

POLIMERI - MATERIE PLASTICHE – 1° parte



versione#B2– elaborazione del Prof.A.Tonini – www.andytonini.com

INDICE: [CLASSIFICAZIONE](#) – [STRUTTURA E PROPRIETA'](#) – [POLIMERIZZAZIONI](#) – [TECNOLOGIA](#) – [LAVORAZIONE](#) – [APPENDICI](#) -

A) CARATTERISTICHE

Definizioni: le materie plastiche sono sostanze ad alto peso molecolare (macromolecolari) ottenute attraverso reazioni, dette di polimerizzazione, con reazione tra **monomeri** che si accrescono formando grandi aggregati macromolecolari o **polimeri**.

I polimeri non hanno peso molecolare definito, ma variabile in rapporto alla lunghezza della catena polimerica che li costituisce: si fa quindi uso del **grado di polimerizzazione n**, [vedi [appendice A1](#)] che indica il numero medio di unità ripetitive costituenti il polimero, e che può essere: basso=sotto 100 unità ripetitive; medio=tra 100 e 1000 unità ripetitive; alto=oltre 1000 unità ripetitive. Dal grado n di polimerizzazione dipendono le proprietà fisiche e meccaniche.

Es. MONOMERO	POLIMERO
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	PE: $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$
$\text{HOOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOH}$	NYLON6,6:
$\text{H}_2\text{N-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$	$-\text{[CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CONH-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH]}_n-$
HOOC-  -COOH	Poliestere:
$\text{HO-(CH}_2\text{)}_2\text{-OH}$	$-\text{[OC-}$  $\text{-COO-(CH}_2\text{)}_2\text{-O]}_n-$

SIGLE DI POLIMERI - DIN 7728 16780 -

Materie prime:

petrolio e gas naturale, che per mezzo di opportuni trattamenti forniscono i monomeri; le maggiori fonti intermedie per la produzione di materiali polimerici sono le olefine (etilene) e gli aromatici.

Lavorazione:

per reazioni di polimerizzazione si ottengono i **polimeri**, cioè le resine sintetiche, che mescolate

con gli additivi forniscono le

materie plastiche che vengono successivamente elaborate in oggetti.

CA cellulosa acetato
CAB cellulosa acetobutirrato
CN cellulosa nitrato
CP cellulosa propionato
EP epossidi
PA poliammidi
PAI poliammidiiimidi
PAN poliacrilonitrile
PB polibutene-1
PBT polibutilentereftalato
PC policarbonato
PCTFE policlorotrifluoroetilene
PDAP polidiallilfitalato
PE polietilene
PE-C polietilene clorurato
PEI polieterimmide

PEK polieterchetone
PEEK polietereterchetone
PES polietersolfoni
PET polietilentereftalato
PF fenolformaldeide
PI poliimmide
PIB poliisobutilene
PMI polimetacrilimmide
PMMA polimetilmetacrilato
PMP poli-4-metilpentene-1
POM poliossimetilene
poliformaldeide- poliacetali
PP polipropilene
PPE polifenil etero
PPO polifenilenoossido
PPS polifenilensolfuro

PVA polivinilacetato
PS polistirene
PSU polisolfone
PT politiofene
PTFE politetrafluoroetilene
teflon
PUR poliuretano
PVB polivinilbutirrato
PVC polivinilcloruro
PVC -C polivinilcloruro clorurato
PVDC polivinilidencloruro
PVDF polivinilidencloruro
PVF polivinilfluoruro
RC cellulosa rigenerata
SI siliconi
UF urea formaldeide
UP poliestere insaturo
PDMS polidimetilsilossano

[[INIZIO](#)]

CLASSIFICAZIONE - per origine:

NATURALI : cellulosa, amido, caseina, proteine, gomma naturale, lana, seta,...

ARTIFICIALI: rayon, acetato di cellulosa, cellophan,.. →ottenuti per **trasformazione** di quelli naturali;

SINTETICI: bachelite, PE, PS, PP, nylon, PET,

CLASSIFICAZIONE – per proprietà meccaniche:

1-PLASTOMERI: materiali plastici sintetici o artificiali con struttura macromolecolare che in determinate condizioni di temperatura e pressione subiscono variazioni più o meno permanenti di forma:

- **Termoplastici**: materie plastiche che acquistano malleabilità,

cioè rammolliscono, sotto l'azione del calore. In questa fase

possono essere modellate o formate in oggetti finiti e quindi per

raffreddamento tornano ad essere rigide. Questo processo, teoricamente, può essere ripetuto più volte in base alle qualità delle diverse materie plastiche; nella maggior parte dei casi sono polimeri lineari, con legami deboli da spezzare.

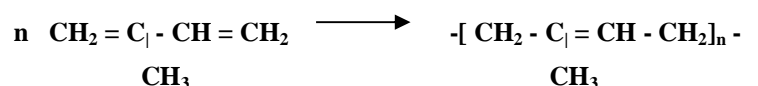
- **Termoindurenti**: materie plastiche che, dopo una fase iniziale di rammollimento dovute al riscaldamento, induriscono per effetto di reticolazione tridimensionale; nella fase di rammollimento per effetto combinato di calore e pressione risultano formabili. Se questi materiali vengono riscaldati dopo l'indurimento non ritornano più a rammollire, ma si decompongono carbonizzandosi. Nella maggior parte dei casi sono costituite da polimeri di monomeri con 3 punti reattivi, che danno legami trasversali forti e formano strutture ramificate difficili da distruggere.

ALTI TIPI: TECNOPOLIMERI – P.SPECIALI – P.ALTE PRESTAZIONI – [vedi altro documento]

2- ELASTOMERI: sostanze (naturali e sintetiche) in grado di estendersi facilmente quando sono sottoposte a trazione e di riprendere con facilità la forma iniziale una volta scomparsa la causa che ha determinato la deformazione. Chimicamente sono polimeri a struttura amorfa a riposo, cristallina sotto tensione, con grado n elevato, bassa Tg, e si lavorano in modo analogo alle materie plastiche.

-Gomma naturale, o caucciù: Si ottiene dal lattice di alcune

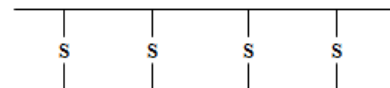
piante tipiche del clima tropicale. Il caucciù è un polimero di addizione dell'isoprene (2 metil - 1,3 butadiene)



PLASTOMERI

TERMOPLASTICI	PE PP PB PVC PET PS PMMA Poliammidi Cellulosa acetato PMI poliimmidi
TERMOINDURENTI	PC policarbonato PTFE ABS Poliestere R.epossidiche Polifenoli PU poliuretani R.ureiche-melamminiche Gomme naturali(1,4cisIsoprene) e sintetiche

La gomma naturale prima di essere usata deve essere sottoposta ad alcuni trattamenti, il più importante dei quali è la **vulcanizzazione**, che consiste nell'aggiungere zolfo in quantità variabile dallo 0,2 al 3 %. Lo zolfo, formando ponti tra le catene lineari del polimero, ne modifica opportunamente alcune proprietà: i legami trasversali che si formano, permettono alle catene lineari di deformarsi, rendendo la gomma più elastica anche all'aumentare della temperatura. La gomma, inoltre, è insolubile e neppure i solventi sono in grado di rompere i legami trasversali caratterizzanti la struttura degli elastomeri.



-Gli **elastomeri sintetici**, introdotti sul mercato nei tardi anni sessanta, sono generalmente copolimeri termoplastici di stirene e butadiene, poliolefine e co-poliesteri. Una volta stampati, se portati alla temperatura di transizione vetrosa possono essere rimodellati. Gli elastomeri termoindurenti vengono prodotti legando le une alle altre le catene di polimero attraverso l'uso di reattivi chimici, temperatura e pressione in un processo generalmente chiamato **vulcanizzazione**. Questa modificazione nella loro struttura comporta la comparsa delle proprietà termoindurenti, ovvero è impossibile rimodellarli una volta che la vulcanizzazione è avvenuta. (vedi anche **appendice A3**).

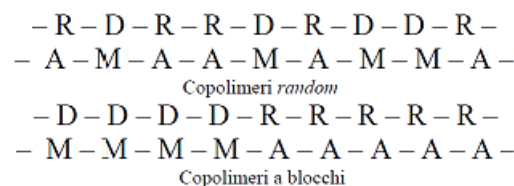
3- FIBRE: Per fibre sintetiche si intendono le fibre prodotte con polimeri, non presenti in natura, sintetizzati chimicamente a partire da sostanze chimiche elementari: i monomeri. La prima fibra sintetica risale al 1934 con fibre a base di cloruro di polivinile; nel 1939 si produsse il Perlon, successivamente Terital, l'Orlon e le fibre poliacriliche. I polimeri ad essere trasformati in filati sintetici devono avere certe caratteristiche: struttura **lineare** cristallina (regolare), elevata temperatura di fusione (per possibile **stiratura**), buone caratteristiche **meccaniche** (per essere lavorate). Proprietà delle fibre sono: sottigliezza, flessibilità, elasticità, colorabilità, facilità ad essere tessute, resistenza agli agenti atmosferici.

