

Proprietà' dei polimeri

Le **proprietà fisiche** dei polimeri dipendono da molti fattori:

- Grado di polimerizzazione
 - Peso molecolare
 - Composizione chimica
 - Arrangiamento delle catene
- } **Struttura dei polimeri**

Grado di polimerizzazione

Numero di unità monomeriche per catena lineare di polimero

- Oligomeri: $2 < DP < 10$
- Bassi polimeri: $10 < DP < 100$
- Medi polimeri: $100 < DP < 1000$
- Alti polimeri: $DP > 1000$

All'aumentare del grado di polimerizzazione, si ha un aumento della temperatura di rammollimento con conseguente miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale (diminuzione della lavorabilità)

DP	M	T_r (° C)	Aspetto fisico
70	1000	37,5	oleoso
280	4000	93	ceroso
500	7000	98	solido malleabile
850	12000	104	solido rigido
1500	21000	110	solido rigido
2700	38000	112	solido rigido

Peso molecolare

PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERALE

- Definiamo n_i il numero di molecole che hanno il peso molecolare pari a “ m_i ”

Il **PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERALE** è quindi definito come:

$$\bar{M}_n = \sum x_i m_i \quad x_i = \frac{n_i}{N_{tot}}$$

PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE

- Utilizza come peso per la media la frazione in peso e non quella in numero.

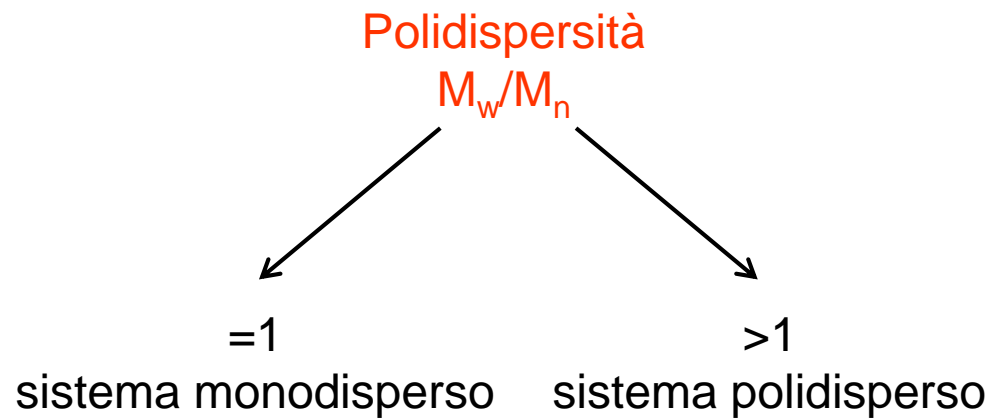
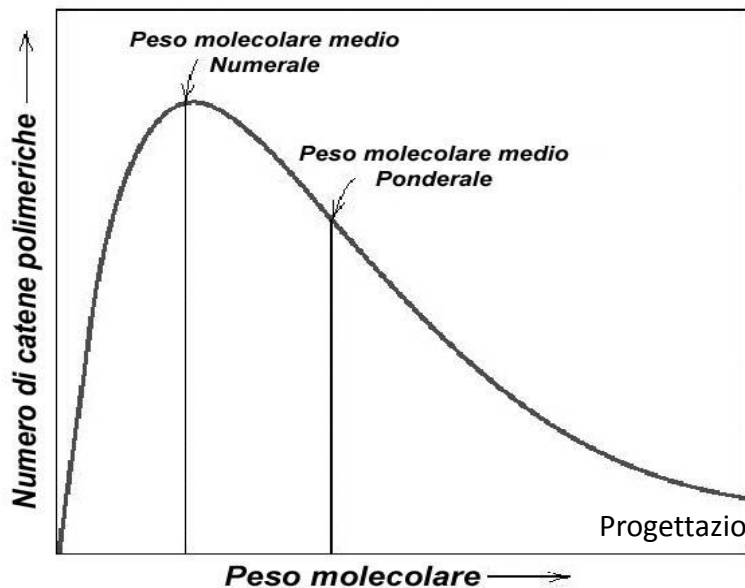
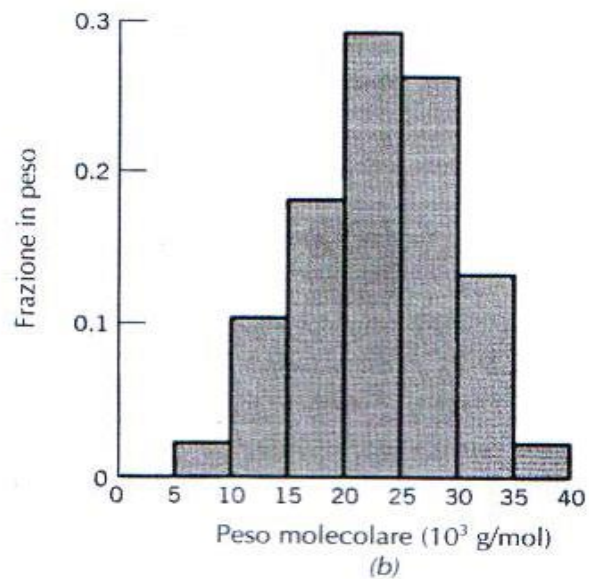
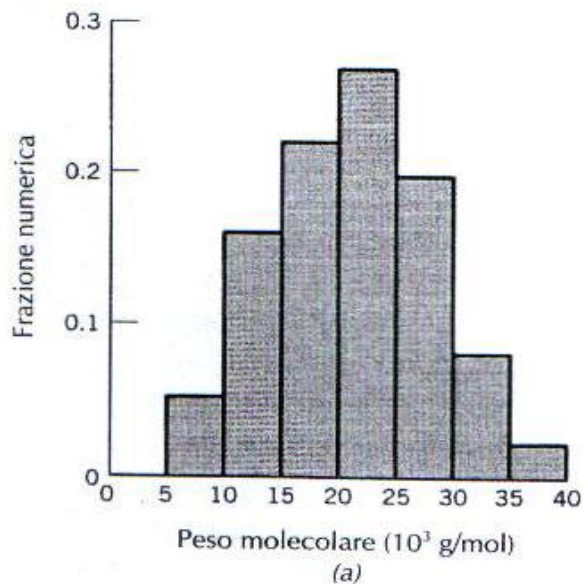
Definiamo M_i il peso delle molecole che hanno il peso molecolare pari a “ m_i ”
(da cui $M_i = \sum n_i \cdot m_i$)

Il **PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE** è quindi definito come:

$$\bar{M}_w = \sum f_i m_i \quad f_i = \frac{M_i}{M_{tot}}$$

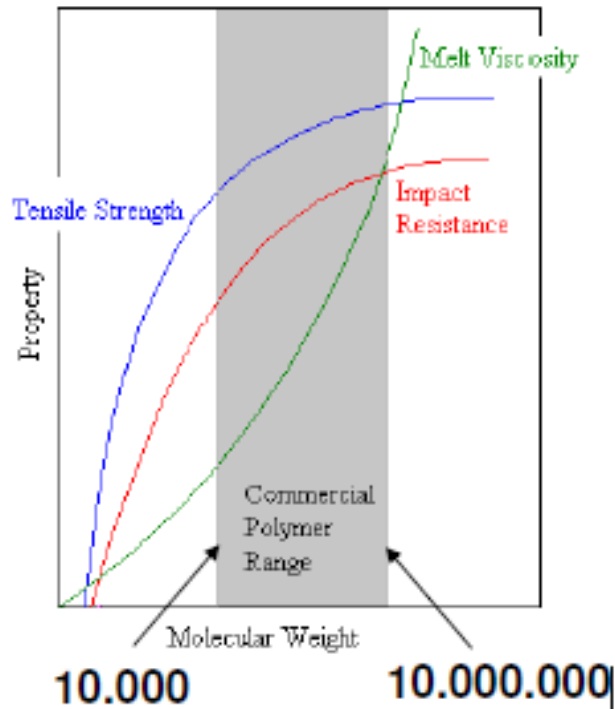
POLIDISPERSITA' $\frac{M_w}{M_n} > 1$

Distribuzione dei pesi molecolari



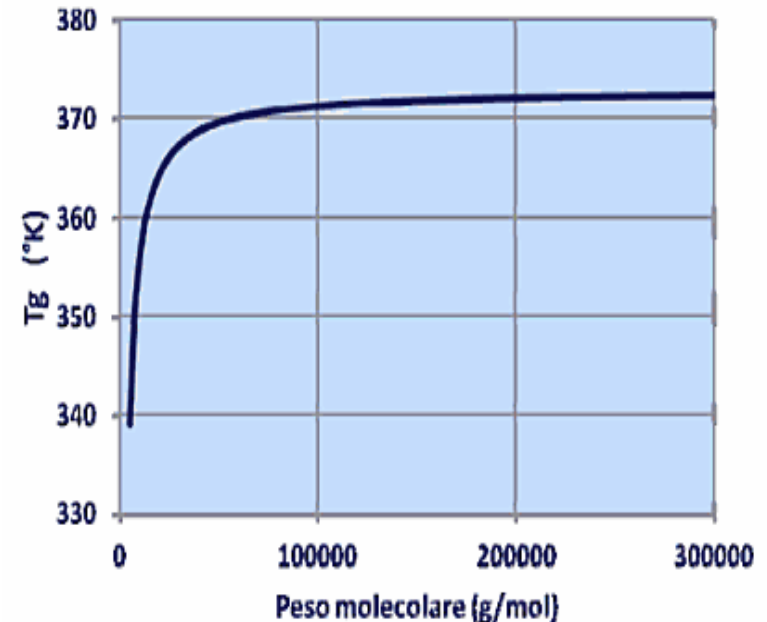
Influenza della massa molare sulle proprietà

PROPRIETA' MECCANICHE



- PM e proprietà meccaniche sono strettamente legati (più difficile realizzarli e controllare la reazione)
- I polimeri commerciali presentano una elevata dispersione del peso molecolare

TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA

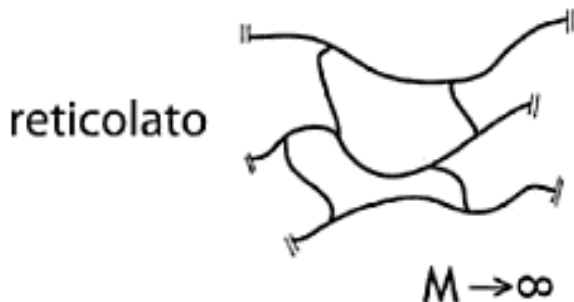
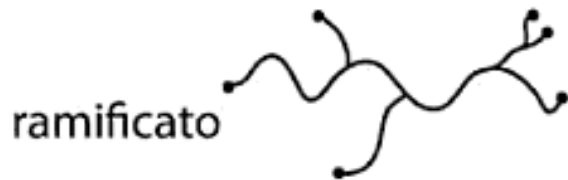
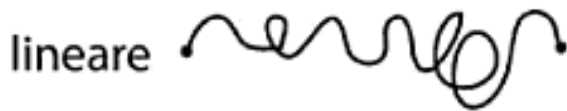


Aumento della T_g all'aumentare del peso molecolare

L'aumento della lunghezza delle catene determina un aumento delle interazioni che le tengono insieme

Struttura dei polimeri

- unità monomeriche che li costituiscono
- distribuzione dei pesi molecolari
- architettura delle catene (lineari, ramificate, a stella etc.)



