

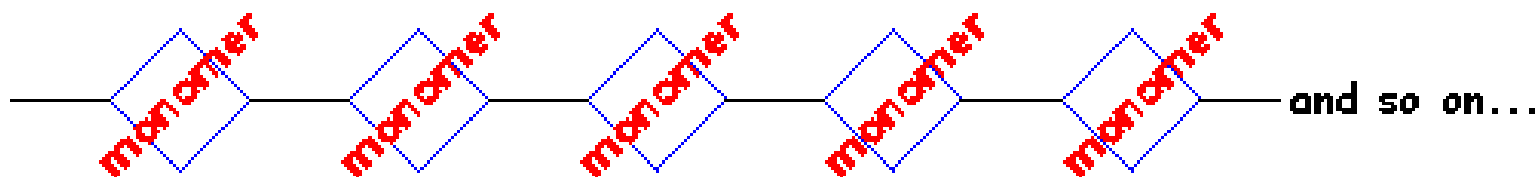
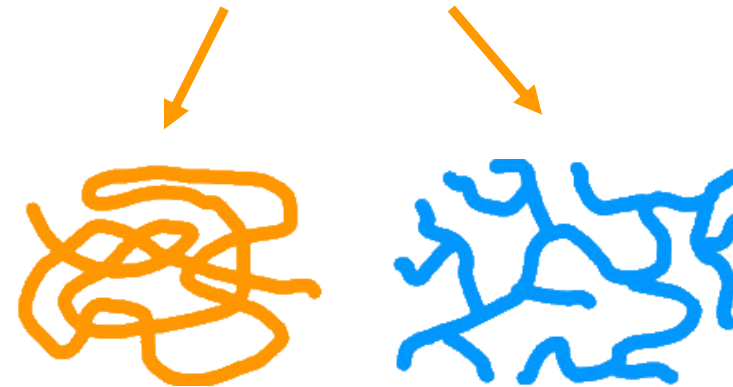
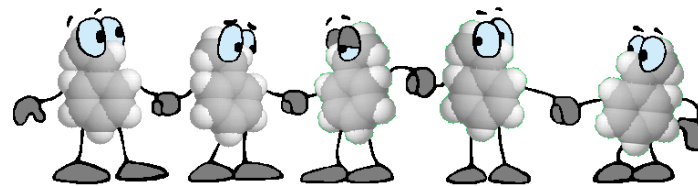
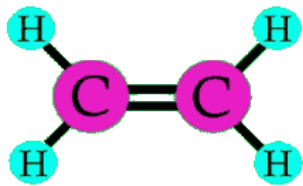
20_Polimeri

Nomenclatura e classificazione

Macromolecola = Molecola dal peso molecolare elevato ($10^3 - 10^7$ Da)

Polimero = Macromolecola costituita da unità a basso peso molecolare (monomeri) legate tra loro con legami covalenti.
Ha l'aspetto di una lunga catena, lineare o ramificata.

Monomero = Unità ripetente



Nomenclatura e classificazione

Reazione di polimerizzazione —————> reazione chimica monomero → polimero.

Grado di polimerizzazione (n) —————> Numero di unità monomeriche in catena



Dimero, trimero, tetramero..... $n = 2, 3, 4....$

Oligomero: $n = 10 \div 50$ lunghezza di catena $< 50\text{\AA}$

Basso polimero: $n = 50 \div 100$; $M_w = 1000-2000$; lunghezza di catena = $50 \div 500\text{\AA}$

Mesopolimero: $n = 100 \div 200$; $M_w = 5000-10000$; lunghezza di catena = $500 \div 2500\text{\AA}$