Esempi di Polimeri che possono essere trasformati in fibre: Polietilene Polipropilene Nylon Poliestere PET Kevlar e Nomex Poliacrilonitrile Cellulosa Poliuretano.

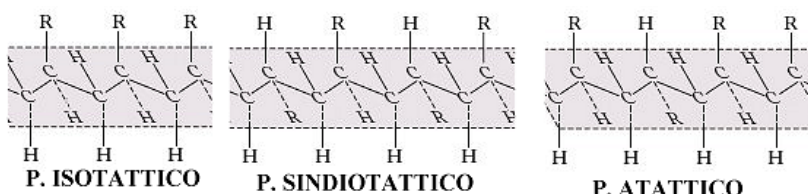
[INIZIO]

B) STRUTTURA e definizioni (vedi anche Chimica Organica)

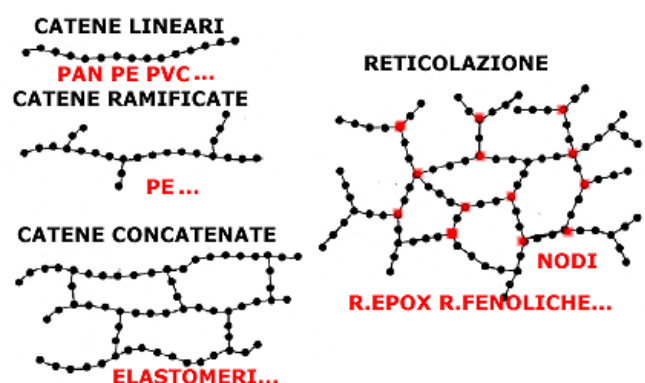
La struttura molecolare è strettamente controllata dalle **modalità** di polimerizzazione (che controllano la sequenza, oltre che la stessa terminazione della catena) e controlla a sua volta le proprietà.



- Omopolimeri:** se il monomero è unico; es.PE;
- Copolimeri:** se il polimero è ottenuto da due o più monomeri diversi (p.es.ABS), aggregati a caso, **random**, o a **blocchi**;
- Stereoregolarità** = ripetizione di tipo di ordinamento: polimeri con concatenamenti regolari, p.es. **isotattici** (gruppi dalla stessa parte: PP PS PMMA...) – **sindiotattici** (configurazione asimmetrica presente in modo alternato: PBUTADIENE...) - **atattici** (successioni casuali). Importante per le proprietà del materiale: PP atattico = amorfo viscoso, propr.scadenti; PP isotattico, PS, PMMA=elevate proprietà meccaniche-fisiche-chimiche; PBdiene1,2=sindiotattico.



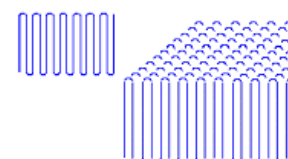
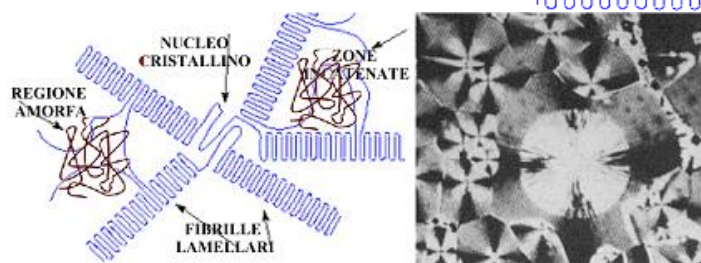
- Leghe polimeriche:** se il materiale è il risultato della miscelazione di due monomeri che polimerizzano senza combinarsi chimicamente.
- Polimeri lineari:** si estendono solo per lunghezza; catena semplice, come nelle poliaddizioni: PE PVC PAN ...;
- Polimeri ramificati:** polimeri con catene laterali, spesso lunghe; (non si considerano tali i sostituenti laterali come nel PS);



- Polimeri reticolati:** quando le catene sono legate tra loro con legami intercatena (nodi di reticolazione), partendo da monomeri con 2/3/.. gruppi funzionali: hanno struttura tridimensionale, spesso a elevata rigidità, con polimeri che formano legami chimici in 2 o 3 direzioni dello spazio.

STRUTTURA AMORFA-CRISTALLINA:

Un aspetto importante riguarda il **GRADO DI ORDINE** delle macromolecole: i polimeri formano dei solidi costituiti da **regioni di cristallinità** chiamate **cristalliti**, in cui la molecola risulta distesa a formare una catena **lineare**, inserite in zone amorfe. Le catene lineari non si estendono per lunghezze considerevoli, ma tendono a ripiegarsi in strutture compatte, oppure impacchettate in **lamelle**: le frazioni cristalline si dispongono a raggiera intorno ad un nucleo centrale; da esse si dipartono le frazioni amorfe formando **sferuliti** come in figura; il **grado** di cristallinità di un polimero indica l'estensione dei cristalliti nella sua struttura.



- Struttura **AMORFA**: caratterizzata da distribuzione disordinata delle catene, a causa spesso di gruppi ingombranti laterali, o disposizione irregolare di catene lineari(es. PMMA PVA PVC..)

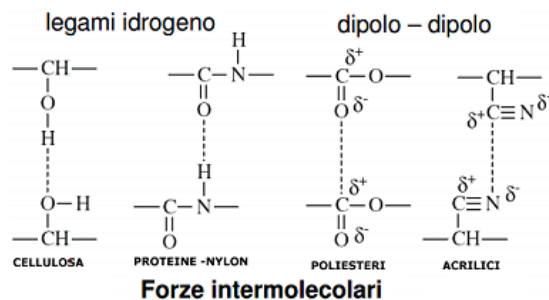
- Struttura **CRISTALLINA**: caratterizzata da disposizione di catene ordinata, con zone a orientamento comune parallelo (cristalliti); struttura regolare facilitata da catene lineari; tra le catene vicine si instaurano **forze** di coesione di Wan der Waals e legami a H, che impartiscono alta resistenza meccanica, chimica ai solventi, alta T rammollimento, a volte alta fragilità; (es. PE PS PP PTFE PA fenoliche poliestere PMMA...)

ANNOTAZIONI sulla STRUTTURA dei POLIMERI e LEGAMI SECONDARI:

più la struttura è ordinata e **regolare**, più facile risulterà la formazione di domini cristallini, maggiore sarà il grado di cristallinità. Per esempio i polimeri **sindiotattici**, in cui i sostituenti si alternano in modo regolare sulla catena e possono formare lamelle, sono molto cristallini, mentre quelli **atattici**, in cui i sostituenti sono disposti casualmente sulle catene, hanno una percentuale elevata di regioni amorphe.

Il **polietilene** lineare è praticamente cristallino al 100%, mentre il polietilene ramificato non può formare blocchi cristallini a causa dell'impedimento sterico dato dalle catene che si dipartono dalla struttura principale e quindi è altamente amorfo.

Tra le varie catene polimeriche all'interno dello stesso materiale si possono instaurare delle **forze - legami secondari** - a corto raggio che permettono alle catene di **attrarsi** reciprocamente solo se esse si trovano nella forma **distesa**. Nei **nylon** e nei **poliuretani** le catene molecolari sono mantenute unite dai legami **idrogeno** instaurati tra i gruppi ammidici polari delle catene. Nei **poliesteri** e **poliacrilonitrili** i gruppi polari carbonilico e nitrilico provocano forti attrazioni **dipolo-dipolo**; le catene stereoregolari del **polipropilene** isotattico si adattano così bene tra loro che le sole forze di **Van der Waals** sono sufficienti a mantenere l'allineamento. Le **fibre** sono i materiali polimerici con il più alto grado di cristallinità; l'allineamento si ottiene tramite allungamento e stiramento del materiale polimerico. Una volta allineate, le molecole restano in quella posizione: la tendenza a ritornare allo stato arrotolato o ripiegato è contrastata dalle forze di attrazione intermolecolare.



C) PROPRIETÀ CARATTERISTICHE DEI POLIMERI-

-Cristallinità e **trasparenza**: i polimeri termoplastici essendo costituiti da catene lineari possono più facilmente disporsi in strutture ordinate e perciò cristalline e dunque sono **meno** trasparenti dei polimeri termoindurenti che hanno numerose catene laterali e tante ramificazioni.

