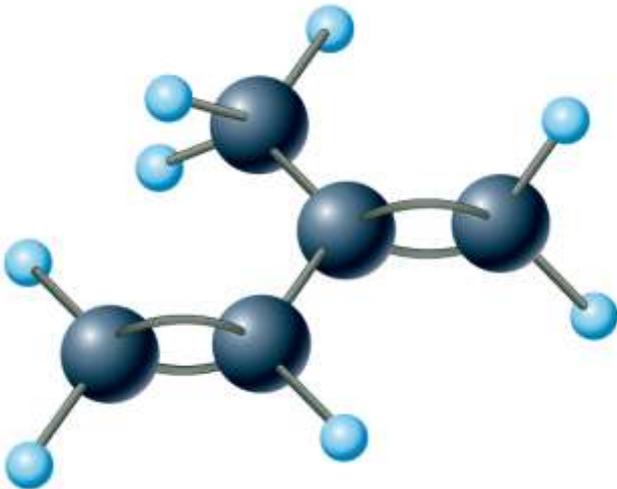


I polimeri

Struttura dei polimeri

- I **polimeri** sono molecole ad alta massa molecolare costituite da un insieme di gruppi chimici legati tra loro da legami covalenti.
- Le unità costituenti i polimeri sono i **monomeri** (molecole a basso peso molecolare).
- Polimeri naturali e sintetici



L'isoprene è il monomero costituente il polimero naturale della gomma.

Polimeri sintetici

Unità ripetente:
gruppo di atomi
ripetuto lungo la
catena

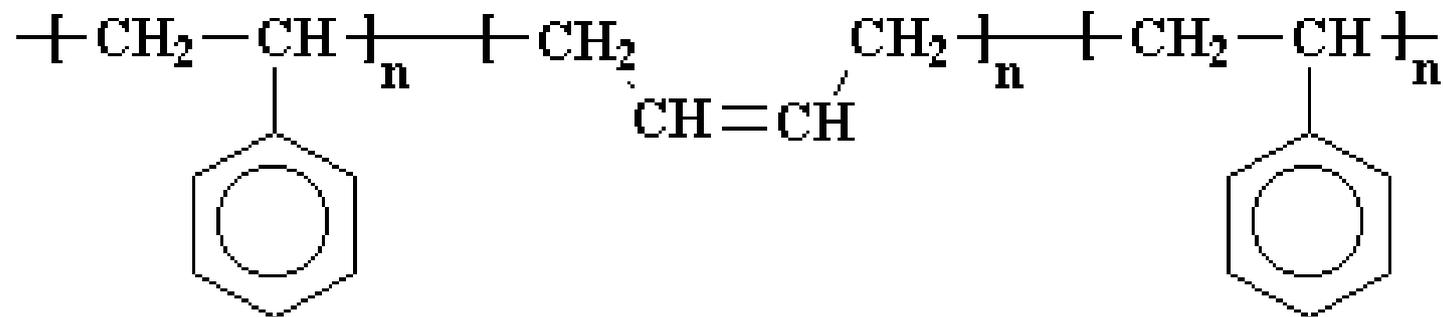
«n» unità ripetenti:
grado di
polimerizzazione

Omopolimeri
/copolimeri



COPOLIMERI: esempio

Due o più unità ripetenti diverse



Poli(stirene-butadiene-stirene) noto anche come gomma SBS



POLIMERIZZAZIONE

Reazione per cui più molecole di uno stesso composto, generalmente organico e a basso peso molecolare (monomero), si uniscono per formare una molecola più grande (polimero) a peso molecolare più alto.

Può verificarsi per

1) addizione (radicalica / a catena), quando avviene semplicemente per somma delle molecole del monomero a formare un polimero (per es. nel caso del polietilene dall'etilene);

2) condensazione (→ policondensazione), quando l'unione tra le molecole del monomero è accompagnata da eliminazione di molecole semplici (acqua, idracidi ecc.).

Si definisce copolimerizzazione quando la p. coinvolge monomeri di specie diverse.

Polimeri di addizione

I **polimeri di addizione** derivano molecole di **alcheni** che, in presenza di opportuni **catalizzatori**, si uniscono tramite reazioni che coinvolgono i doppi legami.

In questo caso l'elemento base della catena, il monomero, reagisce con altri monomeri identici che si ripetono in sequenza formando lunghe catene idrocarburiche.