Polimeri termoplastici (catene lineari o ramificate)

Polimeri termoindurenti (catene reticolate)

Relazione proprietà/struttura dei polimeri

Le proprietà fisiche dei polimeri dipendono inoltre dalle interazioni di non legame esistenti tra le catene polimeriche e dal grado di regolarità configurazionale e conformazionale delle catene stesse

POLIMERI AMORFI: polimeri strutturalmente irregolari

T_g : temperatura di transizione vetrosa

$T > T_g \rightarrow$ polimero morbido e flessibile (liquido viscoso)

$T < T_g \rightarrow$ polimero rigido, duro e fragile

POLIMERI CRISTALLINI: polimeri strutturalmente regolari

T_m : temperatura di fusione

$T > T_m \rightarrow$ polimero fuso

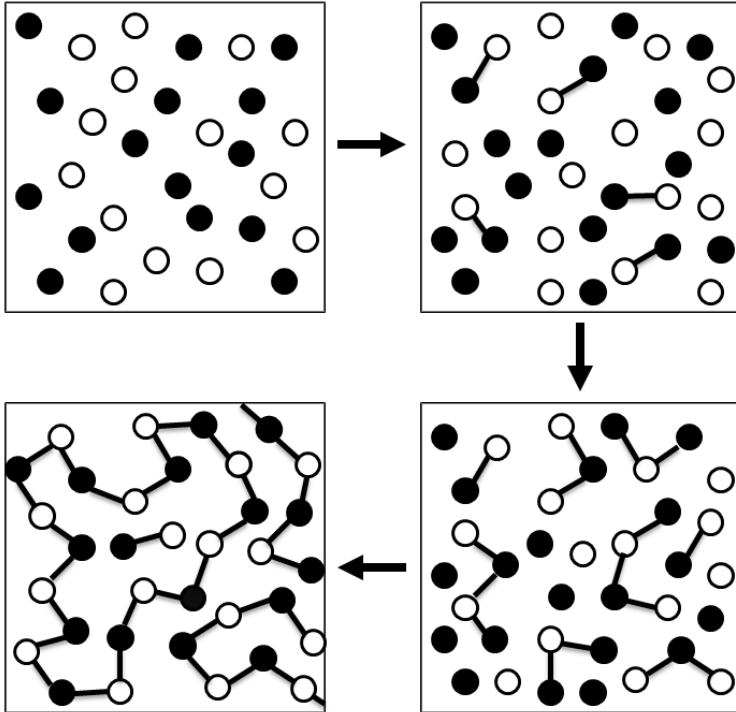
$T < T_m \rightarrow$ polimero rigido, duro e fragile



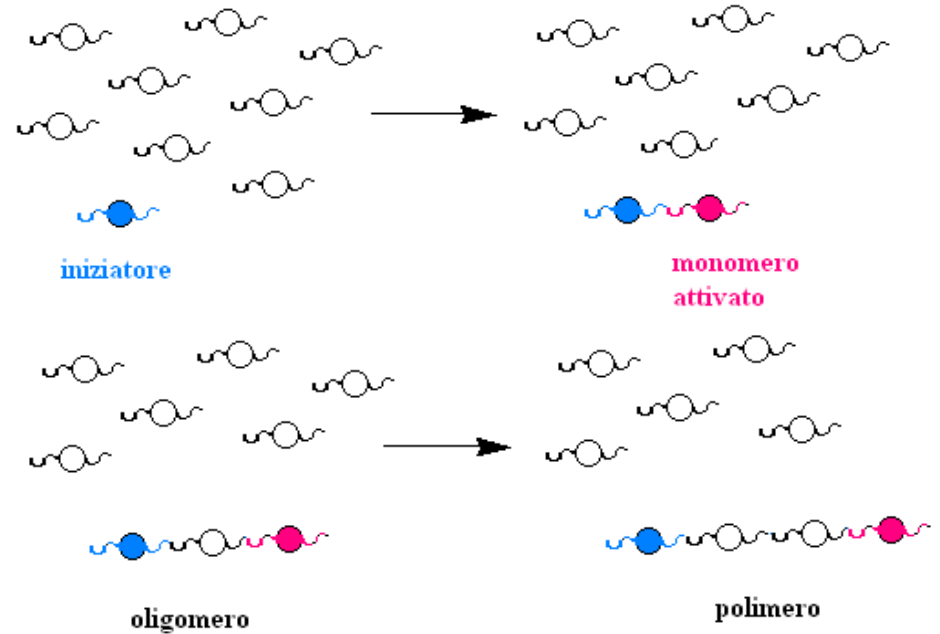
CRISTALLIZZAZIONE

Meccanismi di polimerizzazione

POLIMERIZZAZIONE A STADI



POLIMERIZZAZIONE A CATENA



Polimerizzazione a stadi

Caratteristiche dei monomeri

A e B sono gruppi funzionali complementari in grado di reagire tra loro mediante:

- Reazioni di condensazione (con liberazione di una piccola molecola)
- Con reazioni di addizione al doppio legame (isocianati, senza liberazione di una piccola molecola)

Tali monomeri possono essere bifunzionali o plurifunzionali

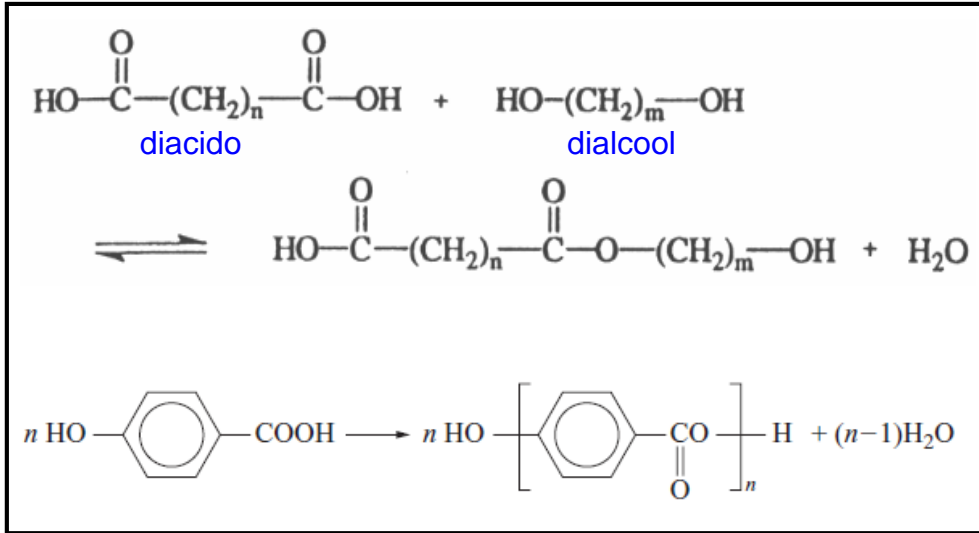
- di tipo A—A
- di tipo A—B

Nel caso di poliesteri: A: gruppo acido; B: gruppo alcolico

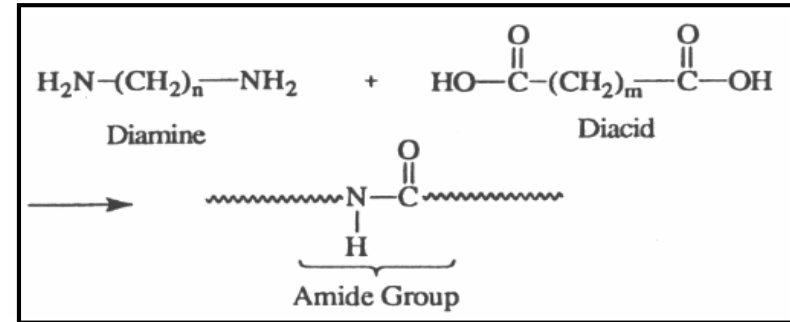
Tutte le molecole presenti nel mezzo di reazione (monomeri, oligomeri, polimeri) hanno la stessa probabilità di reagire durante l'intero processo di polimerizzazione.

