)

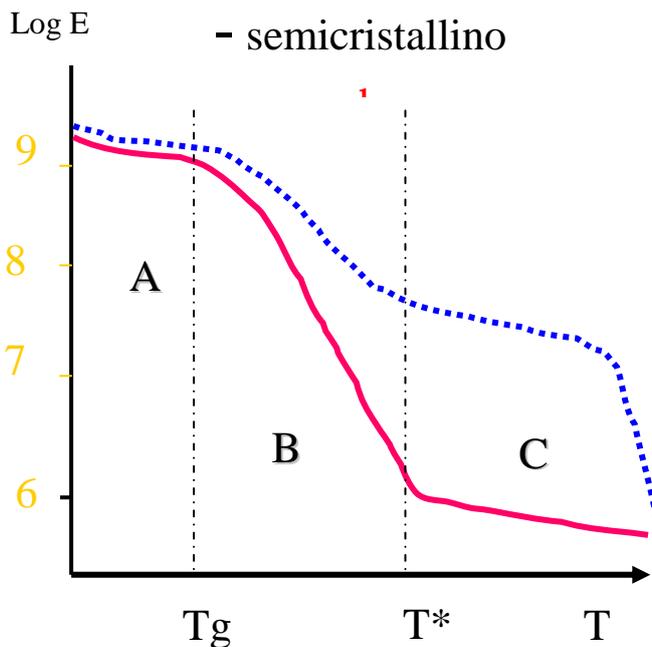
Il modulo elastico, E , è dato dalla pendenza della parte iniziale della curva a basse deformazioni, cioè $E = \sigma/\epsilon$ per ϵ che tende a zero.

POLIMERI SEMICRISTALLINI



La curva tratteggiata è relativa ad un polimero amorfo, mentre quella continua ad un polimero semicristallino.

Variazioni del Modulo Elastico



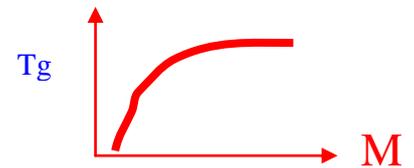
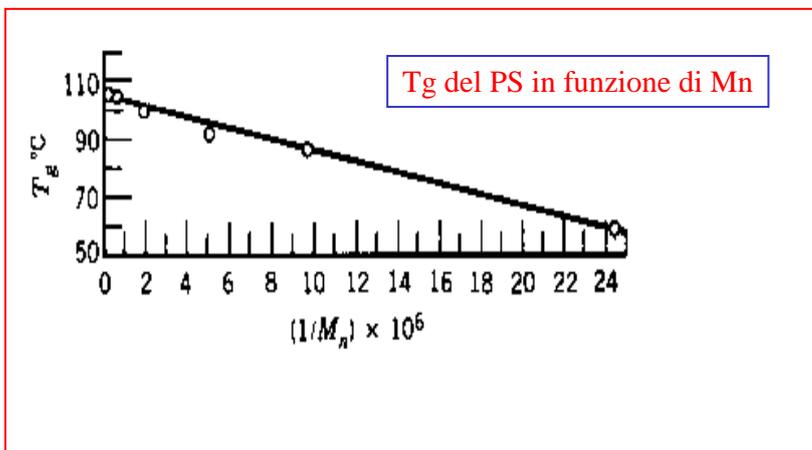
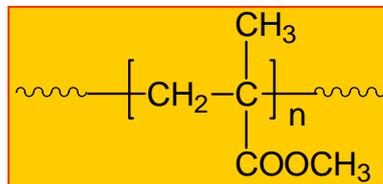
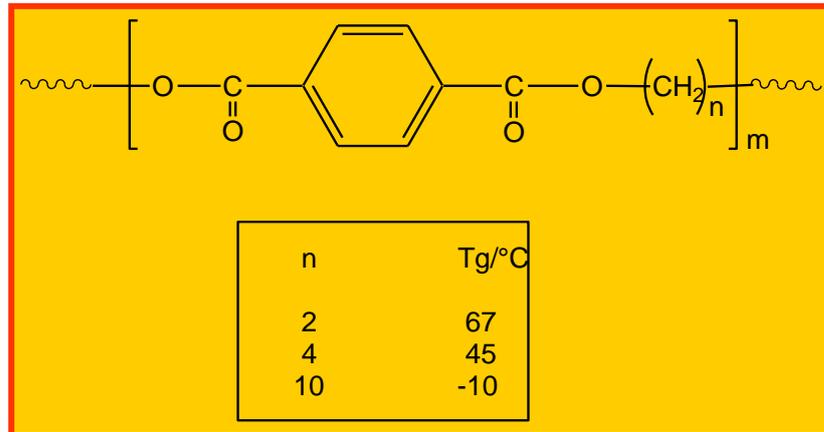
In un polimero, E, è funzione della temperatura e mostra tre diversi comportamenti :