-Comportamento al **calore**: i polimeri termoplastici rammolliscono anche a temperature non molto elevate. I polimeri termoindurenti invece sono stabili al calore e non fondono a causa dei numerosi legami trasversali che contengono.

-Resistenza **meccanica**: i polimeri termoplastici, avendo struttura lineare, se sottoposti ad un carico sono cedevoli e soggetti a stiramento. I termoindurenti hanno proprietà meccaniche che dipendono dal numero dei legami trasversali e possono essere semiflessibili o rigidi.

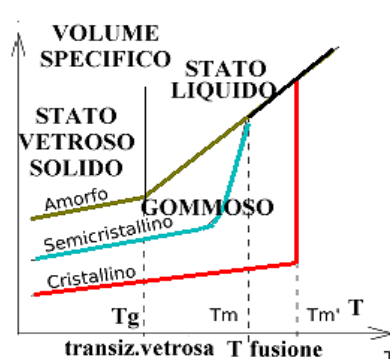
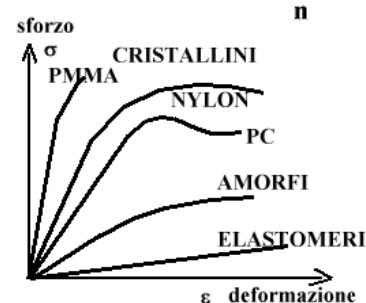
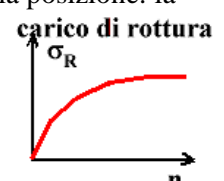
-**Solubilità**: i polimeri termoplastici sono per lo più solubili in sostanze organiche, i termoindurenti sono invece insolubili in tutti i solventi.

-Reazione al **fuoco**: praticamente tutti i polimeri, essendo costituiti da carbonio e idrogeno, sono infiammabili.

-Proprietà **elettriche**: le materie plastiche, costituite essenzialmente da C e H e contenenti legami covalenti, sono ovviamente isolanti elettrici.

-Effetti agli **agenti atmosferici**: l'acqua, l'ozono, gli sbalzi di temperatura e soprattutto la luce, possono nel tempo provocare gravi danni alle materie plastiche. In generale i polimeri saturi sono più resistenti degli insaturi all'attacco delle radiazioni e dell'ozono.

-Mancanza di **biodegradabilità** quasi per tutti i sintetici, cioè i microrganismi non sono in grado di decomporre i polimeri in molecole più semplici.



COMPORAMENTO DEI POLIMERI ALLA TEMPERATURA (P.termoplastici):

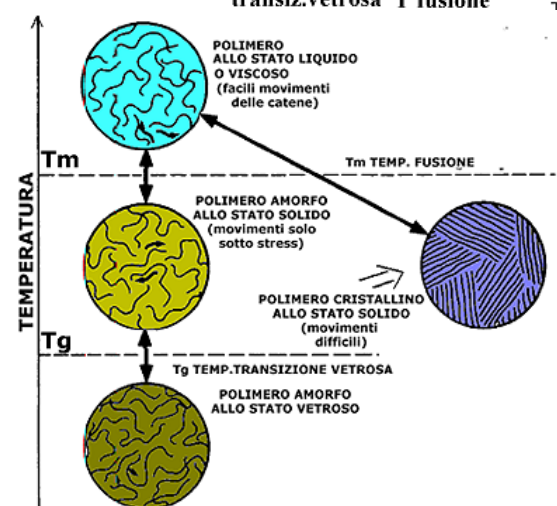
• **BASSA T** = stato vetroso solido fragile: P. amorfì - semicristallini - cristallini

• **RISCALDAMENTO:**

-**P.amorfì**: sopra **T_G** (T di **transizione vetrosa**) si ha passaggio da stato **vetroso** rigido a liquido **gommoso**, (liquido molto viscoso, che può meglio assorbire l'energia degli urti, si deforma più facilmente, con miglioramento della fragilità), e quindi a **liquido**; Es.**T_G**: LDPE -125°;PP -20°;PVC 81°;PS 85;HDPE 0°;PET 79;..

- i P.semicristallini hanno passaggio più graduale, fino a **T_m** (T fusione).

-**P.cristallini**: rigidi fino alla **T_m** (T fusione), passano a liquidi; la **temperatura** ha influenza marcata sul comportamento meccanico dei polimeri termoplastici a causa del suo effetto sulla forza dei **legami** di Van der Waals che agiscono tra le catene.



Ad alta T, al di sopra della **Tm** del polimero, queste interazioni risultano molto indebolite, la viscosità è molto bassa e il flusso viscoso si verifica anche in assenza di una forza applicata dall'esterno: il polimero si trova allo stato liquido o viscoso. Il

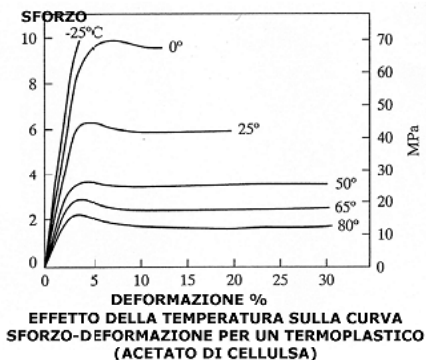
modulo di elasticità è praticamente nullo e si ha deformazione plastica qualunque sia l'intensità della forza applicata.

Il polimero in queste condizioni è pronto per essere plasmato e stampato.

• **DEGRADAZIONE:**

al di sopra della temperatura di degradazione **Td**, i legami covalenti tra gli atomi all'interno delle catene vengono distrutti e il polimero si degrada (brucia o incenerisce). La Td rappresenta quindi il limite superiore di utilizzo del polimero.

Material	Tg (°C)	Tm (°C)
Nylon 6,6	57	265
Polycarbonate	150	265
Polyester	73	265
Polyethylene		
High density	-90	137
Low density	-110	115
Polymethylmethacrylate	105	—
Polypropylene	-14	176
Polystyrene	100	239
Polytetrafluoroethylene	-90	327
Polyvinyl chloride	87	212
Rubber	-73	—



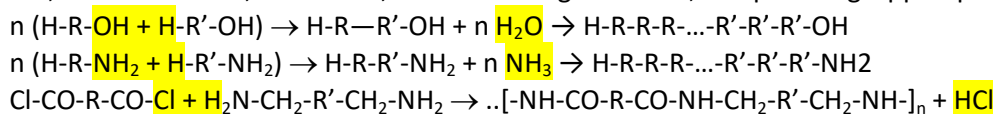
• **MASSA MOLARE – INDICE di POLIMERIZZAZIONE** – [vedi **appendice A1**]

[INIZIO]

D) meccanismi di reazione delle POLIMERIZZAZIONI -

D1) - POLIMERIZZAZIONE PER CONDENSAZIONE -a stadi-

La polimerizzazione avviene a **stadi**, si realizza tra specie chimiche aventi due (o più) **estremità reattive** (con gruppi funzionali -OH -COOH -NH₂ -Cl ...), e durante la reazione si ha l'**eliminazione** di un composto a basso p.m., per esempio acqua, ammoniaca, acido cloridrico, metanolo, formando lunghe catene; con più di 2 gruppi si può avere reticolazione.



Nelle polimerizzazioni a stadi si ha che:

-le reazioni di inizio e di propagazione avvengono con circa la stessa velocità ($k_i \approx k_p$); non si ha bisogno di attivare il sistema con un iniziatore;

-**allontanando** le specie a basso p.m. si sposta l'equilibrio della reazione e si controlla T;

-la macromolecola (con elevato grado di polimerizzazione) si forma in un tempo relativamente lungo: all'inizio della polimerizzazione si hanno **oligomeri**, il monomero sparisce subito, e il grado di polimerizzazione aumenta nel tempo.

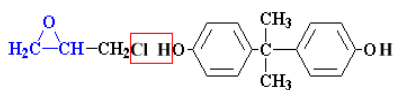
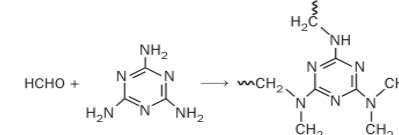
-il grado di polimerizzazione **n** è controllabile col **t di reaz.**; l'introduzione di monomeri monofunzionali arresta la reazione.

- reazioni **esotermiche** ($\Delta H < 0$) in autoclave, con monomeri dispersi in liquido opportuno con eventuale catalizzatore.

Nella polimerizzazione a stadi vengono coinvolti monomeri di tipo A-A/B-B o A-B, dove A e B sono gruppi complementari; tali monomeri possono essere *bi-* o *poli-*funzionali (cioè aventi due o più gruppi funzionali).