Polimerizzazione a stadi

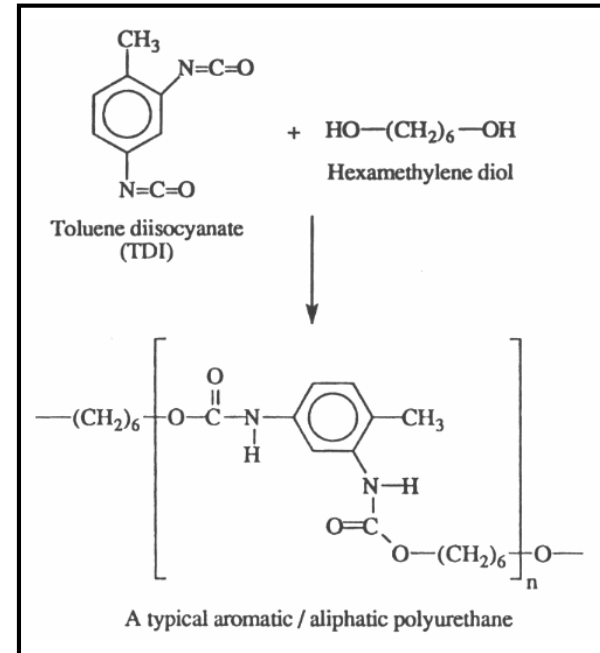
POLIESTERE



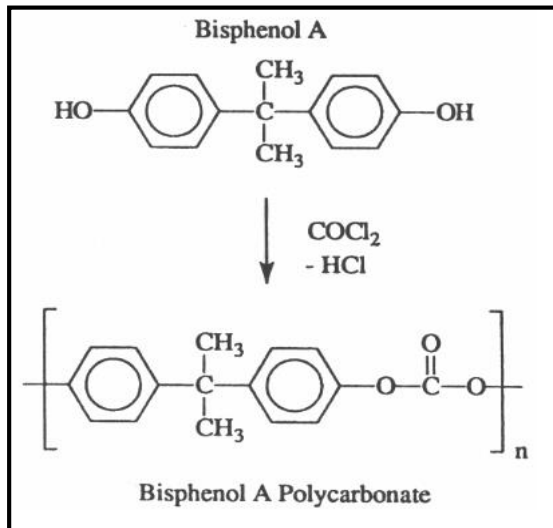
POLIAMMIDE



POLIURETANO



POLICARBONATO

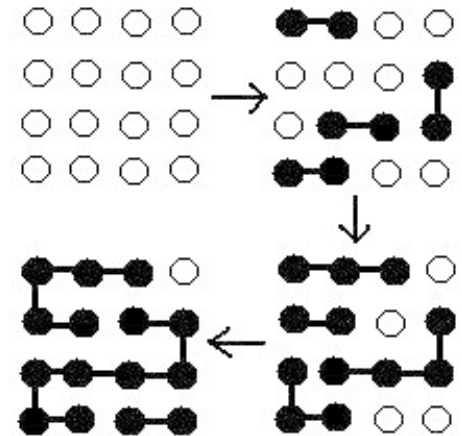


Polimerizzazione a stadi

FUNZIONALITA'		POLIMERO	
A		B	
Derivati acidi carbossilici	+	{ Alcoli Amine	⇒ Poliesteri ⇒ Poliammidi
Acido carbonico	+	Fenoli	⇒ Policarbonati
Aldeidi	+	{ Alcoli Fenolo Urea Melamina	⇒ Poliacetali ⇒ Resine fenoliche ⇒ Resine ureiche ⇒ Resine melaminiche
Epossidi	+	{ Amine Anidridi	⇒ Resine epossidiche
Isocianati	+	Alcoli	⇒ Poliuretani

Caratteristiche cinetiche della polimerizzazione a stadi

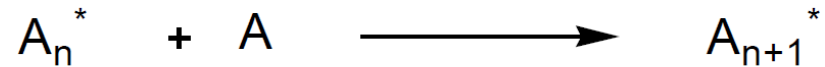
- Le catene polimeriche restano attive durante l'intero processo di polimerizzazione, quindi per tutto il tempo necessario a consumare completamente le specie monomeriche;
- La reazione di inizio e di propagazione avvengono con velocità confrontabili;
- La macromolecola si forma in un tempo relativamente lungo;
- Il grado di polimerizzazione aumenta nel tempo



Reazioni collaterali

- impurezze monofunzionali
- formazione di composti ciclici dovuta a condensazione intra o inter molecolare dei gruppi funzionali reattivi

Polimerizzazione a catena



Monomeri vinilici: uno o più monomeri aventi un solo tipo di gruppo reattivo
presenza di un sito attivo all'estremità della catena in crescita



Meccanismo della polimerizzazione

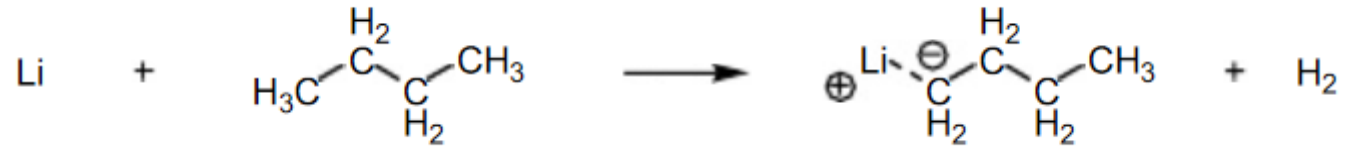
1. **Inizio:** generazione del sito attivo sul monomero
2. **Propagazione:** addizione di monomeri sul sito attivo e suo trasferimento al terminale di catena
3. **Terminazione:** distruzione del sito attivo
4. **Trasferimento:** trasferimento del sito attivo ad un'altra molecola

Tipo di polimerizzazione	Centro attivo
Anionica	Carbanione
Cationica	Carbocatione
Radicalica	Radicale

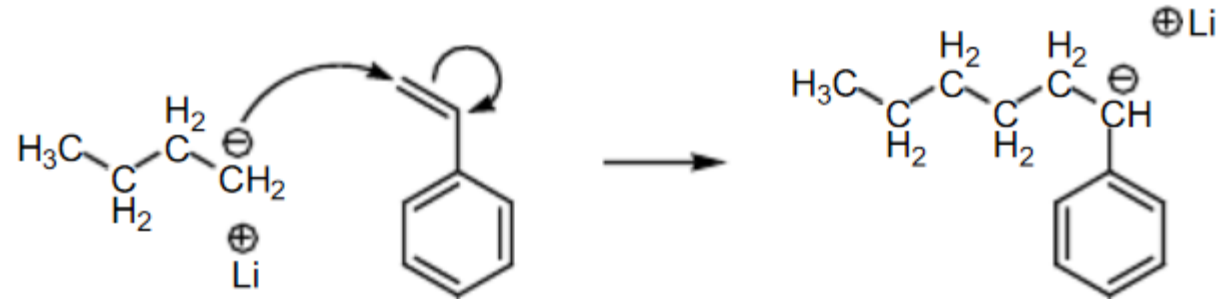
Il tempo di vita della catena in crescita è molto breve rispetto alla durata del processo di polimerizzazione. È necessario che si producano continuamente nuovi centri attivi per consentire al processo stesso di completarsi.

Meccanismo di addizione anionica

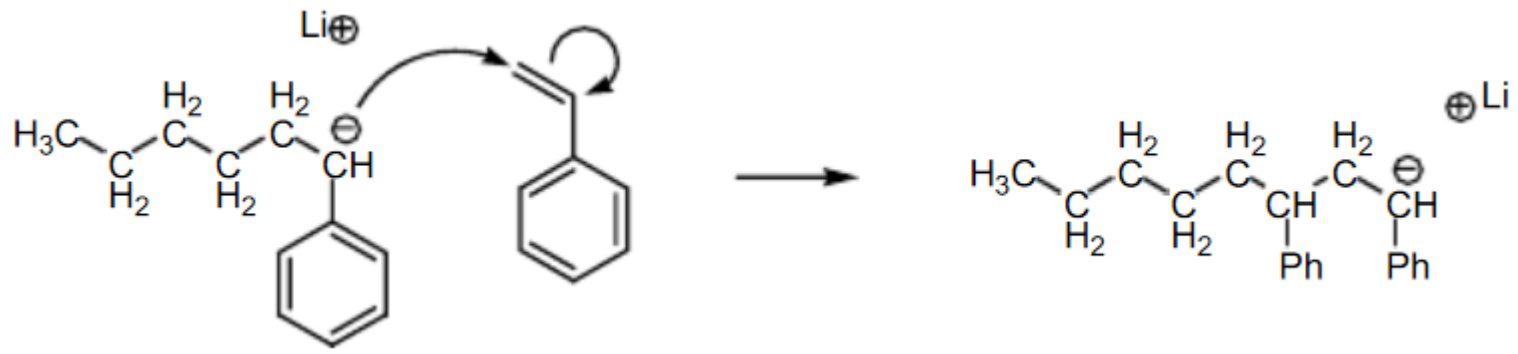
FORMAZIONE DEL CARBANIONE



ATTACCO NUCLEOFILO DEL CARBANIONE AL LEGAME VINILICO

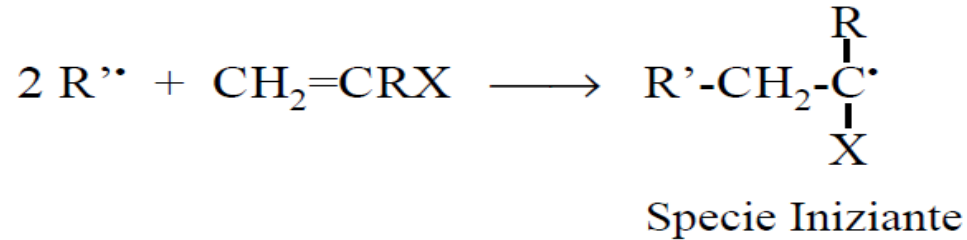
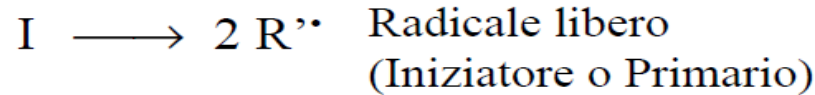


PROPAGAZIONE

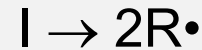


Polimerizzazione radicalica a catena

INIZIAZIONE



Generazione dei radicali:



Temperatura

Sistemi redox

Fotogenerazione

Radiazioni ad alta energia

Ossidante + riducente

Raggi UV

Raggi gamma, raggi X

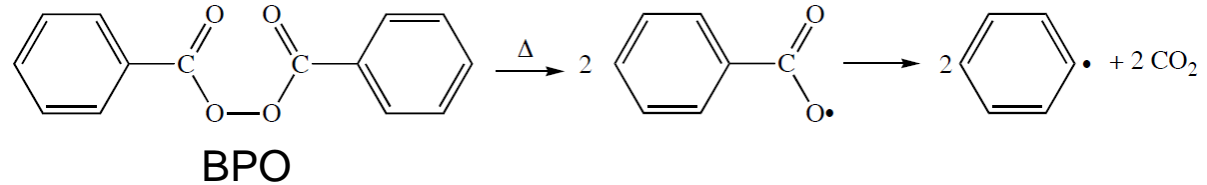
Reattività dei radicali: **primario** >> **secondario** >> **terziario** > **benzilico** > **allilico**