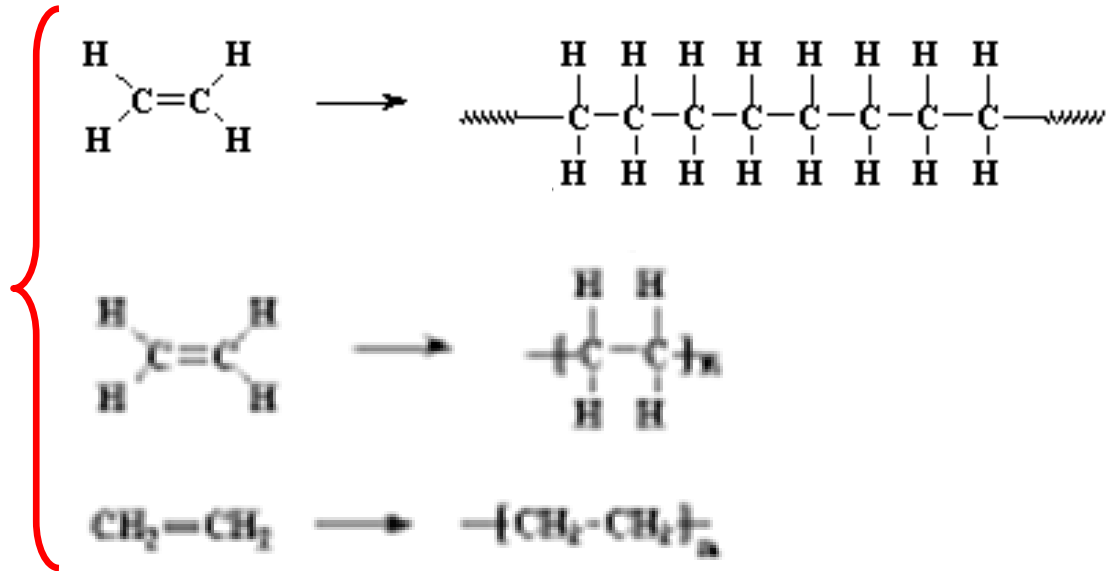
Alto polimero: $n > 200$, $M_w > 10000$; lunghezza di catena $> 2500\text{\AA}$
[e.g. cellulosa ($n_{\max} = 3500$)]
Sono potenti agenti viscosanti

Reazioni di polimerizzazione

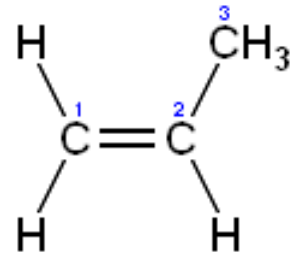
- Possibile se il monomero possiede **almeno due siti reattivi**
- **Funzionalità del monomero:** numero di siti reattivi
- **Reattività chimica** dei polimeri dipende dalla chimica delle unità monomeriche
- **Proprietà dei polimeri:** dipendono in gran parte dall'**architettura** della molecola

Nomenclatura e classificazione

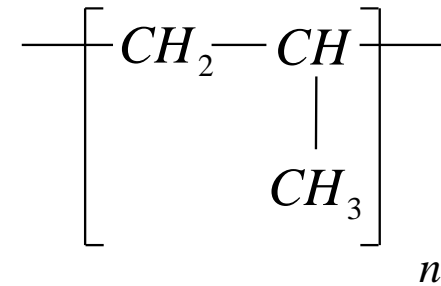
Es.: Etilene → Polietilene



Propilene



Polipropilene
(unità ripetente)