Le principali reazioni di polimerizzazione di **condensazione** a stadi sono le seguenti:

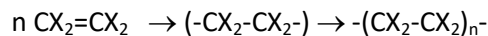
derivati di acidi carbossilici + alcoli → poliesteri esempi: -[CO-O]- PE gliceroftalico da ac.ftalico PET da ac.tereftalico	$HOC \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} COH + HO(CH_2)_2-OH \rightarrow HOC \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(=O)\text{---}O\text{---}(CH_2)_2-OH$
derivati di acidi carbossilici + ammine → poliammidi -[CO-NH]- es. alifatiche nylon 6-6 es. aromatiche: poliammidi (nomex...) NH ₂ -Ar-NH ₂ + COOH-Ar'-COOH	$HOC-(CH_2)_4-CO-H + HN-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow [C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-NH-(CH_2)_6-NH]_n$
aldeidi + fenolo → [2metiofenolo] → resine fenoliche (lineari/reticolati: resoli/resiti/bakeliti) -[CH2]-	$HCHO + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
(R)CH ₃ Cl + Si → 2metilclorosilani → silanoli → siliconi (con silandioli → fluidi e gomme; con silantrioli → resine)	$HO-Si(OH)(R)-OH + HO-Si(OH)(R)-OH \rightarrow [O-Si(OH)(R)-O-Si(OH)(R)-O]_n$
dialcoli + isocianati → poliuretani -[NH-CO-O]-	$CO=N-R'-N=CO + HO-R-OH \rightarrow -(R-O-CO-NH)_n-$
aldeidi + urea → resine ureiche -[N-CH2-N]- -[N-CO-N]-	$NH_2-CO-NH_2 + HCHO \rightarrow \text{---} \text{CH}_2\text{-N-CO-N-CH}_2\text{-NH-CO-N-} \text{---}$ $\text{---} \text{CH}_2\text{-N-CO-N-} \text{---}$
acido carbonico + Na-bisfenolo → poli carbonati -[O-CO-O]-	$NaOAr-C(CH_3)_2-ArONa + COCl_2 \rightarrow [O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-CO]_n$

epossidi + bisfenolo → <u>resine epossidiche</u> -[O]-	
aldeidi + alcoli → <u>poliacetali</u> (p.es. poliossimetilene) -[O-C-O]-	-[CH2-O]3n-
aldeidi + melammina → <u>resine melamminiche</u> HCHO -RN-CH2-NR- -[N-CH2-N]-	

N.B.: Le policondensazioni si fanno, salvo eccezioni, in massa o soluzione.

D2) - POLIMERIZZAZIONE PER ADDIZIONE -a catena-

Avviene quando un monomero **M** contiene uno o più **legami insaturi** che in presenza di particolari sostanze dette "iniziatori di catena", si spezzano permettendo ad ogni monomero di legarsi ad altre molecole, secondo la reazione riportata:



1°FASE: ATTIVAZIONE - la reazione è innescata dalla formazione di una specie chimica **attiva**, chiamata **iniziatore II**, che può essere costituita da un radicale, un carbocatione o un carbanione (→ tipi ≠ reaz.addizione).

2°FASE: PROPAGAZIONE - l'iniziatore somma su di sé una molecola di monomero, spostando il centro di reattività (l'elettrone spaiato, la carica elettrica) all'estremità della catena a mano a mano che questa cresce (**portatore di catena**).

3°FASE: TERMINAZIONE/ARRESTO - Il processo di produzione della catena polimerica termina per disattivazione del portatore di catena.

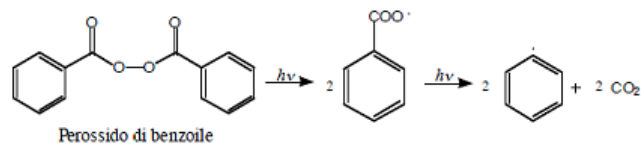
CARATTERISTICHE: crescita nella fase di propagazione; addizione 1 per 1; il monomero iniziale si consuma lentamente; il grado di polimerizzazione **n** non dipende dal tempo ma dalla **cinetica** del processo ($v_{\text{REAZ}}, v_{\text{ARR}}$); alti tempi di reazione = alta resa (non influenza la massa molare);

TERMODINAMICA: reazioni esotermiche ($\Delta H < 0$), diminuzione n°moli ($\Delta S < 0$), favorite da $p >$ se monomeri gas, bassa T ($\Delta G < 0$)

TIPI DI REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONI PER ADDIZIONE:

1) Polim. RADICALICA (es. PE PS PVC PTFE PAN PMMA 1,3butadiene, poliisoprene, ...)

La polimerizzazione avviene secondo il seguente **schema**: 1- attivazione; 2- propagazione; 3- terminazione.



-Attivazione: viene creato un **radicale libero** partendo da un **iniziatore** (perossido di benzoile – azocomposti...). L'iniziatore è

una molecola in grado di decomporsi tramite la rottura omolitica di un legame, con la formazione del radicale, secondo una reazione del tipo: $I_2 \rightarrow 2I\cdot$ [I_2 = iniziatore; $I\cdot$ = radicale]; il radicale ($I\cdot$) presenta

una notevole reattività, per cui può unirsi ad un monomero (M) dando luogo a un radicale primario ($P_1\cdot$): $I\cdot + M \rightarrow P_1\cdot$

L'attivazione può avvenire per via termica (decomposizione termica), per via chimica o per radiazione elettromagnetica. La generazione dei radicali è una reazione lenta, perché porta alla formazione di un composto instabile. L'inizializzazione è influenzata da T; la velocità dell'intero processo di polimerizzazione è in genere controllata dalla sola reazione chimica di attivazione.

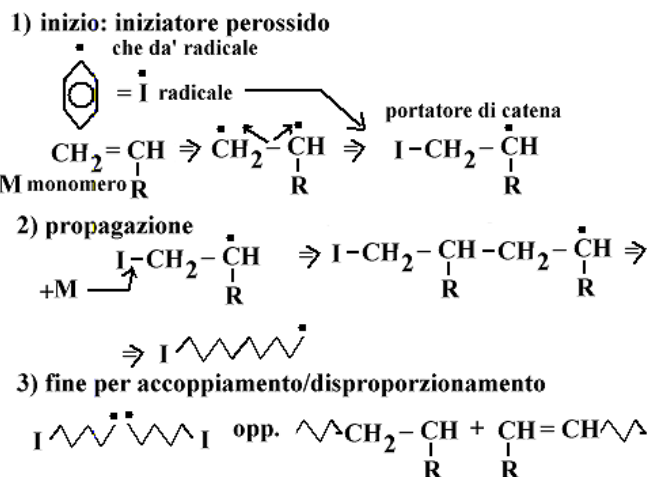
-Propagazione: il radicale primario ($P_1\cdot$) reagisce con più monomeri formando un radicale composto da un numero di unità ripetitive (dette anche "monomeri") più elevate, secondo una reazione del tipo: $P_1\cdot + nM \rightarrow P_n\cdot$; ["n" = n° di monomeri che si aggiungono alla catena; $P_n\cdot$ = catena composta da un numero "n" di unità ripetitive].

L'attacco può avvenire con differenti tipologie: attacco testa-coda; attacco testa-testa; attacco coda-coda; il polimero prodotto presenterà **isotatticità** solo nel caso in cui la propagazione avvenga attraverso l'attacco testa-coda.

-Terminazione: una catena polimerica che si era accresciuta ($P_n\cdot$) incontra un'altra catena polimerica ($P_m\cdot$), e dalla reazione di questi due radicali si ha la formazione di un polimero (P) con un N° di unità ripetitive pari alla somma (m+n) delle unità ripetitive delle singole catene. La reazione di terminazione si può quindi schematizzare così: $P_n\cdot + P_m\cdot \rightarrow P$.

Esiste anche la possibilità che due catene reagiscano in una reazione di terminazione per disproporzionamento, dando luogo alla formazione di catene aventi un doppio legame (o "insaturazione") terminale: $R-CH_2-CH_2\cdot + R'-CH_2-CH_2\cdot \rightarrow R-CH_2-CH_3 + R'-CH=CH_2$. Ogni ciclo di attivazione-propagazione-terminazione è riferito ad una molecola di polimero, per cui in un determinato istante si realizzeranno più cicli di questo tipo all'interno dell'ambiente di reazione.

N.B.: reticolazione del PE: → r.radicaliche alta p; aumento di ramificazione = densità e cristallinità minore, maggiore flessibilità = P.amorfo. I principali processi di polimerizzazione in massa, in soluzione, in sospensione ed in emulsione si applicano per le poliadizioni radicaliche.