In tutti i casi la velocità di formazione dei radicali deve essere circa 10^{-5} - 10^{-6} s^{-1}
a $T = 50 - 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$

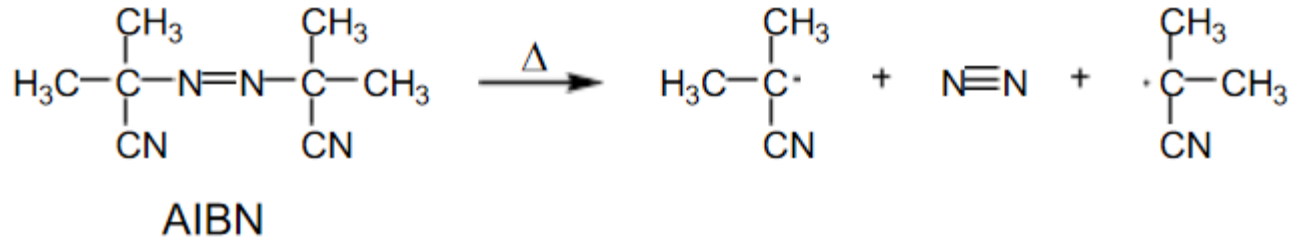
Polimerizzazione radicalica a catena

INIZIATORE

Perossidi: RO—OR'



Azocomposti:

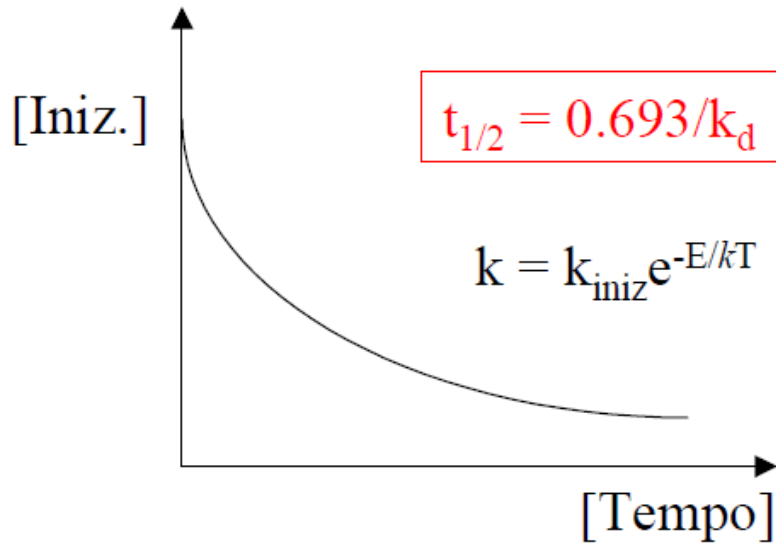


Efficienza dell'iniziatore $f = \frac{[\text{Velocità di iniziazione delle catene propaganti}]}{[\text{Velocità di scomparsa dell'iniziatore}]}$ $0.2 < f < 1$

- Reazione con ossigeno, solvente o impurezze
- Combinazione di radicali primari (effetto gabbia)
- Decomposizione

Polimerizzazione radicalica a catena

INIZIATORE



AIBN	64°C	10 ore
	82°C	1 ora
	100°C	6 min
	120°C	1 min

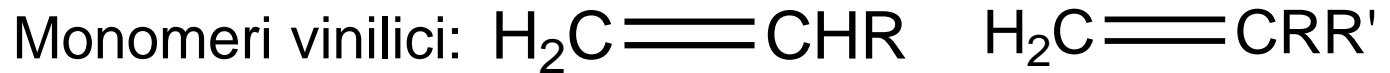
Per avere una velocità efficiente bisogna avere abbastanza radicali.

- Se troppi pochi \Rightarrow basse conversioni nel tempo
- Se troppi \Rightarrow esotermia elevata, bassi pesi molecolari

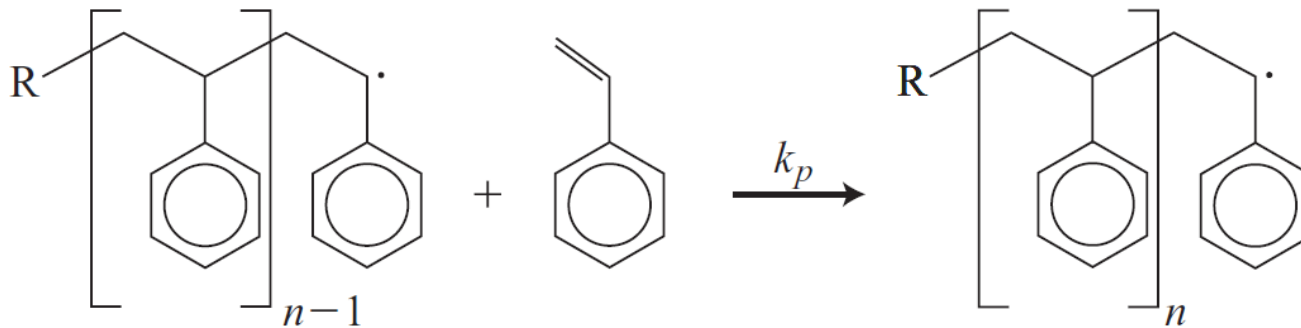
Polimerizzazione radicalica a catena

PROPAGAZIONE

Addizione di monomeri sul radicale e suo trasferimento al terminale di catena



Polimerizzazione dello stirene



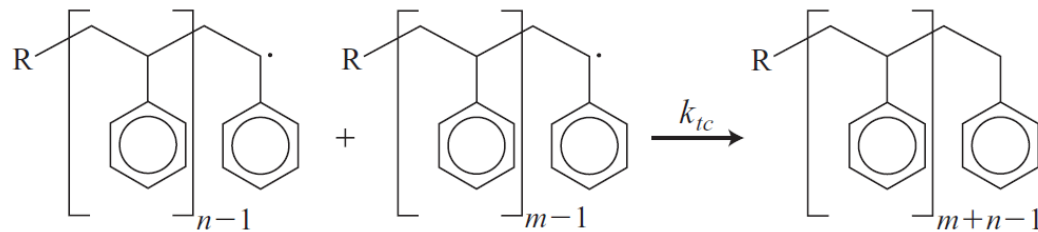
Cinetica di Arrhenius: $K = A e^{-E/RT}$

Polimerizzazione radicalica a catena

TERMINAZIONE

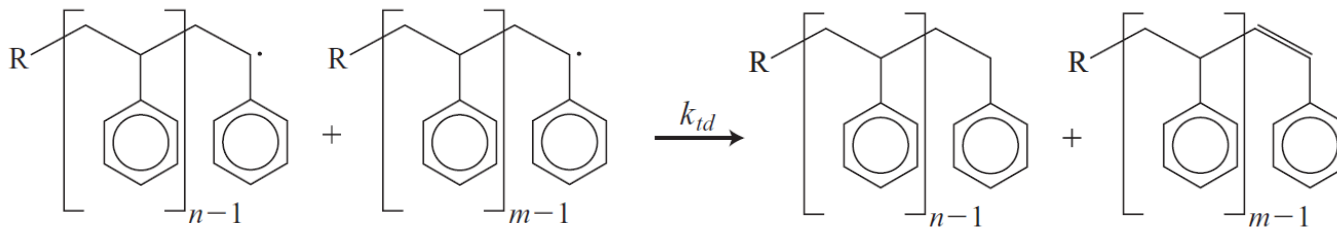
Interruzione della propagazione della catena, con formazione di specie polimeriche che non sono più in grado di aggiungere unità monomeriche

Combinazione di due specie radicaliche



Effetto Trommsdorff

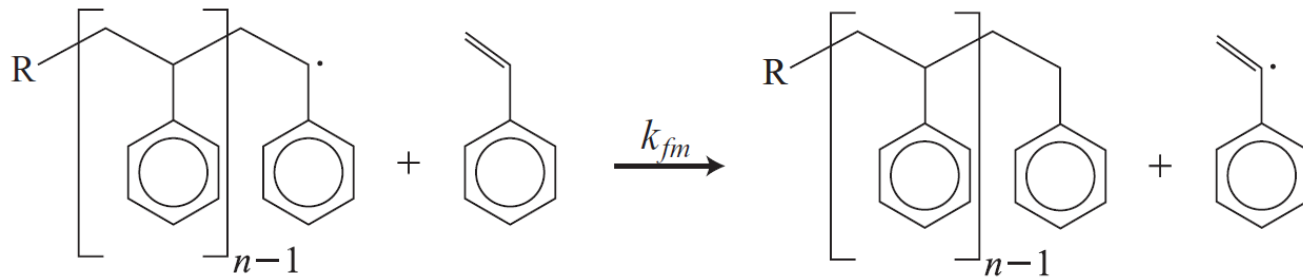
Disproporzionamento



Polimerizzazione radicalica a catena

TRASFERIMENTO DI CATENA

Trasferimento del radicale ad un'altra molecola



Reazioni che arrestano la crescita di una catena, ma non sopprimono l'attività radicalica

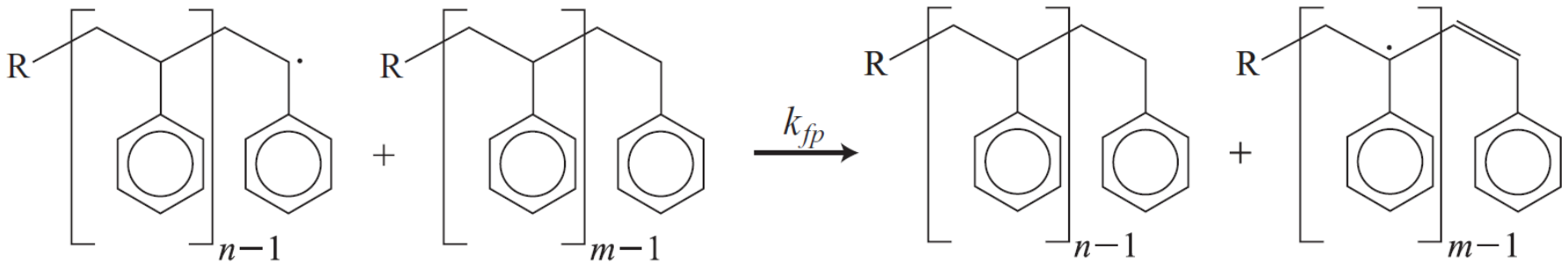


Velocità di conversione del monomero inalterata
Lunghezza delle catene polimeriche variabile