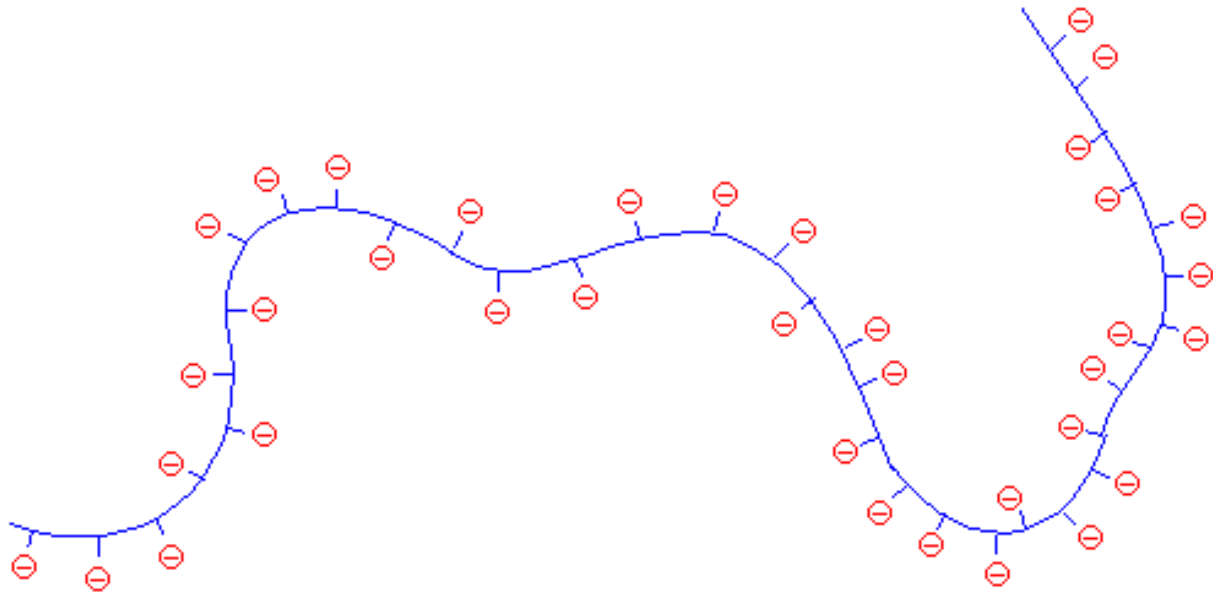


Struttura dei polimeri

Sono poste in relazione con la disposizione dei monomeri lungo la catena

La struttura influenza fortemente le proprietà di un polimero (importanza del mesoscopico sul macroscopico)

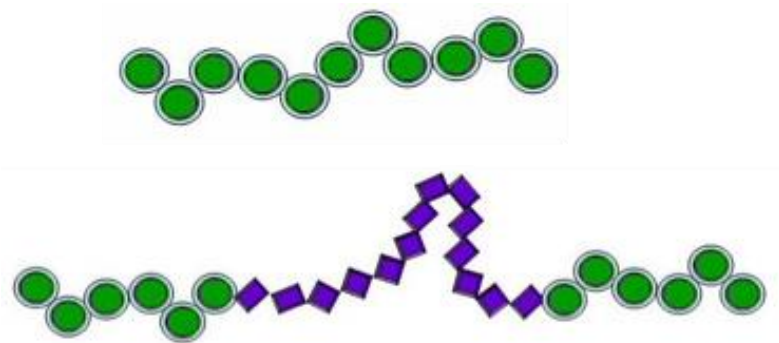
- **Struttura vs. identità dei monomeri.**
- **Omopolimeri:** polimeri che contengono un'unica specie di monomero (e.g.: PS)
- **Copolimeri:** polimeri che contengono una miscela di monomeri (e.g.: EVAc)
- **Polielettroliti:** polimeri che contengono subunità ionizzabili



- Un polimero che contiene subunità ionizzabili è un **polielettrolita**

Copolimeri

- Almeno due monomeri diversi
 - **Ter-polimeri/quater-polimeri:** copolimeri ottenuti da 3-4 monomeri diversi



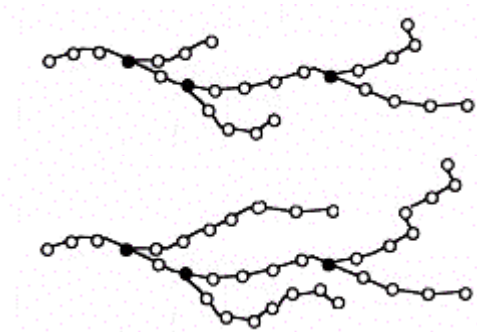
- **Reazione di copolimerizzazione**
 - Conversione miscela di monomeri → copolimero

Strutture dei polimeri



Lineari: le unità ripetenti sono allineate

In particolari condizioni di reazione, o con certi monomeri, le catene possono assumere strutture diverse.

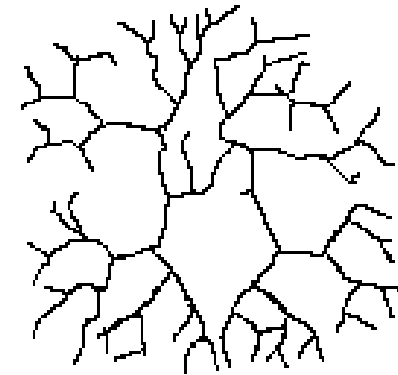


Polimeri ramificati: hanno catene laterali

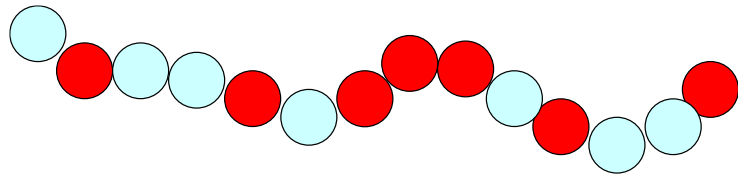
Catene laterali **corte/lunghe**

Dendrimeri: ramificazioni estensive che generano altre ramificazioni, all'infinito.