2) Polimerizzazioni IONICHE:

Anche questi tipi di polimerizzazioni hanno **meccanismo a catena**, ma la **velocità** di polimerizzazione è **maggiore** di quella radicalica. Questo poiché in quelle radicaliche si deve generare l'iniziatore (reazione lenta), e quando parte la polimerizzazione non tutti i radicali sono attivi. Invece in quelle ioniche gli ioni appena introdotti sono subito tutti attivi (questo perché di solito si tratta di acidi forti completamente dissociati). Quindi l'iniziatore forma immediatamente ed al 100 % la specie attiva. Inoltre queste polimerizzazioni presentano stereospecificità elevata e dipendente dal solvente. La specie propagante è accompagnata da un controione di carica opposta, più o meno separato a seconda del solvente. Infine non è possibile avere la terminazione per accoppiamento poiché le specie che propagano portano carica dello stesso segno.

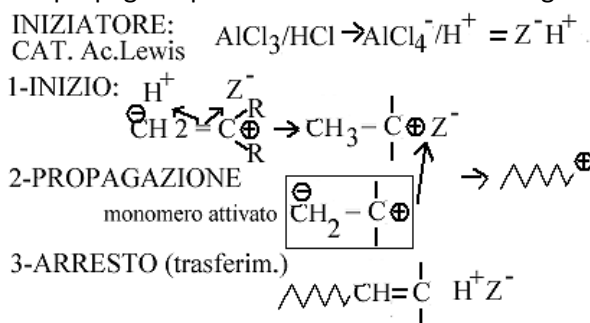
2B- CATIONICA (addizione elettrofila- carbocatione)

(es. PE PS PVC i-butene...)

Nella polimerizzazione cationica l'iniziatore è un catione, cioè uno ione con carica elettrica positiva (avviene con **attacco elettrofilo** -addizione- al doppio legame - monom. con sostituenti e donatori). Una coppia di elettroni, con carica negativa, sarà attratta dal doppio legame carbonio-carbonio verso questo catione facendo sì che il doppio legame carbonio-carbonio formi un singolo legame con l'iniziatore, come mostra la figura. Così uno degli atomi di carbonio che forma il

doppio legame rimane con meno elettroni del dovuto ed acquista una carica positiva. Questo nuovo catione reagirà con una seconda molecola di monomero nello stesso modo in cui l'iniziatore ha reagito con la prima molecola di monomero.

Catalizzatori: → **Z-H+**, **Acidi Lewis** + cocatalizzatore (donatori H+), Ac.Bronsted (con lacuna e-), p.es. AlCl3/HCl ; BF3/H2O;...; addizioni tipo testa/coda con carbocatione più stabile; a velocità maggiore di quella radicalica; si opera a T<Tambiente per migliore controllo.

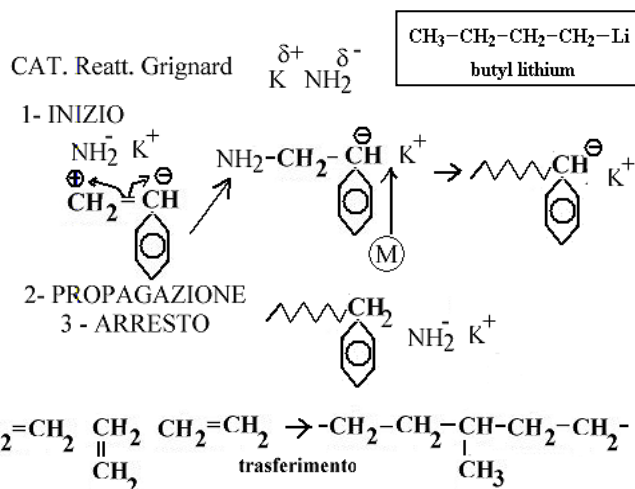


2C- ANIONICA (addizione nucleofila - carbanione)

(es. PP PI PE gomme BUNA SBR PS PMMA PAN adesivi cianoacrilici...)

Il processo viene avviato da un iniziatore; in questo caso l'iniziatore è un anione, ossia uno ione con una carica elettrica negativa. Vengono utilizzati diversi tipi di iniziatori Cat. iniziatori tipo basi forti, **reattivi Grignard**, R MgBr, **Me alchili**; Na ammidi; Na alcossidi...; i monomeri hanno un sostituito e attrattore, e il **carbanione** risultante è più stabile del carbocatione.

Nella polimerizzazione anionica vinilica si usa butil-litio; una piccola parte delle molecole di butil-litio si scindono per formare un catione litio (Li+) ed un anione butilico (R-CH2-), (ovv.carbanione); questa è la reazione di inizio. Similmente per K ammidi (vedi fig.). Arresto per trasferimento di protone.

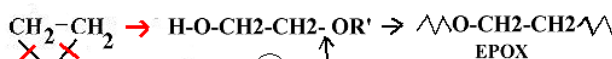


TIPO ANIONICA AD APERTURA DI ANELLO:

avviene con Cat.**basici** per scissione di legame di un gruppo funzionale di un monomero, p.es.ossido di etilene →EPOX; caprolattame

→NYLON 6; glicole + diisocianato→ POLIURETANI; con accrescimento in 2 direzioni.

[caratteristiche di P.a stadi e a catena].



2D- ANIONICA COORDINATA - STEREOSPECIFICA

(es. PE PS PTFE PMMA PAN PP i-B...)

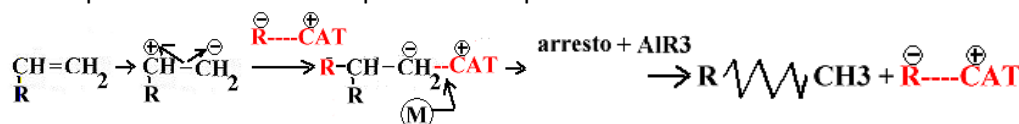
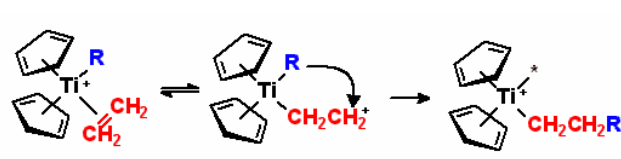
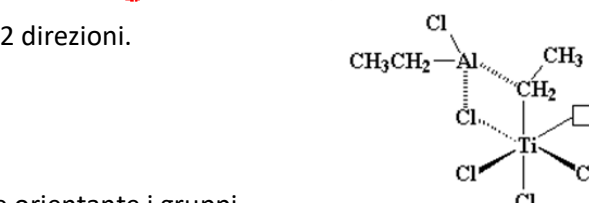
Si ottengono polimeri altamente lineari (cristallini); si usa un catalizzatore orientante i gruppi sostituenti nello spazio, ottenendo P.a maggiore cristallinità.

Es. **cat. Ziegler-Natta**, TiCl3 (per PP) o TiCl4(per PE), unitamente ad un co-catalizzatore, p.es. alluminio-alcile (TiCl4, con Al(C2H5)3 ovr. AlR3).

I catalizzatori di Ziegler-Natta sono capaci di orientare selettivamente la stereochimica delle reazioni di polimerizzazione degli 1-alcheni (α-olefine), consentendo di ottenere polimeri isotattici o sindiotattici, secondo la reazione: n CH2=CHR → -[CH2-CHR]n-

Caratteristiche: reazioni eso, a catena, con aumento viscosità e diminuzione velocità di reaz.; importante il controllo di T.

N.B.: Le poliaddizioni ioniche si possono fare praticamente solo in massa o in soluzione, a causa della sensibilità dell'acqua.



[INIZIO]

E) TECNICHE DI POLIMERIZZAZIONE:

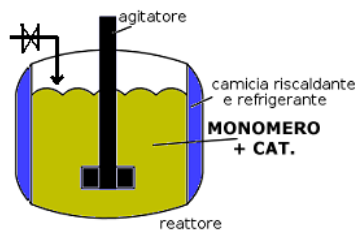
La POLIMERIZZAZIONE si può realizzare tecnologicamente con diversi processi:

P.in **FASE OMOGENEA**: 1)in massa – 2)in soluzione –

P.in **FASE ETEROGENEA**: 3)in sospensione – 4)in emulsione –5)altri.

PROCESSO:	SCAMBIO TERMICO	AUMENTO VISCOSITA'	MIXING	PUREZZA PRODOTTI
IN MASSA	MOLTO DIFFICILE	MOLTO ELEVATO	MOLTO DIFFICILE	BUONA
SOLUZIONE	DIFFICILE	ELEVATO	DIFFICILE	DISCRETA
SOSPENSIONE	BUONO	NULLO	DIFFICILE	BUONA
EMULSIONE	BUONO	MODESTO	FACILE	MODESTA

Problemi = reazioni esotermiche scarsamente controllabili, prodotti viscosi, grado di polimerizzazione richiesto, riciclo dei monomeri, recupero del prodotto.