A: per $T < T_g$ il modulo è quasi costante e molto elevato (comportamento vetroso)

B: per $T_g < T < T^*$ il modulo diminuisce velocemente Nel caso di un polimero amorfo la diminuzione è circa di tre ordini di grandezza. (regione viscoelastica)

C: $T > T^*$ il polimero amorfo diventa un liquido viscoso, mentre quello semicristallino ha una ritenzione delle proprietà meccaniche.

Esempio



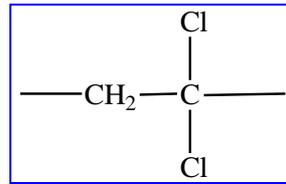
$$T_g = T_g^\infty - \frac{k}{M_n}$$

Esempi

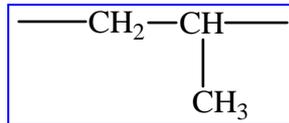
- PE e PEO sono molto flessibili, quindi la T_g è bassa, inoltre la loro struttura semplice e regolare conduce a strutture cristalline (ben impaccate!!) con elevato grado di cristallinità.

Alcune considerazioni :

- è stato osservato che per la maggior parte dei polimeri:



$T_g / T_m \cong 1/2$ per polimeri simmetrici (es. polivinilidencloruro - PDVC)



$T_g / T_m \cong 2/3$ per polimeri non simmetrici (es.: polipropilene - PP)

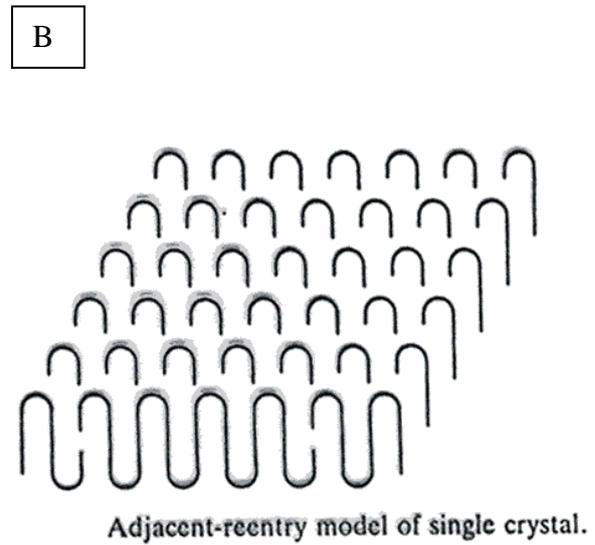
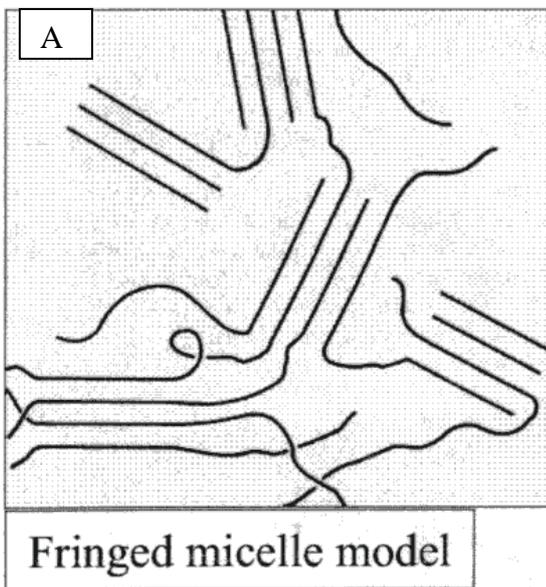
Nella figura sottostante sono riportati alcuni usi dei polimeri che dipendono dalle loro transizioni termiche. Gli elastomeri completamente amorfi con basse T_g ($T_g \leq -40 \div 50^\circ\text{C}$), i termoplastici semicristallini o amorfi con $T_g \cong -10 \div 120^\circ\text{C}$ e $T_m = 120 \div 260^\circ\text{C}$ e infine i termoindurenti urea-melamina, fenolo-formaldeide completamente amorfi. Richiedono una discussione a parte i polimeri usati per la produzione di fibre. Questi polimeri sono di tipo semicristallino, ma con la caratteristica di raggiungere elevati gradi di cristallinità come per esempio sotto stiro durante il processo di filatura allo stato fuso.