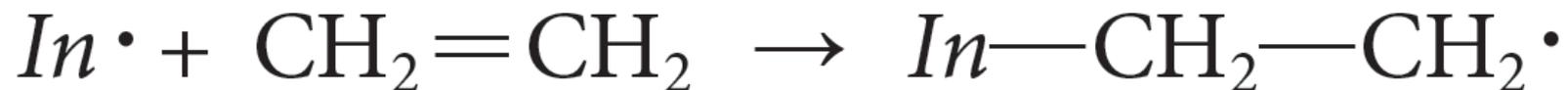
Il prodotto così ottenuto si chiama polimero ed è formato da una lunga serie di alcheni congiunti da legami covalenti. Il polimero più semplice che si conosce, ottenuto con questo processo, è il polietilene $-(CH_2CH_2)_n-$ formato da migliaia di unità di etene che si ripetono in sequenza.

Polimerizzazione per addizione (I)

La Poliaddizione può essere RADICALICA, CATIONICA, ANIONICA

L'esempio più semplice è il **polietilene**: quando il monomero, cioè l'**etilene**, è riscaldato alla pressione 1000 atmosfere, in presenza di un opportuno **iniziatore** (una specie chimica che forma radicali, esempio perossido organico R-O-O-R) comincia a polimerizzare.

Inizio della catena: l'iniziatore si lega a un monomero con separazione di una **coppia di elettroni** del legame π e la formazione di un radicale carbonio con un elettrone spaiato.

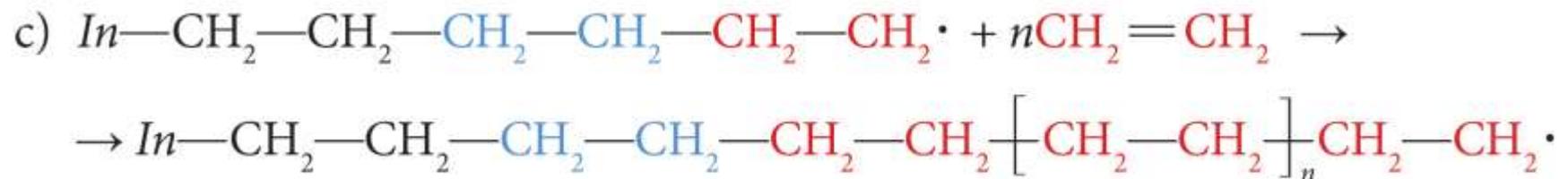
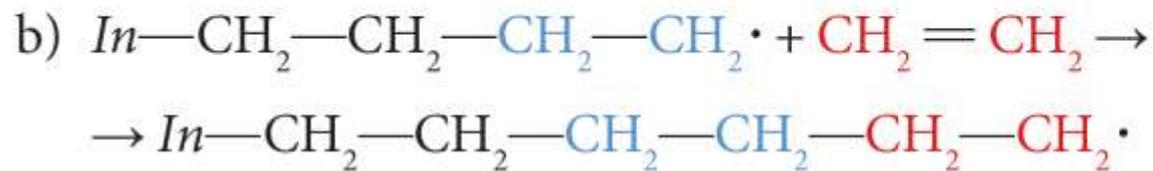


POLIETILENE



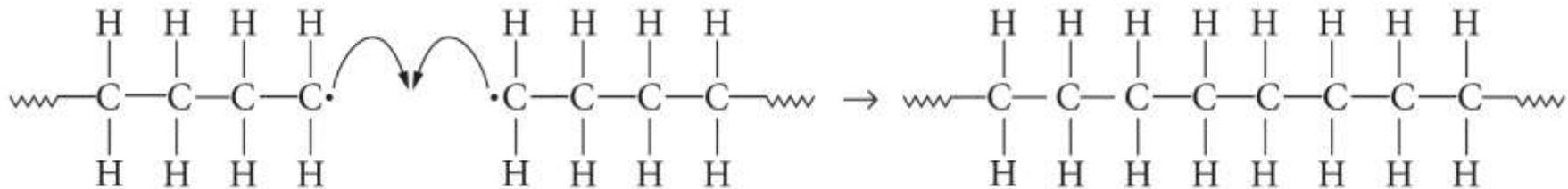
Polimerizzazione per addizione (II)

2. Propagazione della catena: il radicale si addiziona a un'altra unità monomerica e poi a un'altra ancora. Il processo si ripete anche migliaia di volte.