P. IN FASE OMOGENEA -----**1) POLIMERIZZAZIONE IN MASSA:**

RICETTA = monomero + catalizzatore (no solventi); il Polimero (P) è solubile nel suo monomero: il processo, nelle sue prime fasi è simile ad un processo in soluzione.

Vantaggi: assenza di solvente (che comporta dei costi, produzione di sostanze inquinanti e deve essere in seguito recuperato), ed il fatto che la polimerizzazione avviene *in situ*, direttamente nello stampo (bene per il PMMA).

Applicazioni: molte reaz. **policondensazione** si effettuano con questi sistemi di

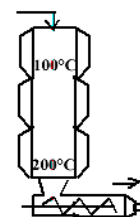
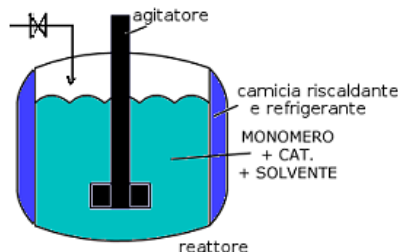
polimerizzazioni (sviluppo limitato di calore, eliminato con sviluppo H₂O e composti basso p.m.); per prodotti puri o trasparenti (in ottica, elettrotecnica,...; es. PMMA PS ottico...); viene utilizzata industrialmente per la produzione di PS, PVC, PMMA, PET, PA-6.6, PE(alta pressione). Ha come

Problemi e svantaggi:

- i principali **svantaggi** sono dovuti all'aumento di **viscosità** (in breve tempo): la viscosità cresce continuamente fino a quando si ottiene un **gel** (soluzione di monomero nel polimero). Si ha allora il fenomeno della autoaccelerazione dovuto al fatto che si riduce la probabilità di eventi di terminazione;
- **scambio termico** scarso (P. a viscosità >>), difficoltà di dissipazione del calore che si produce durante la reazione, e di controllo della velocità. La temperatura tende a salire e ciò comporta sia una possibile limitazione del peso molecolare che, in casi limite, l'instaurarsi di processi di reticolazione. Risulta difficile avvicinarsi alla conversione completa del monomero (specie per le poliaddizioni).
- **separazione** monomero residuo difficile, grado **n vario** e scarso controllo delle variazioni dimensionali (differente densità); scadenti proprietà meccaniche.

processi in massa **senza agitazione**: si usa per produrre il polimero nella forma desiderata per l'uso; si applicano in particolare per le resine termoindurenti. Ad es. le resine fenolo-formaldeide vengono prodotte versando il prepolimero (novolacca) in una pressa riscaldata e sotto pressione ove avviene la reticolazione. Similmente per PMMA.

processi in massa **con agitazione**: viene usata per PS e PMMA. In molti casi la conversione viene portata solo fino ad un max del 70%, poi si allontana il monomero per stripping. Queste polimerizzazioni sono come polimerizzazioni in soluzione. Un reattore per la produzione di Nylon 6,6 consiste in una serie di tubi nei quali si scalda il sale di nylon per mezzo di Dowtherm-A a 290°C., all'uscita si ha il flash dell'acqua, ed il polimero, che allo stato fuso ha una viscosità piuttosto bassa, viene pompato con pompe ad ingranaggi ad una filiera.

**2) POLIMERIZZAZIONE IN SOLUZIONE:**

RICETTA = monomero + solvente + catalizzatore; il solvente può sciogliere sia il monomero che il polimero; consiste nello sciogliere il monomero e/o il catalizzatore in un opportuno solvente organico.

Vantaggi: viscosità ridotta e quindi miglior controllo della temperatura; possibilità di condurre polimerizzazioni in cui il solvente ha parte attiva.

Applicazioni: questo metodo è indicato soprattutto quando il polimero si impiega in soluzione, come, nel caso di **vernici**, adesivi, liquidi impregnanti, non come isolante; viene usato per PS(+etilbenzene), PE(+cicloesano), PP(+eptano), PVA(+metanolo), PAN,

PA-6.6, SBR(+butadiene), polimerizzazioni interfacciali, ioniche; le polimerizzazioni stereospecifiche (es. Ziegler-Natta) vengono svolte in un solvente idrocarburico.

Problemi e svantaggi: presenza del solvente di difficile eliminazione [evaporazione sotto vuoto,...].

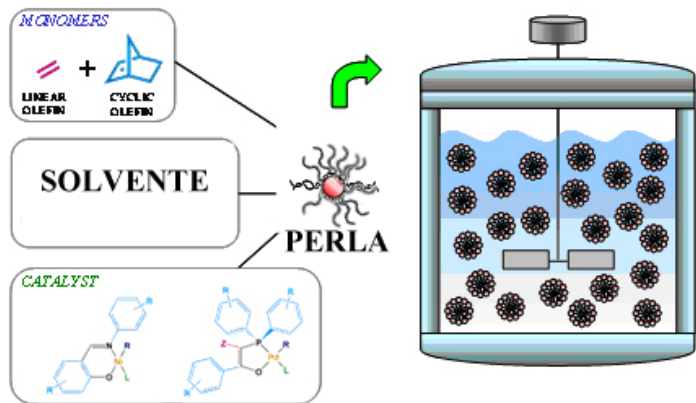
ANNOTAZIONI: Esempi e solubilità:

1. **Tutti i componenti solubili** (es, LDPE): **Etilene** con tracce di O₂ sono pompato a 2000 atm in un tubo scaldato a 175°C. All'uscita la soluzione del polimero nel monomero (con una conversione del 20% circa), passa per una valvola in una camera di flash nella quale si ottiene il polimero, ed il monomero viene riciclato.

- Iniziatore insolubile: una soluzione di **etilene** in un idrocarburo saturo viene fatta passare, sotto pressione moderata, attraverso un letto di catalizzatore (ossido di Cr + SiO₂) mantenuto a 150-180°C per poi passare al flash del solvente.
- Iniziatore e polimero insolubili: il polimero si forma sulle particelle di catalizzatore in sospensione in un fluido. Si forma una torbida che viene estratta con continuità ed inviata al flash del solvente e del monomero non reagito. Il catalizzatore resta inglobato nel polimero e deve essere estratto, a meno che si tratti di un catalizzatore ad altissima efficienza che può essere usato in quantità minima.
- Polimero insolubile: una soluzione acquosa di **acrilonitrile**, addizionata di persolfato, viene scaldata ad 80°C dando luogo alla precipitazione di polimero che può essere filtrato e seccato. La policondensazione **interfacciale** è un caso particolare nel quale si usano due solventi tra loro immiscibili per sciogliere i due monomeri (es, dicloruro acido in tetracloroetano e diammina in acqua). Il polimero si forma all'interfaccia e può essere asportato con continuità. Gli impianti commerciali che usano la polimerizzazione interfacciale impiegano reattori agitati.

P. IN FASE ETEROGENEA -----

3) POLIMERIZZAZIONE IN SOSPENSIONE – PERLA -



RICETTA = monomero + catalizzatore + solvente (acqua) insolubile nel monomero;

consiste nel disperdere in solvente opportuno il monomero e il catalizzatore agitando continuamente; in questo caso il polimero si presenta sotto forma di **perle** di qualche mm di diametro, con all'intero il catalizzatore che fa da nucleo di accrescimento; il catalizzatore viene separato per centrifugazione e demolizione, le perle separate ed essiccate.

Vantaggi: facilità di rimozione del calore; per facilitare la rimozione del calore si crea una sospensione in un mezzo disperdente che ha una certa viscosità.

Svantaggi: eliminazione degli stabilizzanti; agitazione rigorosa.

Applicazioni:

- Viene usata per polimeri granulati, puri, alto p.m., PS, PVC, PMMA, PAN, ABS, PTFE, PE(Ziegler + esano), con reazioni fortemente esotermiche; PS espanso (+ciclopentano nel polimero, che a caldo evapora).
- Polimerizzazione del **PMMA**: 400 parti di acqua, 100 di MMA, 1 di Bz₂O₂ e 1 di agente sospendente (es. PVA per evitare la coalescenza). Si scalda a 80°C sotto forte agitazione. Alla fine il polimero si separa per filtrazione e si secca.
- Acqua + VC + perossido di lauroile sono polimerizzati fino ad una conversione dell'80% circa. Il polimero **PVC** è insolubile nel monomero e si separa sotto forma di goccioline di gel (il monomero è solubile nel polimero). Alla fine si applica il vuoto per strappare il monomero e si ottiene una sospensione di particelle di polimero molto porose e adatte ad assorbire il plastificante per ottenere **PVC** flessibile.
- La polimerizzazione in sospensione del **VAC**, se condotta in modo che le particelle abbiano piccole dimensioni (1-15 m), dà luogo ad una sospensione stabile usata come adesivo. Anche le resine scambiatrici di ioni si preparano con questo metodo.