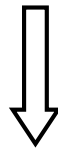
Polimerizzazione radicalica a catena

TRASFERIMENTO DI CATENA

Trasferimento del radicale ad una macromolecola



Capacità di riattivare una catena morta
Formazione di polimeri ramificati

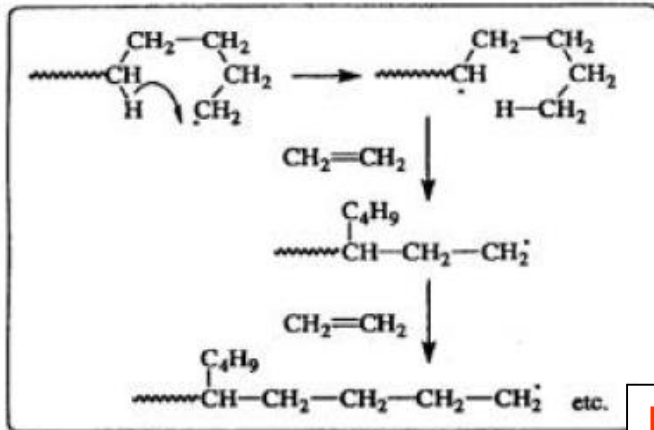
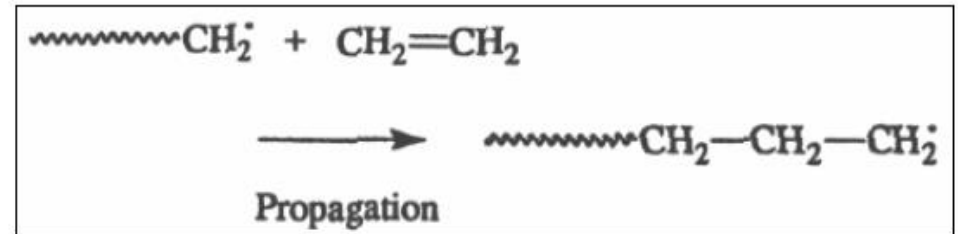
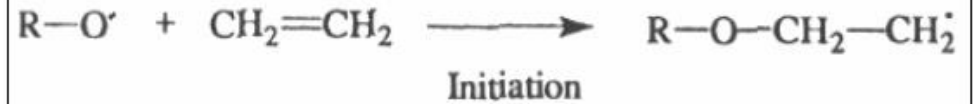


Cinetica complessa del processo di polimerizzazione
Varietà enorme delle strutture ottenibili

Reazione di trasferimento intramolecolare

POLIMERIZZAZIONE DEL POLIETILENE

Meccanismo di polimerizzazione a catena

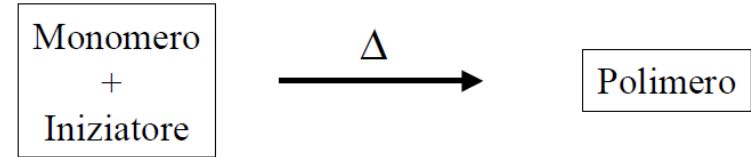


Reazione di backbiting

Polimerizzazione radicalica a catena

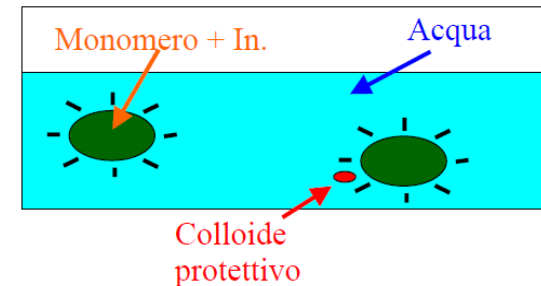
- Polimerizzazione in massa

Vantaggi: contaminazione minima, impianto semplice
Svantaggi: reazione fortemente esotermica,
larga distribuzione dei pesi molecolari



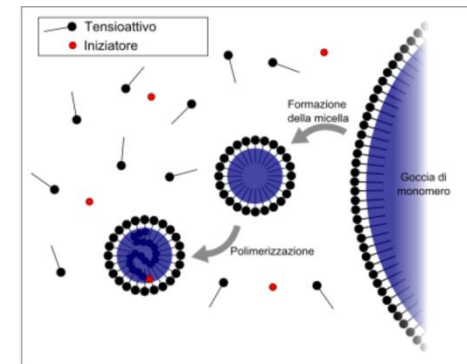
- Polimerizzazione in sospensione

Vantaggi: facile controllo della temperatura
Svantaggi: possibili contaminazione da stabilizzanti
purificazione del prodotto



- Polimerizzazione in emulsione

Vantaggi: facile controllo della temperatura, veloce,
pesi molecolari alti e distribuzione stretta
Svantaggi: possibili contaminazione da emulsionanti e
additivi, purificazione del prodotto



Polimerizzazione radicalica a catena

VANTAGGI

- Semplice, robusta (condizioni poco esigenti)
- Molto impiegata nell'industria su tutti i doppi legami
- Meccanismo di base noto dagli anni 1940-50
- Vari ambienti incluso i mezzi acquosi (emulsioni)

SVANTAGGI

- Poco selettiva
- Formazione di catene molto ramificate e di lunghezza variabile



Basso grado di cristallinità
Basso punto di fusione
Cattive proprietà meccaniche

LIVING POLYMERIZATION

Living polymerization

Chain polymerization from which irreversible chain transfer and irreversible chain termination (deactivation) are absent

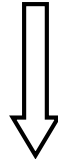
International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

OBIETTIVI DELLA POLIMERIZZAZIONE VIVENTE

Aumentare il tempo di vita di un radicale in crescita (da $< 1\text{s}$ a $> 1\text{h}$)

Permettere iniziazione quantitativa (da $R_i \ll R_p$ a $R_i \sim R_p$)

Minimizzare le reazioni di terminazione

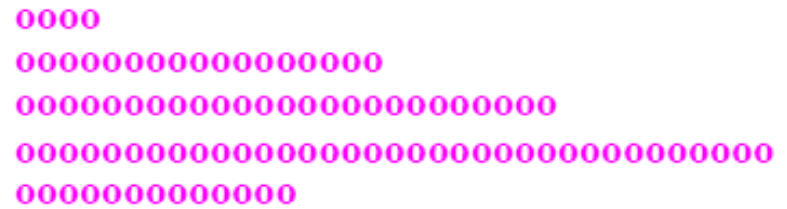
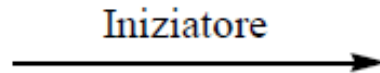