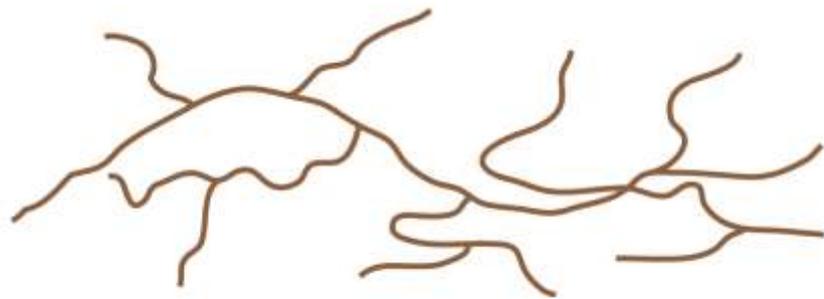
Polimerizzazione per addizione (III)

3. Terminazione della catena: la catena si chiude, per esempio per accoppiamento di due radicali.



Catene ramificate e lineari (I)

Normalmente la polimerizzazione del polietilene dà luogo soprattutto a **catene ramificate**: il prodotto risultante ha scarse capacità meccaniche ed è chiamato **LDPE** (polietilene a bassa densità). Spesso è usato come materiale da imballaggio.



molecola di polietilene ramificato (LDPE)



La plastica da imballaggio a bolle d'aria è spesso composta da LDPE (Immagine Smail/Wikipedia Commons)

Catene ramificate e lineari (II)

Con opportuni catalizzatori è però possibile ottenere quasi solo catene lineari. Il metodo è stato messo a punto dai chimici **Karl Ziegler** e **Giulio Natta** e permette di ottenere prodotti molto resistenti. Essendo poco ramificato ha forze intermolecolari elevate e maggiore rigidità rispetto al polietilene a bassa densità;



molecola di polietilene lineare (HDPE)

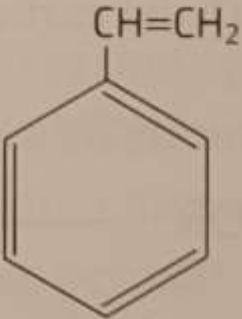
HPDE



Tubazioni in polietilene ad alta densità.

ADDIZIONE RADICALICA

ALTRI ESEMPI.....

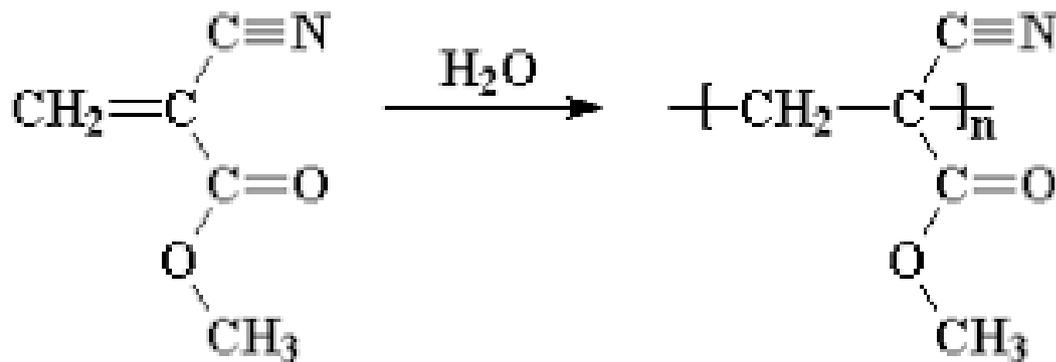
Monomero	Formula	Polimero
etilene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polietilene
stirene		polistirene
metacrilato di metile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_3 \end{array}$	polimetacrilato di metile (plexiglas®)
cloruro di vinile	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	polivinilcloruro (PVC)
tetrafluoroetilene	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	politetrafluoroetilene (Teflon®)

POLIADDIZIONE ANIONICA

Il Monomero è un anione; , i monomeri che polimerizzano con questo meccanismo sono quelli che hanno sostituenti elettronattrattori capaci di stabilizzare la carica.