Morfologie di polimeri

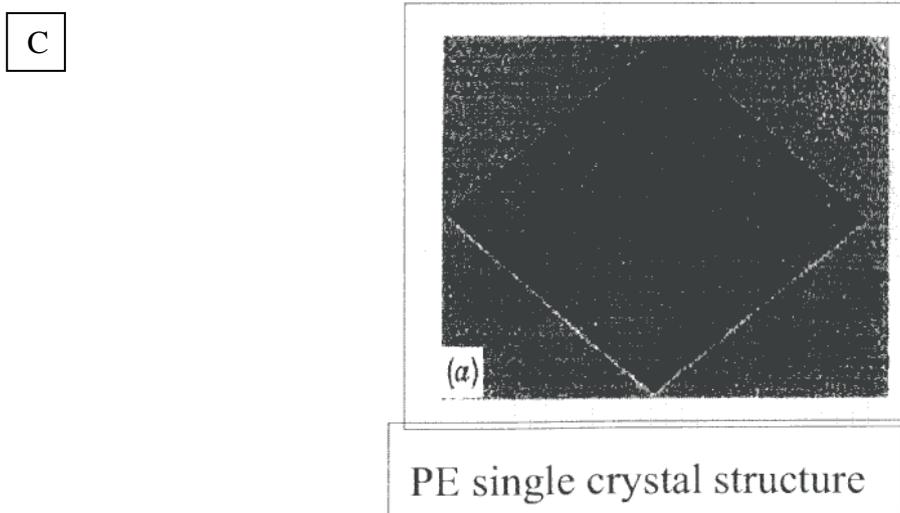
La morfologia di polimeri è molto diversa rispetto a quella delle molecole organiche allo stato solido. I polimeri mostrano simultaneamente le caratteristiche di solidi amorfi o semicristallini. I termini di fase cristallina e amorfa sono usati per indicare le regioni ordinate e disordinate presenti in una matrice polimerica solida.

La morfologia dei domini cristallini fu inizialmente descritta con la teoria delle micelle frangiate (fringed-micelle model) sviluppata nel 1930. Questa teoria considera i polimeri allo stato solido formati da domini ordinati detti **cristalliti** immersi in una fase continua, detta matrice di polimero amorfo. Con il termine

‘cristalliti’ sono indicati i domini cristallini formati da cristalli imperfetti per la natura e la complessità delle macromolecole.



La figura A indica un modello possibile per matrici solide polimeriche formate da segmenti di catene precisamente allineate tra di loro (ordinate) e disordinati costituenti la fase amorfa. Successivamente fu proposto da Keller nel 1957 la teoria della “*folded-chain lamella*”. Keller riuscì a determinare mediante diffrazione a raggi X l’esistenza di cristalli singoli di polietilene a forma di lamella con dimensioni $10.000\text{Å} \times 100\text{Å}$.