4) POLIMERIZZAZIONE IN EMULSIONE:

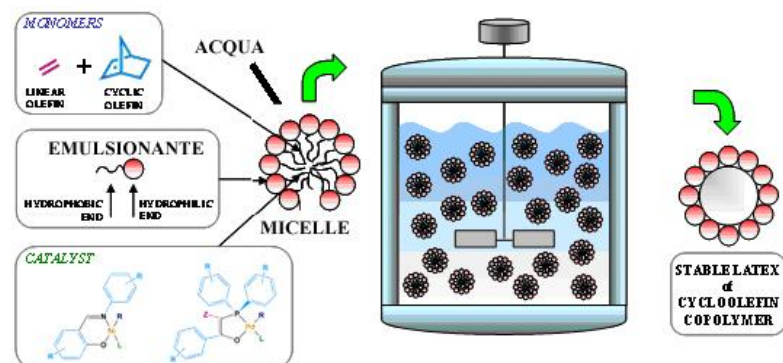
RICETTA = monomero + catalizzatore + liquido non solvente + tensioattivo;

consiste nella dispersione finissima ottenuta mescolando il monomero (non solubile in acqua) e il catalizzatore con **acqua** alla quale viene aggiunto un **emulsionante** (per esempio sapone, oli, alcoli, solfonati...).

Prof.A.Tonini

Si formano delle piccole unità o **micelle**, con le teste polari all'esterno e le code apolari all'interno. L'emulsionante ha lo scopo di aumentare la solubilità dei monomeri; il prodotto finale è un **lattice** stabile e non una sospensione filtrabile.

Vantaggi: viscosità ridotta, alta vel. polimerizzazione e grado di polimerizzazione (ΔP_n), molecole ad alti P.Molec., buona



sottrazione calore; per uso di polimero in **emulsione**.

Svantaggi: presenza del tensioattivo, quindi P non puro.

Applicazioni: per pitture adesivi plastificazione (gomme): il **lattice** al 60% che si forma può essere usato così, oppure deve essere separato il polimero per coagulazione e essiccamento; per PS, PVC, PVAC, **elastomeri** SB AS ABS PAN PB; gomme SBR si fanno con saponi sodici di acidi grassi. Alla fine si aggiunge un acido che porta in soluzione il sodio e precipita l'acido grasso sul coagulo. L'acido grasso è utile nelle successive fasi di vulcanizzazione.

5) – POLIMERIZZAZIONI ALTRI TIPI:

P. INTERFACCIALE: policondensazione a bassa T; 2 monomeri (molto reattivi tra loro) disciolti in 2 solventi immiscibili tra loro (acqua/solv.organico); → P. formato all'interfaccia dei 2 liquidi; applicazioni: poliammidi, policarbonati, poliuretani...

P. PER PRECIPITAZIONE: monomero + cat. + solvente: ↓ polimero; es. PP processo Spheripol; **P.a slurry** (sospensione: monomero + solvente+cat.: ↓ polimero) con cat.Ziegler Natta, per PP e HDPE;

P. IN FASE GAS A LETTO FLUIDO da monomeri gas: mon. gas + cat.: ↓ polimero fuso-solido; ottimo controllo T; es Pe PP,...

[INIZIO]

F) LAVORAZIONE DEI POLIMERI:

I polimeri vengono commercializzati in sospensione, in lastre, ma soprattutto sotto forma di granuli, pastiglie o polveri che vengono dette polveri da stampaggio.

ADDITIVI: ai polimeri sottoposti ai processi di lavorazione vengono aggiunti **additivi** che possono essere:

- a) **lubrificanti** (per evitare che il polimero aderisca ai macchinari):
- b) **cariche e rinforzanti**, cioè sostanze inerti (che abbassano il costo del prodotto e ne aumentano le caratteristiche): vetro, materiali silicei e fibre naturali polimeriche tecnologiche (fibre vetro, carbonio,...);
- c) **coloranti** (in grado di impartire al polimero il colore desiderato)
- d) **plastificanti** (migliore fluidità in lavorazione e finale, vedi PVC,...)
- e) **stabilizzanti antiossidanti:** in grado di aumentare la resistenza delle materie plastiche agli agenti atmosferici;
- f) **rigonfianti** (per i materiali espansi)

Il materiale, a questo punto, viene foggato negli oggetti desiderati in diversi modi a seconda del tipo di resina e del prodotto che si vuole ottenere.

LAVORAZIONI:

STAMPAGGIO PER COMPRESSIONE – pressione 3-800bar e T≈190°C -

Si effettua per le sostanze **termoindurenti**. Il polimero inizialmente in forma di polvere o pastiglie viene messo nella matrice e compresso; contemporaneamente si riscalda a 150 - 200 °C. La sostanza rammollendo assume la forma desiderata, quindi reticola e indurisce. Uso per P.compositi.

S.PER INIEZIONE – pressione 500-2000 bar e T=200°-300°C -

Si effettua per materiali sia **termoplastici** che termoindurenti. Il polimero viene iniettato con presse per iniezione termoplastica che fondono i granuli di materia plastica e la iniettano ad alta velocità e pressione negli stampi, dove il polimero, **raffreddandosi**, assume la forma desiderata.

Anche stampaggio ad iniezione con reazione, per monomeri che polimerizzano velocemente (P.uretani, epox, nylon...).

S. PER ESTRUSIONE

Si usa per produrre, **in continuo**, tubi, profolati, film, rivestimenti per conduttori. La sostanza rammollita viene spinta a pressione in un'apertura sagomata. Si utilizza per i materiali **termoplastici** e talvolta per quelli termoindurenti.

S. PER SOFFIAGGIO: utilizzato per produrre **corpi cavi** (come bottiglie, fustini, bombole): consiste nel dilatare una certa porzione di resina di forma cilindrica con un getto d'aria sotto pressione, fino a farla aderire alle pareti di uno stampo; la produzione di oggetti cilindrici è realizzata facendo precedere la fase di soffiatura da una fase di estrusione per la realizzazione del tubo di alimentazione alla soffiatura.

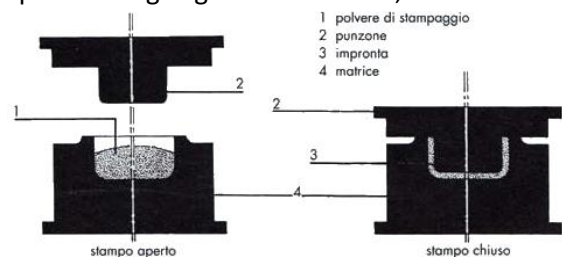
S.PER CALANDRATURA

Si usa sia per le resine termoplastiche che per le termoindurenti. La sostanza rammollita viene fatta passare attraverso cilindri riscaldati in modo da ottenere lastre o fogli.

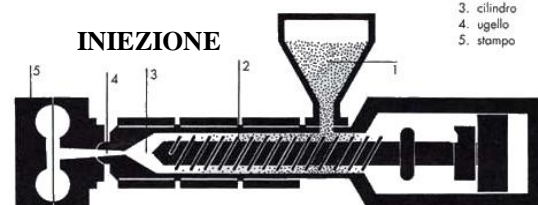
S. PER TERMOFORMATURA: si tratta dell'estrusione di film o di lastre che vengono fatte passare, a temperatura adeguata, in uno stampo nel quale

l'oggetto voluto (p.es.vassoio) viene forgiato con la pressione dell'aria compressa da sopra, o in depressione da sotto, con attrezzature di produzione molto economiche.

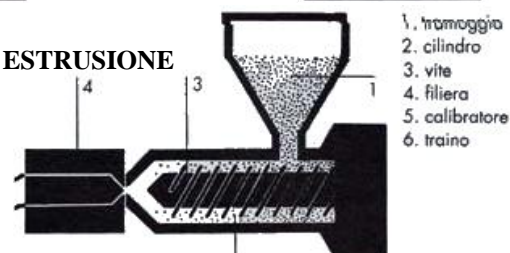
SPINNING: è un processo di **estrusione** che consente di ottenere filamenti, fili e fibre. Il polimero fluido viene forzato ad attraversare uno stampo, detto *spinnerette*, recante sulla superficie inferiore un numero molto elevato di fori di piccole dimensioni. Lo stampo può anche ruotare per fare intrecciare le fibre e produrre un filato. Per alcuni materiali come i nylon la fibra viene successivamente stirata per allineare le catene parallelamente all'asse della fibra, per aumentarne la resistenza.