**CONTROLLO DEL GRADO DI POLIMERIZZAZIONE,
PESO MOLECOLARE E TOPOLOGIA DEL POLIMERO**

Differenza nella polidispersità per la polimerizzazione vivente

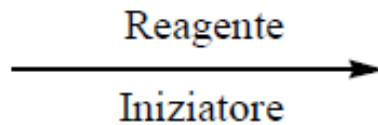
Convenzionale

Monomero



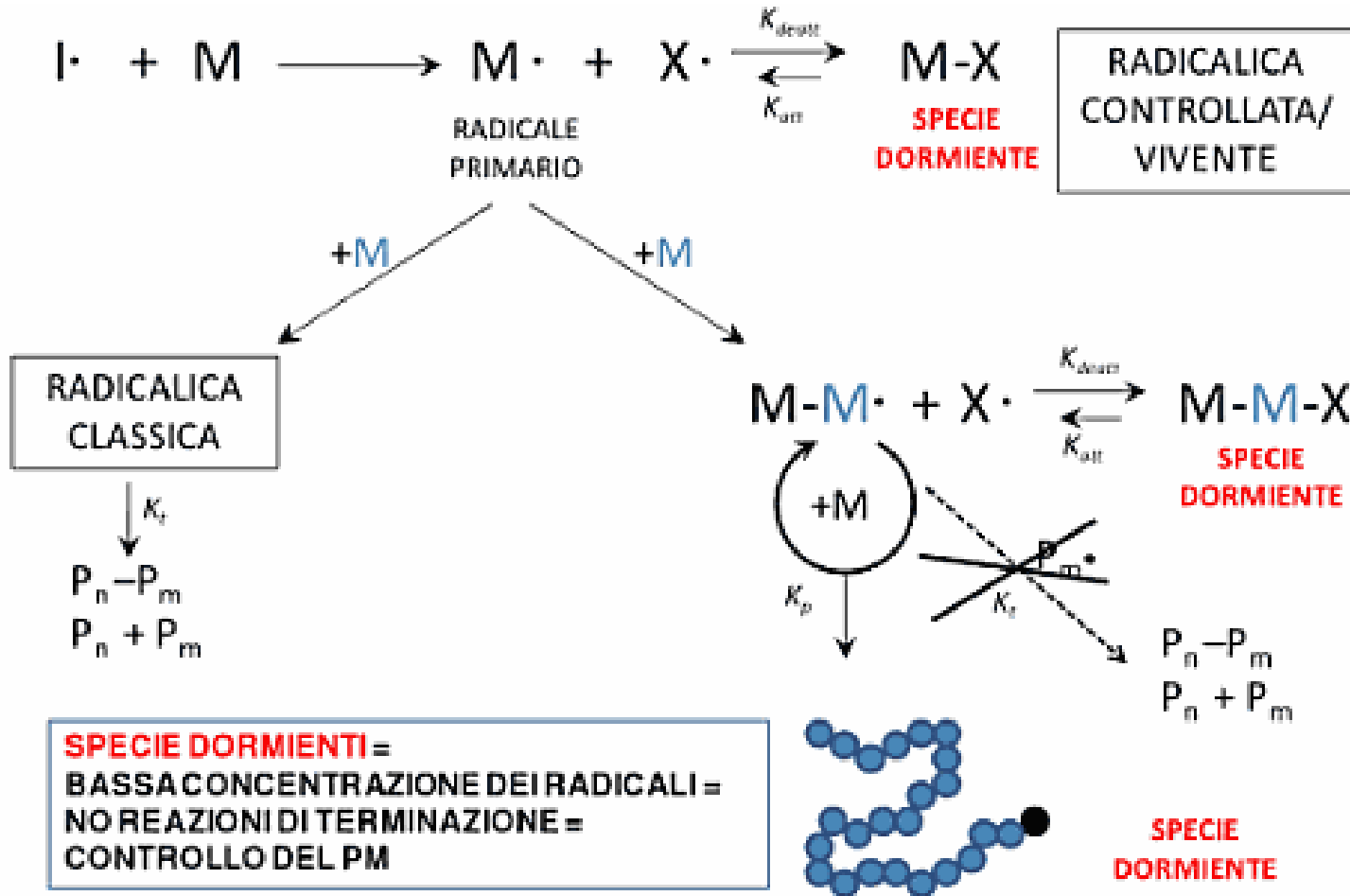
Vivente

Monomero

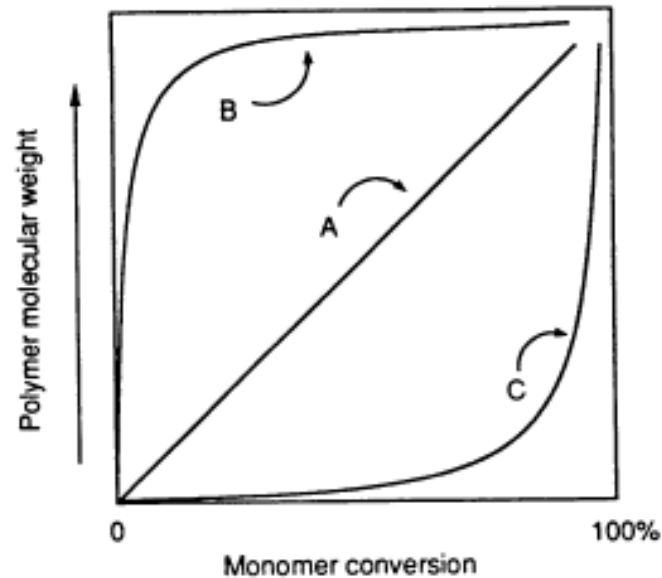


Polimerizzazione radicalica vivente

EQUILIBRIO TRA RADICALI E SPECIE DORMIENTI



Confronto tra polimerizzazione classica e vivente peso molecolare vs conversione

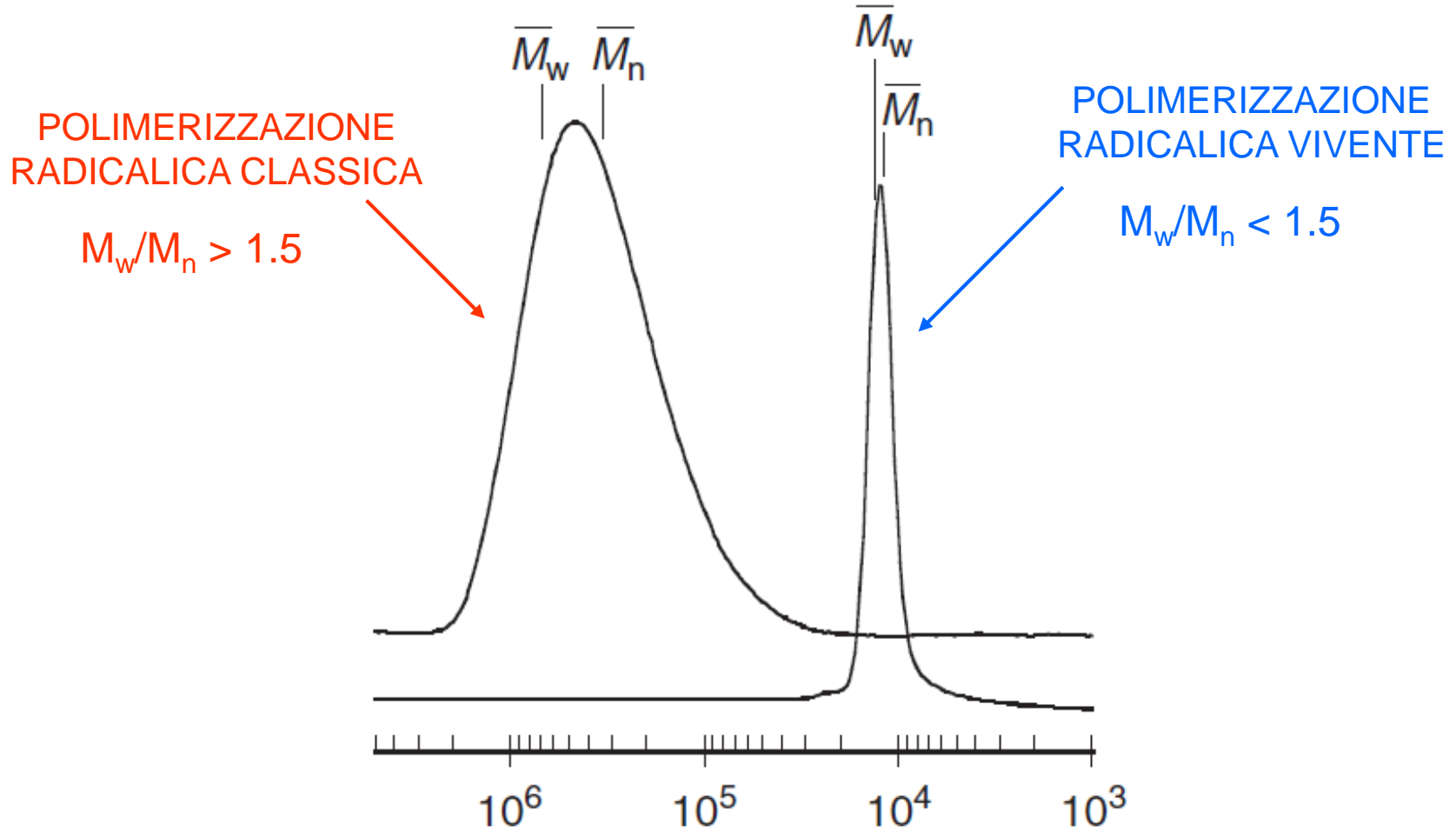


Living polymerization: the molecular weight is directly proportional to conversion (Fig. 1, line A)

Free radical or other nonliving polymerization: high molecular weight polymer is formed in the initial stages (Fig. 1, line B)

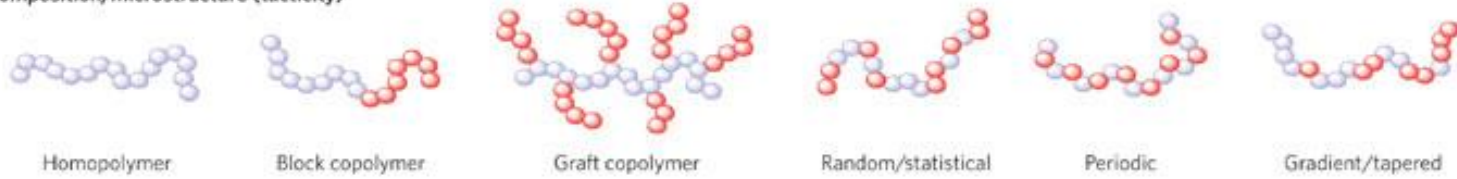
Condensation polymerization: high molecular weight polymer is formed only as the conversion approaches 100% (Fig. 1, line C)

Distribuzione dei pesi molecolari

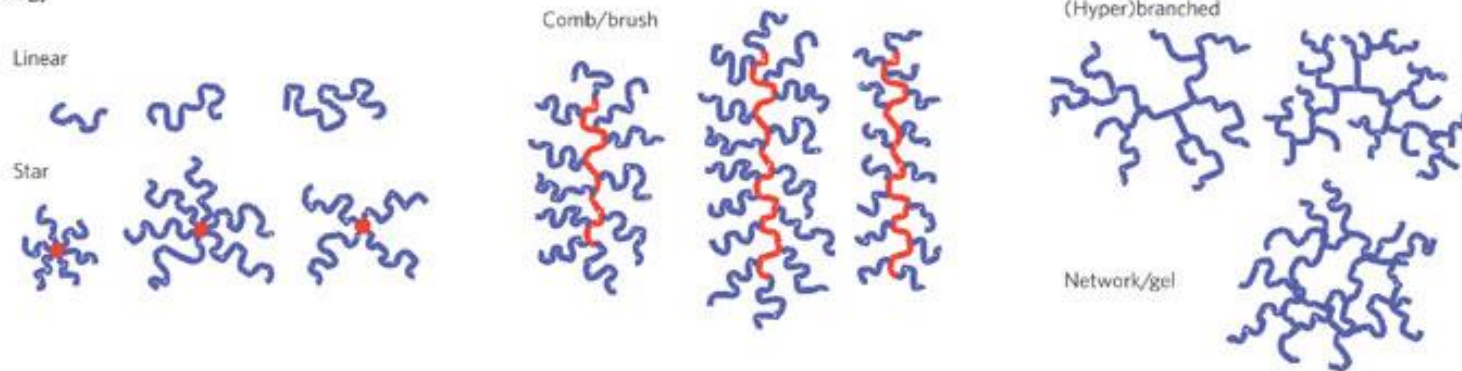


Varietà di polimeri viventi

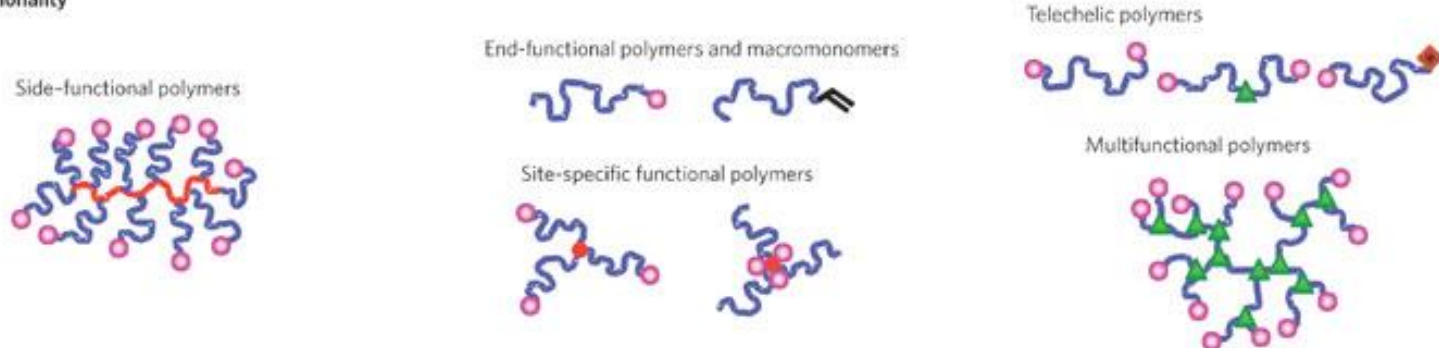
a Composition/microstructure (tacticity)