Es. Metilcianoacrilato (2 gruppi elettron attrattori legati al C con doppio legame)

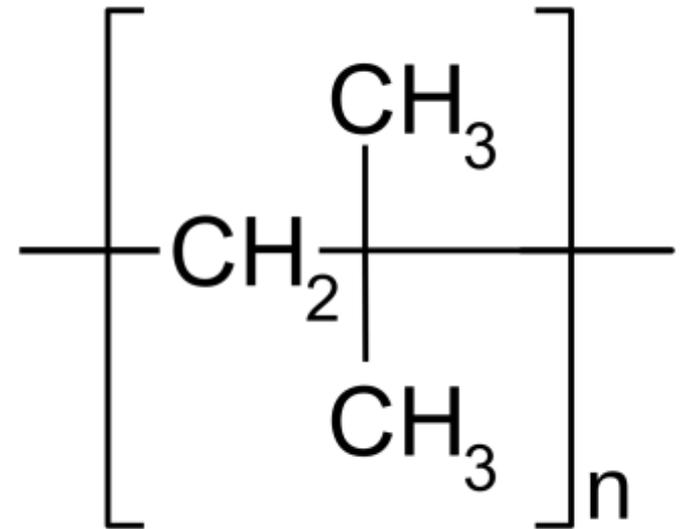
Colle a presa rapida: bastano poche molecole d'acqua o una base sulla superficie per innescare la polimerizzazione



POLIADDIZIONE CATIONICA

Nella molecola del monomero, al carbonio con doppio legame, siano legati gruppi elettrondonatori che favoriscono la rottura del doppio legame con formazione di un carbocatione.

Esempio: POLIISOBUTILENE
(2 metilpropene), iniziatore H^+



Polimeri di condensazione

- Un altro meccanismo di formazione dei polimeri è la **condensazione**.
- In questo caso il polimero si forma dalla reazione tra diversi gruppi funzionali, che si combinano tra loro con **eliminazione di una molecola di piccole dimensioni**, come H_2O , H_2 o HCl .
- Questi polimeri, a differenza di quelli di addizione, **non contengono** tutti gli atomi presenti nei monomeri di partenza.

STEREOCHIMICA PRODOTTI DI ADDIZIONE

Rottura doppio legame : da sp^2 a sp^3 (centri stereogenici)

TATTICITA' DEL POLIMERO (diversa posizione gruppi metile)...Natta introdusse il termine *tassia* per descrivere tale tipo di isomeria.

- 1) ATATTICA - casuale
- 2) ISOTATTICA –da un lato
- 3) SINDIOTATTICA – alternato

La stereoregolarità di un polimero gioca un ruolo fondamentale nel determinarne le proprietà chimico-fisiche (es. T_{fusione} , viscosità del fuso, grado di cristallinità) e meccaniche.

Si definisce *grado di cristallinità* di un polimero il rapporto tra la massa della porzione cristallina, ossia quella in cui esiste una regolarità nella distribuzione spaziale delle macromolecole del polimero, e quella totale.

POLIMERI DI CONDENSAZIONE

Nel processo di polimerizzazione per condensazione i monomeri sono uniti fra loro grazie a una reazione di condensazione, che comporta l'eliminazione di piccole molecole (come H₂O o HCl).

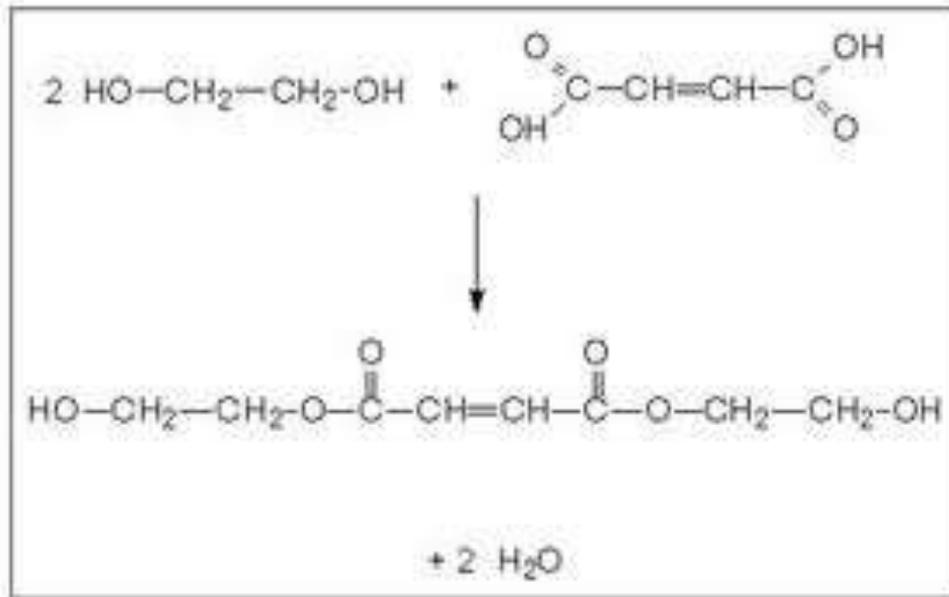
Di conseguenza, la catena polimerica che si forma contiene un numero di atomi inferiore rispetto quello dei monomeri di partenza.