Inaspettatamente gli spettri a raggi X mostravano che gli assi delle catene polimeriche erano paralleli al lato minore della lamella. Siccome le catene

polimeriche sono più lunghe di 100\AA , fu formulata l'ipotesi che queste fossero ripiegate avanti e indietro su se stesse durante la cristallizzazione (vedi figura B). Infatti, il ripiegamento delle catene è ragionevolmente il miglior compromesso per formare strutture cristalline con elevata stabilità. Il modello suggerisce l'esistenza di un periodo uniforme in cui le catene si ripiegano su se stesse in modo regolare. Negli anni successivi fu proposto il modello di figura C per indicare l'esistenza di difetti presenti nelle catene polimeriche che non sono in grado di mantenere la regolarità dei ripiegamenti.



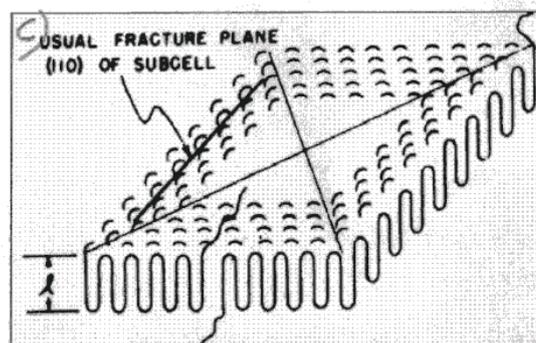
Fig.C

Switchboard model of single crystal.

Infatti una delle ragioni per cui la cristallinità nei polimeri raggiunge al massimo valori del 60-65 % può essere attribuita a queste imperfezioni o difetti che riducono la possibilità dell'impacchettamento nella formazione delle lamelle.

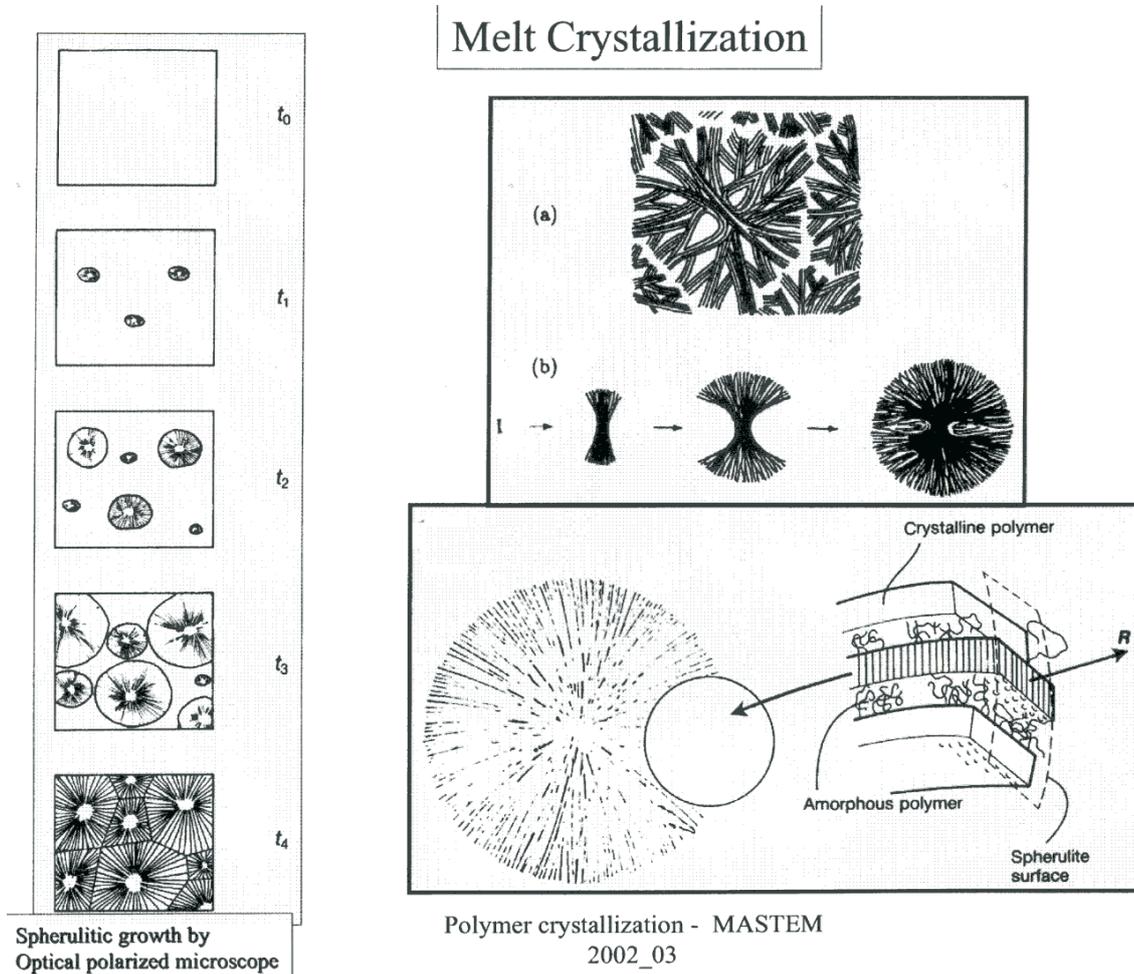
Il modello "folded chain-lamella" rappresenta la morfologia non solo per singoli cristalli cresciuti da soluzione ma anche nei polimeri cristallizzati allo stato fuso nella maggior parte dei polimeri semicristallini industriali. I polimeri semicristallini ottenuti da fuso formano cristalli con le catene perpendicolari alla faccia della lamella, come riportato in figura D