b Topology



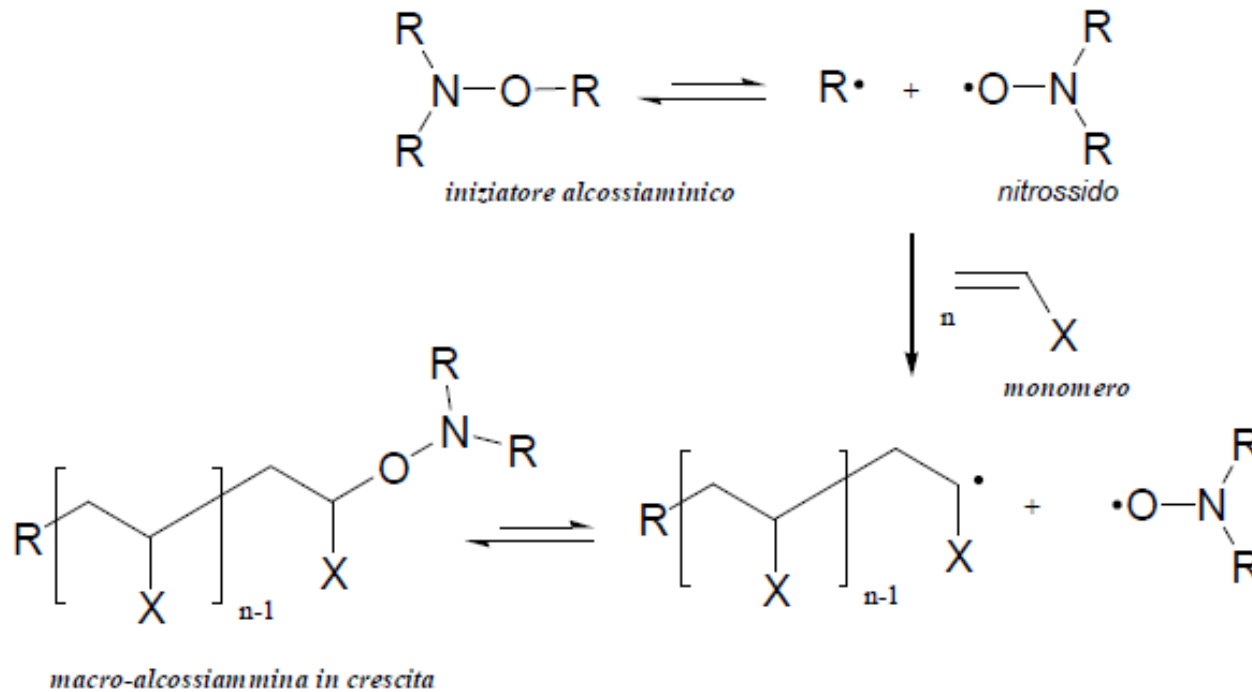
c Functionality



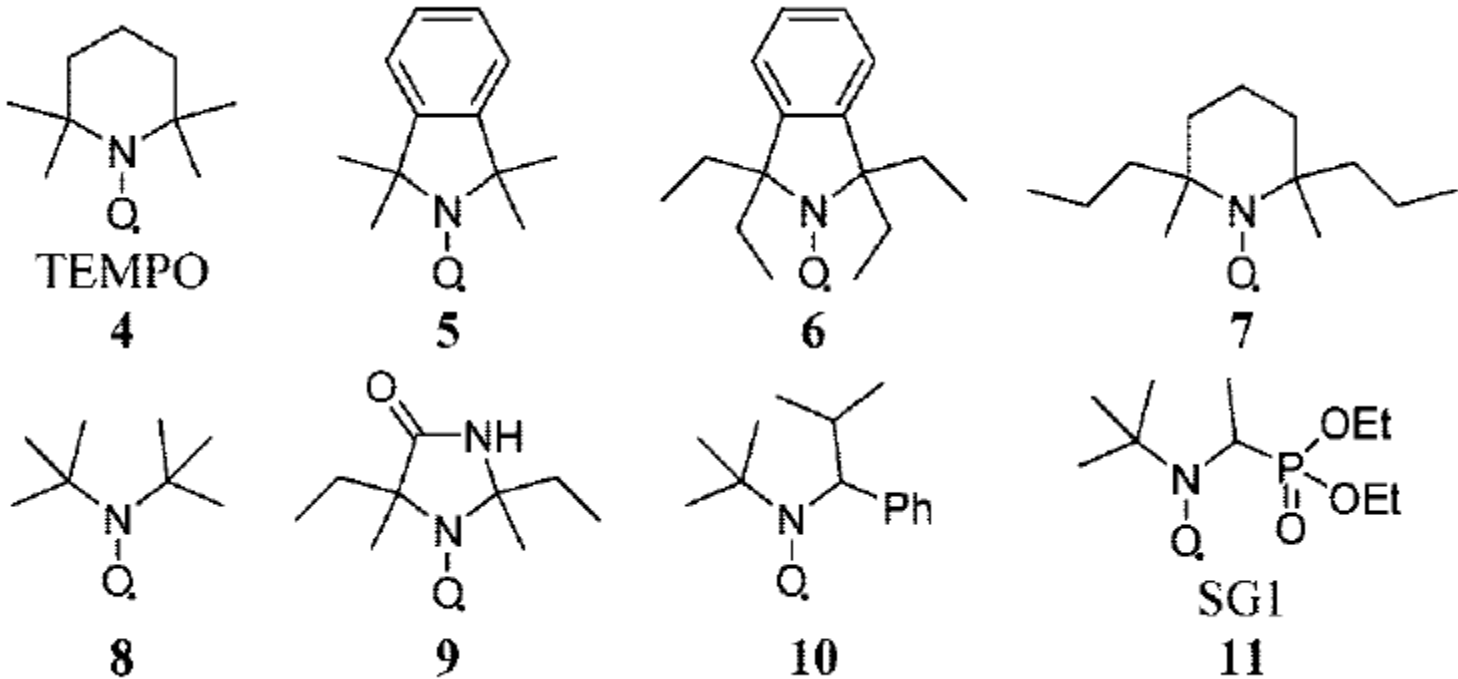
Tipi di polimerizzazioni viventi

- **POLIMERIZZAZIONE MEDIATA DA NITROSSIDO**
(Nitroxide Mediated Polymerization, NMP)
- **POLIMERIZZAZIONE RADICALICA PER TRASFERIMENTO ATOMICO**
(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)
- **TRASFERIMENTO DEGENERATIVO**
(Degenerative Transfer, DT)
- **POLIMERIZZAZIONE PER TRASFERIMENTO REVERSIBILE DI ADDIZIONE-FRAMMENTAZIONE**
(Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT)

Polimerizzazione mediata da nitrossido (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP)



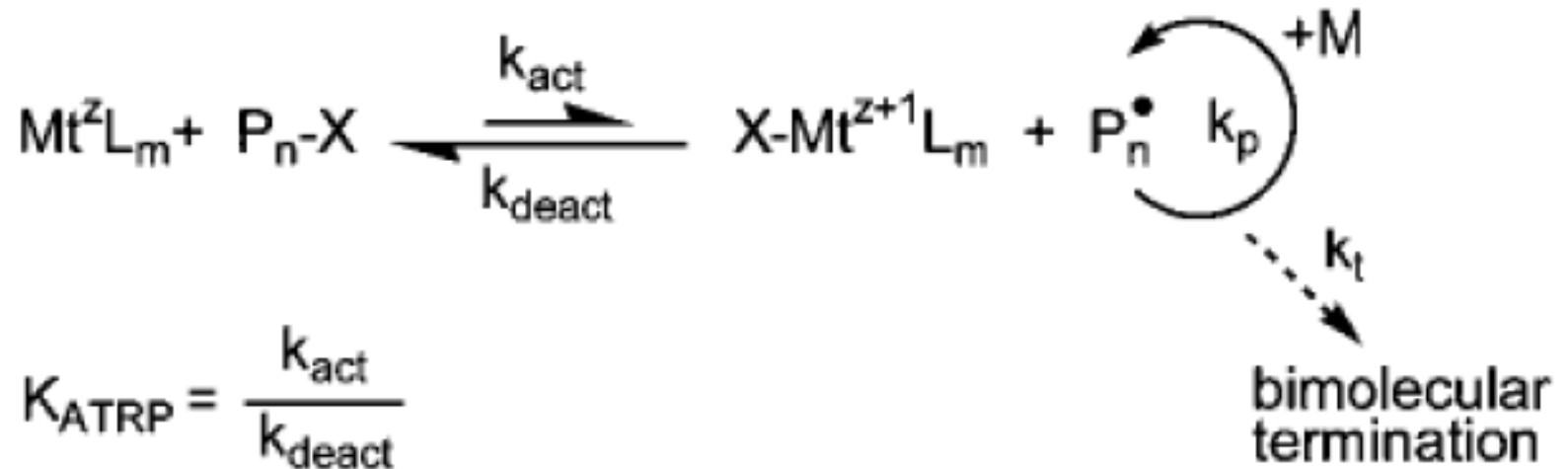
Polimerizzazione mediata da nitrossido (*Nitroxide Mediated Polymerization, NMP*)