Le reazioni di policondensazione richiedono che i monomeri abbiano almeno due gruppi funzionali diversi.

Il nome del polimero è dato dal prefisso «poli» e dal nome del gruppo funzionale risultante dalla reazione tra i monomeri (poliesteri, poliammidi)

Alcuni polimeri di condensazione hanno nomi commerciali.

POLIESTERI



Filati di poliestere vengono utilizzati nell'abbigliamento (in particolare sportivo) e nell'arredamento (tende, pavimentazioni, rivestimenti mobili imbottiti).

PET

Il **polietilene tereftalato** o **polietilentereftalato** (denominazioni commerciali: **Zellamid 1400**, **Arnite**, **Tecapet**, **Impet** e **Rynite**, **Ertalyte**, **Hostaphan**, **Polystar**, **Melinex** e **Mylar films**, e le fibre **Dacron**, **Diolen**, **Tergal**, **Terital**, **Terylene** e **Trevira**), fa parte della famiglia dei **poliesteri**, è una **resina termoplastica** adatta al contatto alimentare.

POLIAMMIDI

DIAMMINA + ACIDO CARBOSSILICO

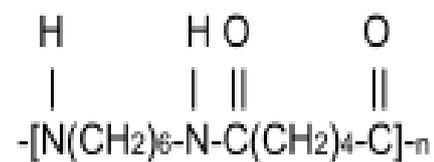


Esadietilammina

+



Acido adipico



Nylon 6,6

+

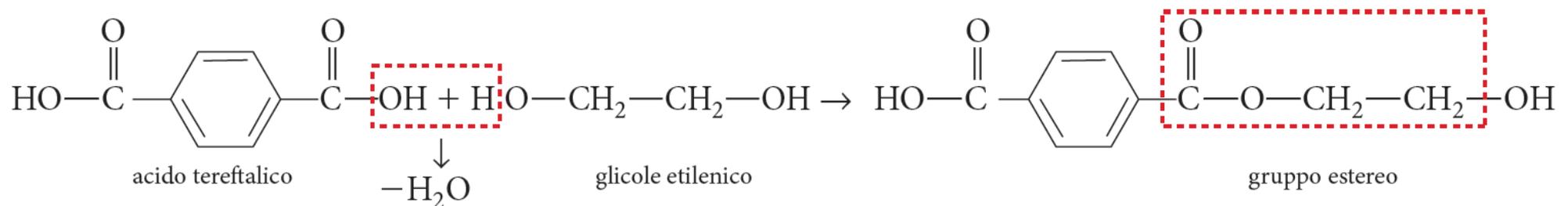


Acqua



Polimerizzazione per condensazione

Un polimero di condensazione assai diffuso è il **PET**, o **polietilentereftalato**. Si ottiene dalla reazione tra il gruppo —COOH dell'**acido tereftalico** e il gruppo —OH del **glicole etilenico**.



Alle **estremità** del prodotto così ottenuto, restano un **gruppo acido** e **uno alcolico**, che a loro volta possono reagire, rispettivamente, con un'altra molecola di glicole e un'altra molecola di acido.

Fibre polimeriche

I polimeri ottenuti per condensazione sono quasi sempre **lineari**: se opportunamente trattate possono formare **fibre polimeriche**.

Le fibre polimeriche sono costituite da catene allineate in modo tale che tra una e l'altra si instaurino dei legami, ad esempio interazioni **dipolo-dipolo**, forze di **van der Waals**, o anche **legami idrogeno**.



In arancio fibre di poliestere, in verde fibre di cotone.

Contenitori «di plastica»

Rientrano nella categoria dei polimeri di condensazione gran parte dei contenitori utilizzati per conservare cibo e bevande.

Le bottiglie di plastica sono formate in genere da PET, mentre il tappo è fatto di **polietilene (PE)**, un polimero di addizione ottenuto tramite il metodo di catalisi Ziegler-Natta.