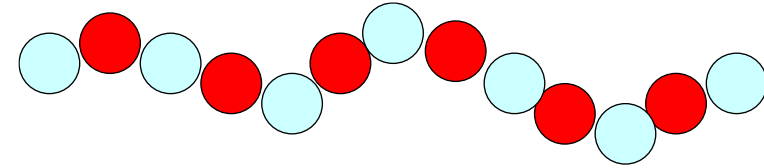
Proprietà: dendrimeri a base di silicio possono intrappolare ossigeno tra le ramificazioni. Possibile impiego futuro come sangue artificiale.



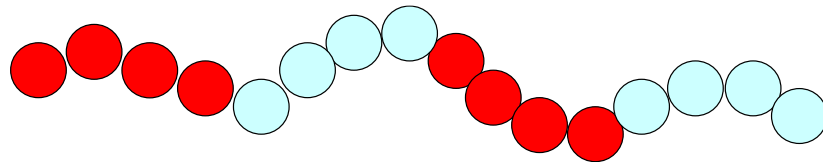
Strutture dei copolimeri



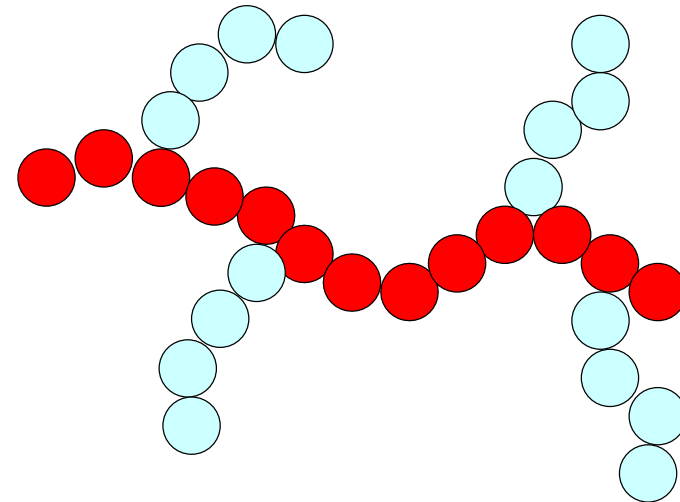
copolimero casuale



copolimero alternato



copolimero a blocchi



copolimero a innesto (graft)

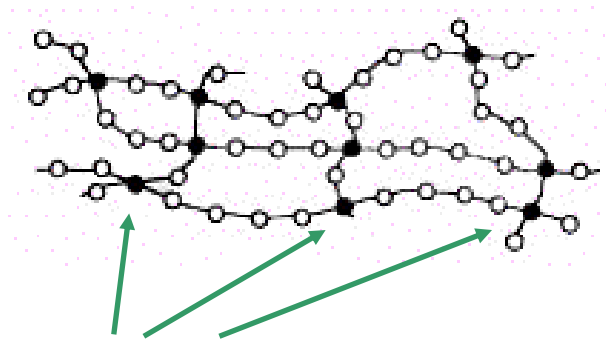
Strutture dei polimeri

Strutture molto ramificate \Rightarrow

Elevato disordine strutturale;

- Impacchettamento ostacolato
- Struttura generalmente amorfa.

Polimero reticolato:



cross-links.

macromolecole legate con ramificazioni **non terminali**:

Sistema assimilabile a un'unica molecola (network)

Tutte le catene sono collegate.

Struttura tipica di molte gomme (e.g. poliisoprene, polibutadiene).

Reazione di **cross-linking** o **reticolazione**; tramite opportuni agenti **reticolanti**.

- **Bassa densità di cross-link**: proprietà elastiche, comportamento gommoso
- **Elevata densità di cross-link**: elevata rigidità, stabilità dimensionale.

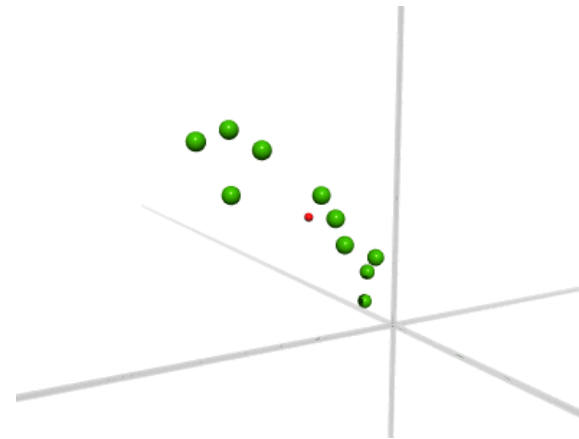
- Le **proprietà di volume** di un polimero **dipendono dalla lunghezza della catena**, che è descritta in termini di peso molecolare o grado di polimerizzazione (=il numero di molecole legate tra loro).
- Lo spazio occupato da una catena polimerica è detto anche **raggio di girazione** o **volume escluso**.
- La lunghezza di una **catena completamente distesa** è detta **contour length**, o **distanza testa-coda**.