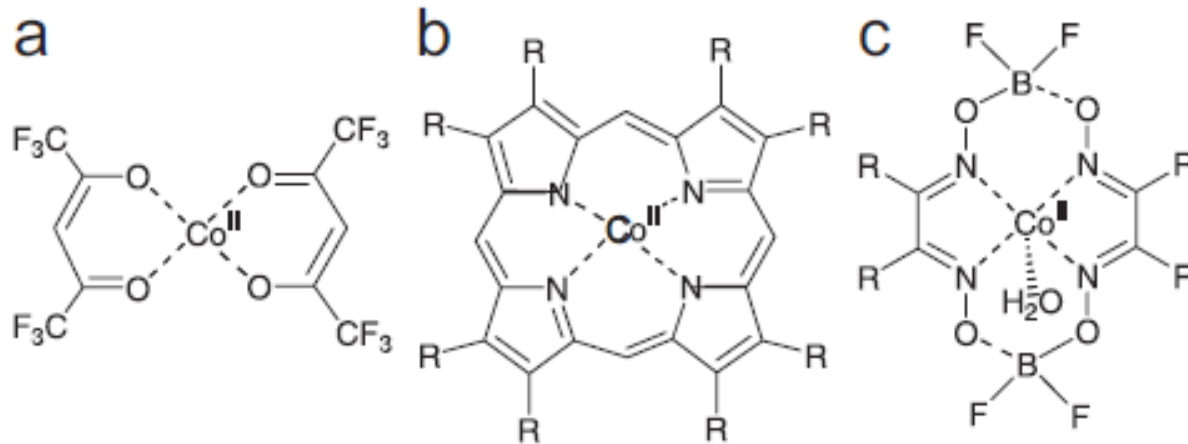
Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (*Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP*)

Iniziatore: R—X (X = Cl, Br)

Catalizzatore: Complesso di un metallo di transizione (Cu, Co)



Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)



Cobalt complexes employed in metal-mediated stable-free radical polymerization

Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (*atom Transfer Radical Polymerization, ATRP*)

L'efficacia dell'ATRP dipende da diversi fattori:

CATALIZZATORE

- il centro metallico deve possedere almeno due stati di ossidazione accessibili
- il centro metallico dovrebbe avere affinità per l'atomo di alogeno;
- la sfera di coordinazione attorno all'atomo metallico deve essere espandibile per accomodare selettivamente un alogeno;
- il legante deve complessare il metallo in maniera abbastanza forte.

INIZIATORE

Generalmente alogenuri alchilici (RX): alchil bromuri e alchil cloruri

Per ottenere polimeri ben definiti e monodispersi, l'atomo d'alogeno X deve migrare selettivamente, rapidamente e reversibilmente tra la catena crescente e il complesso del rame

LEGANTE

Generalmente leganti multidentati a base di azoto

Il legante deve complessare fortemente con il metallo e deve consentire un'espansione alla sfera di coordinazione per permettere un trasferimento atomico selettivo senza promuovere altre reazioni

Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (*Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP*)

VANTAGGI

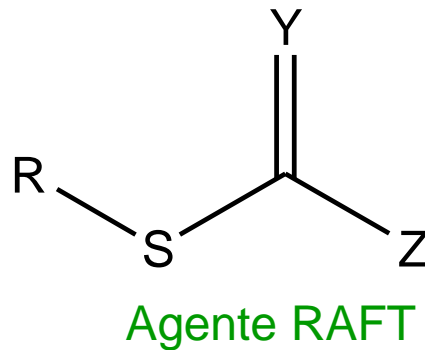
- Sintesi di polimeri con struttura e funzionalità ben definite.
- Copolimeri a blocchi, a stella multibraccia e polimeri funzionali sito-specifici
- Applicabile con una vasta gamma di monomeri (stirene, acrilati, metacrilati, acrilammidi)

SVANTAGGI

- Presenza di un metallo e di leganti complessi nel mezzo di reazione
- Colorazione impartita al polimero dal complesso stesso

Polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (*Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT*)

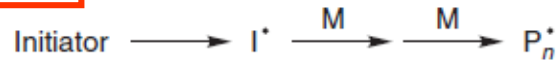
- Caratteristiche di una polimerizzazione vivente. Tutte le catene si formano e crescono allo stesso tempo, fino al consumo totale di monomero
- Il peso molecolare del polimero sintetizzato può essere predetto
- Bassa polidispersità del polimero
- Condizioni di reazione uguali a quelle della radicalica classica, a parte l'aggiunta di un opportuno agente di trasferimento



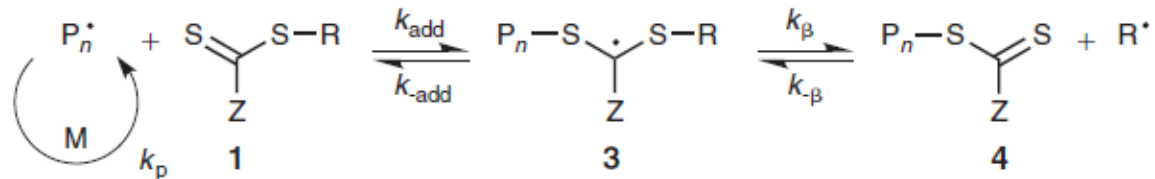
Z: gruppo fenilico
Y: CH₂ oppure zolfo
R: gruppo vivente

Polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT)

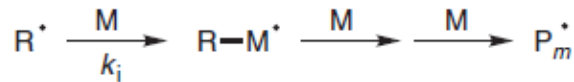
Initiation



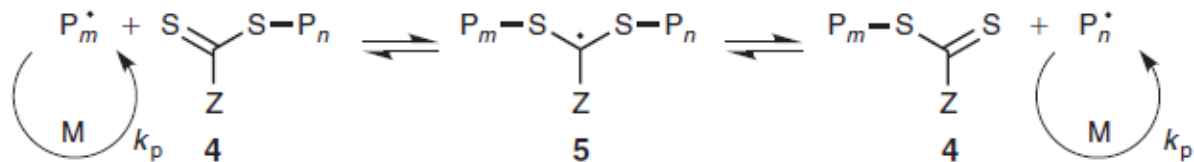
Reversible chain transfer



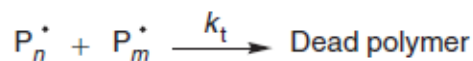
Reinitiation



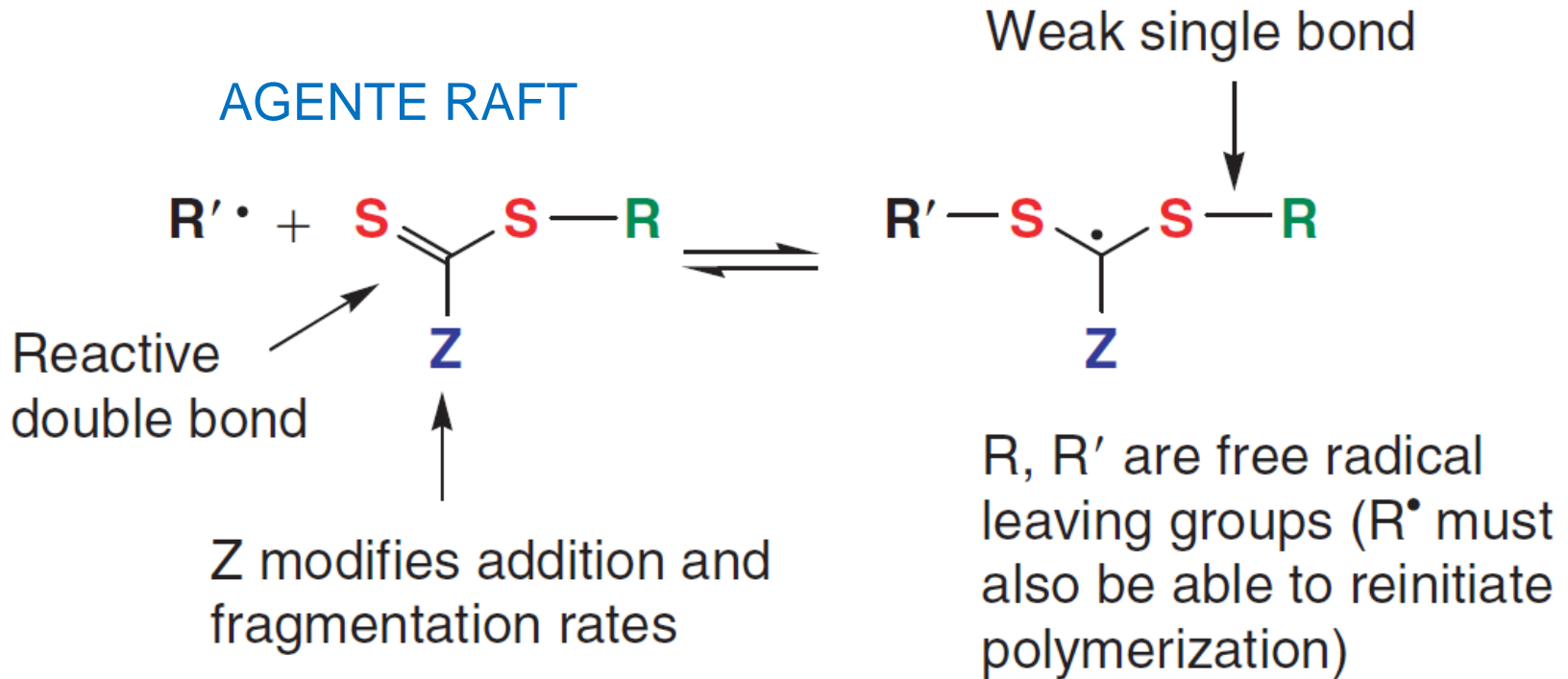
Chain equilibration



Termination



Polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (*Reversible Addition-fragmentation Transfer, RAFT*)



Polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (*Reversible Addition-Fragmentation Transfer, RAFT*)

VANTAGGI

- Possibilità di predire il peso molecolare del polimero sintetizzato

$$M_n = M_{agenteRAFT} + M_{monomero} \times \frac{n_{monomero}}{n_{agenteRAFT}} \times \%_{conversione}$$

- Processo efficiente per un'ampia varietà di monomeri
- Condizioni blande di reazione (temperature moderate)
- Possibilità di polimerizzazioni in emulsione

SVANTAGGI

- Presenza dello zolfo nel prodotto di reazione che impartisce una colorazione indesiderata

Bibliografia

1. http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Sienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_5/369_388_x6_4_Processi_x_ita.pdf
2. G. Moad, E. Rizzardo and S.H.Thang «Toward living Radical polymerization» *Accounts of Chemical REsearch*. Vol.41 (2008) 1133-1142
3. Wade A. Braunecker, Krzysztof Matyjaszewski, «Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives», *Prog. Polym. Sci.* Vol. 32 (2007), pp. 93–146