D



Folded-chain model (adjacent re-entry)

Sperimentalmente è stato osservato che la cristallizzazione da fuso è generata con una crescita dei cristalliti con forma sferulitica.



La formazione dei cristalli avviene in vari nuclei e la crescita dei cristalli avviene in forma radiale. Gli sferuliti hanno una forma che è dipendente dalle condizioni di cristallizzazione. Il nucleo dello sferulita cresce in un cristallo singolo e da esso sono originate delle strutture a multistrato che formano delle fibrille lamellari. Le fibrille lamellari divergono, si distorgono e si ramificano uscendo dal nucleo.

La crescita avviene per ripiegamento “*chain-folding*” delle catene in modo perpendicolare alla direzione di propagazione delle fibrille. Le fibrille interlamellari sono formate da parti di catene che partecipano alla crescita di una o due lamelle adiacenti generando dei legami interlamellari. Le fibrille interlamellari sono la componente principale della più moderna rappresentazione della cristallinità nei polimeri, la struttura costituente la frazione amorfa è data dai difetti del ripiegamento, formati da difetti interlamellari. Quindi la crescita delle fibrille lamellari è inibita in

polimeri a basso peso molecolare, aregiospecifici e astereospecifici, poiché manca di regolarità configurazionale delle catene polimeriche.

La cristallizzazione del materiale ha un effetto significativo sulle proprietà termiche e meccaniche dei materiali polimerici. Il grado di cristallinità è influenzato dalla struttura chimica dell'unità ripetitiva, la quale favorisce un'impaccamento per catene polimeriche con :

- Elevata regolarità strutturale
- elevata flessibilità
- elevati gradi di libertà conformazionale
- elevati pesi molecolari (cioè pochi difetti indotti dai gruppi terminali di catena)

Infatti alcuni polimeri sono molto cristallini sia perché la loro struttura favorisce un impaccamento delle catene sia per le forti interazioni intercatena che inducono un grado di ordine (o impaccamento) delle catene. Per esempio il polietilene presenta una grande libertà conformazionale che facilita l'impaccamento dovuto alla regolarità e alla flessibilità della catena. Invece nelle poliammidi il grado di cristallinità elevato è dovuta alla presenza di un legame d'idrogeno tra il gruppo amminico e carbonilico tra due catene adiacenti. Il legame d'idrogeno facilita l'impaccamento (*ordine*), che favorisce a sua volta la cristallizzazione. E' sperimentalmente dimostrato che la cristallinità può essere aumentata applicando una sollecitazione meccanica prima della solidificazione del materiale polimerico. (per es. le fibre sono stirate in modo longitudinale per indurre un allineamento delle catene polimeriche). Polimeri come il polistirene, il PVC e il PMMA, ottenuti per reazione di poliaddizione radicalica, mostrano una scarsa tendenza a cristallizzare per la mancanza di regio regolarità e stereospecificità delle catene.