Dimensione di catena

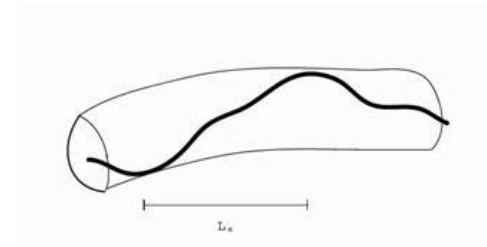
La proprietà di bulk di un polimero dipendono fortemente dalla lunghezza di catena (= peso molecolare/grado di polimerizzazione).

- Spazio occupato da una molecola di polimero: espresso in termini del raggio di girazione (o volume escluso).

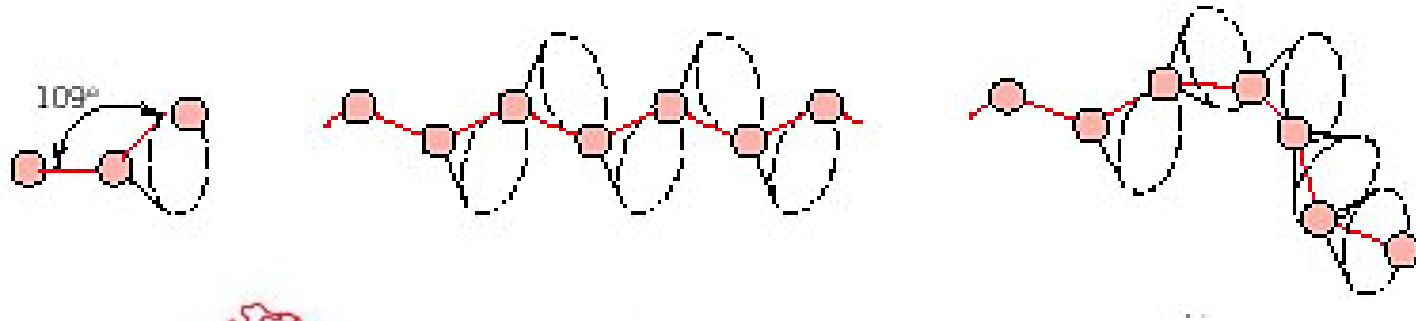
$$R_g^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{mean})^2,$$



- Massima lunghezza di catena (contour length).

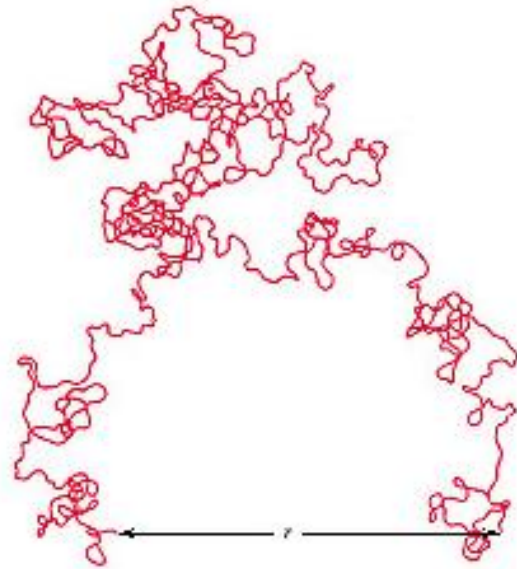


Struttura dei polimeri



Catena disposta a zig-zag

Grande complessità molecolare



End-to-end distance

Tatticità

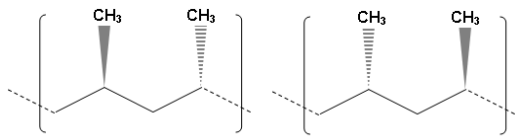
- **Configurazione stereochimica** relativa tra atomi di carbonio asimmetrici (o stereogenici) adiacenti lungo una macromolecola.
- **Regolarità conformazionale** ↔ favorite:
 - rigidità
 - cristallinità/fusione
 - solubilità
 - proprietà meccaniche.

DEFINIZIONE IUPAC

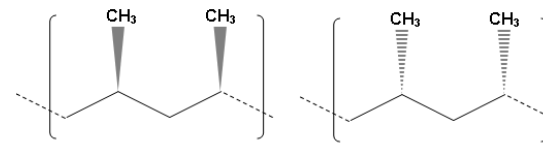
(International Union of Pure and Applied Chemistry)

- **Macromolecola tattica**: tutte (quasi) le unità ripetenti sono identiche.
- **Macromolecole monotattiche**: hanno un solo atomo stereoisomerico per unità ripetente.
- **Macromolecole n-tattiche**: hanno un n atomi stereoisomerici per ogni unità ripetente.

2 unità strutturali adiacenti ↔ Diade

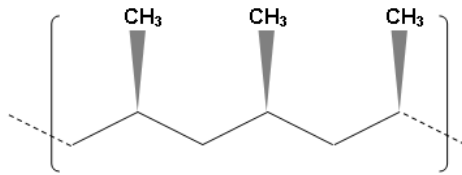


Diade *racemo*: due unità con orientamento opposto rispetto alla catena principale.

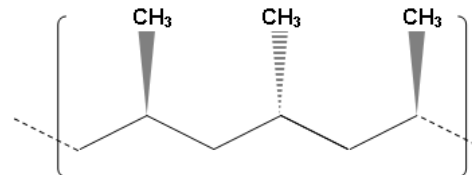


Diade *meso*: due unità identicamente orientate rispetto alla catena principale.

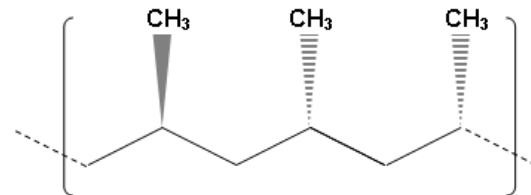
3 unità strutturali adiacenti ↔ Triade



Triade *isotattica* (*mm*): due diadi meso adiacenti



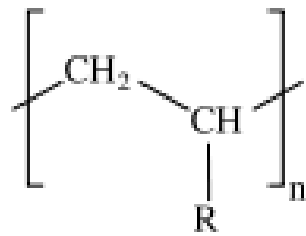
Triade *sindiotattica* (*rr*): due diadi racemo adiacenti



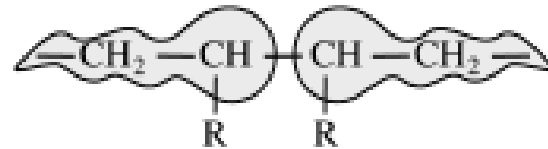
Triade *eterotattica* (*rm*): una diade racemo + una meso

Tetrate, Pentade....

Frazione in massa delle triadi isotattiche: misura quantitativa della tatticità.



Testa-Coda



Testa-Testa

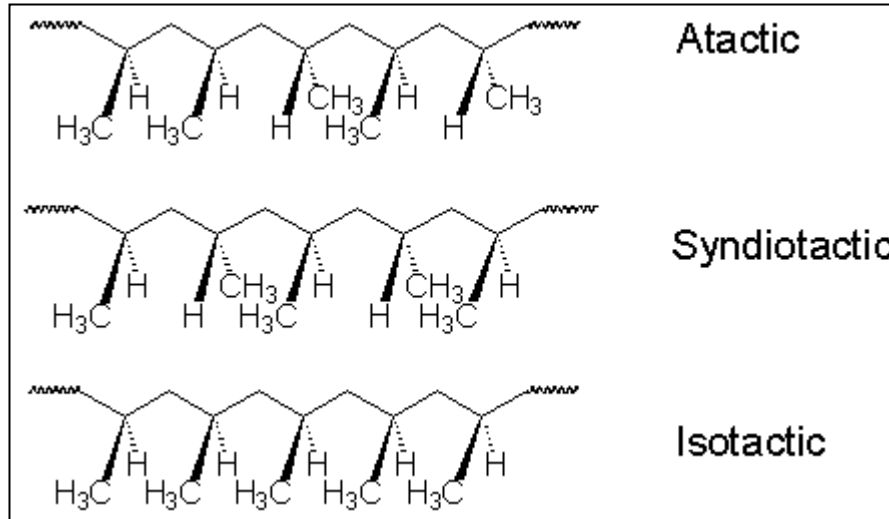


Coda-Coda

Tatticità

La **tatticità** è il modo in cui i gruppi sostituenti sono disposti rispetto alla catena principale

I gruppi sostituenti tendono ad orientarsi lontani dalla catena principale



PP atattico:

- Gommoso
- Amorfo
- Scarse proprietà meccaniche

PP isotattico:

- Alta cristallinità
- Elevate proprietà meccaniche