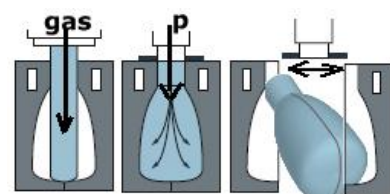
COMPRESSIONE



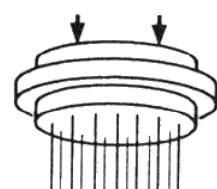
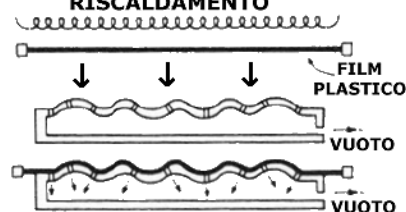
ESTRUSIONE



SOFFIAGGIO



RISCALDAMENTO



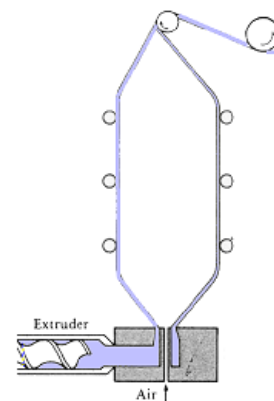
SCHIUMATURA MECCANICA → P.ESPANSI: il polimero viene portato allo stato di goccioline e miscelato con un agente schiumogeno (che ad alta T si decompone dando N_2 , CO_2 e altri gas) a dare un'emulsione. Si ha un **primo** processo di pre-espansione, ad opera di gas ad alta pressione o aria compressa, durante il quale le gocce aumentano fino a 50 volte di dimensioni.

A questo punto esse vengono iniettate in uno stampo dove coagulano a dare oggetti leggerissimi, con densità eccezionalmente basse (0.015 Mg m^{-3}). Questo metodo è usato per produrre imballaggi e isolanti.

ESTRUSIONE per la produzione di film: (Figura a lato). Il film viene estruso in forma di sacchetto e le sue due superfici sono separate con getti di aria compressa.

STAMPAGGIO ROTAZIONALE: stampo riscaldato fatto ruotare contemporaneamente lungo due assi ortogonali, generando una forza centrifuga che fa aderire perfettamente il polimero fuso allo stampo.

USO: per corpi cavi, anche grandi dimensioni;



→ VEDI ALTRI DOCUMENTI: - POLIETILENE - PP - NYLON - PVC - RICICLO POLIMERI - POLIMERI PARTE2 complementi

APPENDICI - APPROFONDIMENTI

[INIZIO]

A1 - MACROMOLECOLE

MASSA MOLARE - influenza le proprietà del polimero; 2 sistemi di calcolo;

➤ Sistema proporzionale a **numero** macromolecole, fortemente influenzata da molecole di piccole dimensioni:

$$M_n = \text{massa molare media numerica} = \frac{M_n}{n} = \frac{\text{massa campione}}{n^\circ \text{moli}} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i}$$

➤ Sistema proporzionale a **dimensioni** macromolecole, risente fortemente di presenza di molecole più grandi:

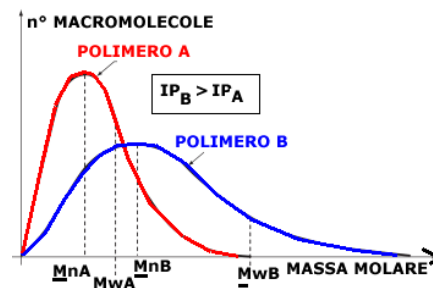
$$M_w = \text{massa molare media ponderale} = \frac{M_w}{\sum m_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

[con M_i : massa macromolecole; n_i : n° moli; x_i : fraz.molare della specie i -esima; m_i : masse; w_i : fraz.ponderale specie i -esima]; → $M_w > M_n$

GRADO DI POLIMERIZZAZIONE medio :

DP = M/m: relazione tra le masse molari del polimero e il grado di polimerizzazione; [m=massa molare unità ripetente]

INDICE DI POLIDISPERDIBILITA' IP = M_w / M_n ≥ 1: misura dell'uniformità di distribuzione delle massa molecolari in un determinato polimero; [distribuzione del grado di polimerizzazione in funzione della frazione di macromolecole che ha una data massa molare più abbondante]; M_n è in corrispondenza del massimo della curva [frazione più abbondante]; tanto più **IP** si avvicina a 1 tanto più il polimero ha una regolare distribuzione delle masse molari, ovvero le catene hanno statisticamente tutte la stessa lunghezza e quindi anche la stessa massa;



A2 - DIFFERENZE TRA MECCANISMI DI POLIMERIZZAZIONE:

Poliaddizione Ionica - Caratteristiche

Cationica:

Caratteristiche:

- Il portatore di catena è un carbocatione;
- I monomeri sono elettron-donatori;
- Come iniziatori di usano acidi di Brønsted (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, etc...);
- Si possono utilizzare anche acidi di Lewis a patto di ionizzarli;
- Si utilizzano solventi poco polari (idrocarburi clorurati) per stabilizzare la separazione di carica;
- L'aggiunta del monomero può essere solo di un tipo (testa-coda);
- La velocità di reazione è elevata;
- Nelle reazioni di arresto non c'è accoppiamento di catene (avendo la stessa carica si respingono);

Anionica:

Caratteristiche:

- Il portatore di catena è un anione;
- I monomeri sono elettron-attrattori;
- Catalizzatori sono basi forti (Na, Li, Metallo-alchili, metossidi etc...);
- Il portatore di catena è più stabile del cationico, si opera a temp. ambiente;
- In molti casi tra il portatore di catena e il controione si formano legami di coordinazione;
- L'orientamento può essere influenzato dalla presenza del controione (Anionica coordinata);
- I meccanismi di reazione variano a seconda del sistema;

A3 - ELASTOMERI:

Si definisce **elastomero o gomma** un polimero che, allungato, può raggiungere lunghezze molte volte superiori alla sua lunghezza originaria senza rompersi e che ritorna immediatamente alla sua lunghezza e forma originaria quando viene rilasciato. Anche in questo caso le molecole sono lunghe e sottili e si allineano quando il materiale viene stirato.

Al termine della sollecitazione, però, le catene molecolari non restano estese ma ritornano alla loro conformazione originale casuale favorita entropicamente.



Ciò avviene perché in questi composti le forze intermolecolari sono deboli: non sono presenti gruppi fortemente polari o adatti a formare legami ad idrogeno e le forze di van der Waals sono insufficienti a mantenere le catene allungate.

Un'altra caratteristica degli elastomeri è la presenza di legami trasversali tra le varie catene: essi devono essere in numero sufficiente a evitare lo scorrimento relativo delle molecole ma non così elevato da privare le catene della flessibilità necessaria alla rapida estensione con conseguente ritorno alla casualità.

La **gomma naturale** è un esempio dei requisiti strutturali di un elastomero: catene lunghe e flessibili, deboli forze intermolecolari, legami trasversali occasionali. Chimicamente la gomma è il cis-1,4-poliisoprene: non avendo sostituenti polari l'attrazione intermolecolare è limitata alle sole forze di van der Waals, che sono deboli dal momento che tutti i doppi legami sono in configurazione cis-.

Il **poliisoprene** si può raccogliere dalla linfa dell'albero della gomma, ma si può anche ottenere mediante la Polimerizzazione di Ziegler-Natta. E' un esempio di polimero naturale che si riesce a riprodurre in laboratorio.

In natura esiste anche lo stereoisomero trans-1,4-poliisoprene, che si trova nella **guttaperca**, materiale altamente cristallino e per nulla elastico.

La presenza dei doppi legami insaturi nelle catene permette la formazione di **LEGAMI TRASVERSALI** tramite un processo di **reticolazione dei polimeri (cross-linking) = rottura dei doppi legami e inserimento di atomi o gruppi di atomi che si dispongono a ponte tra due catene tramite formazione di legami covalenti che rendono la struttura stabile e rigida.**

Il processo di reticolazione più famoso è la **VULCANIZZAZIONE**, ideata da Goodyear nel 1839, che consiste nel riscaldamento dei polimeri con zolfo, con formazione di ponti di zolfo tra le varie catene.

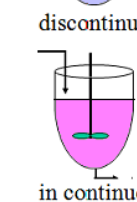
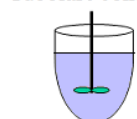
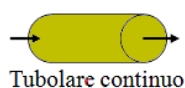
GOMME SILICONICHE

La sintesi delle gomme siliconiche, invece, impiega un differente meccanismo di reticolazione.

Le catene lineari sono caratterizzate dal susseguirsi di atomi di Si e di O.: ai primi sono legati gruppi metilici CH₃, ma non sono presenti doppi legami insaturi. Alle catene si aggiunge allora una certa percentuale di **perossido**, che rimuove un atomo di H da due gruppi metilici di due catene, portando alla formazione di un legame covalente C-C intermolecolare.

Le gomme siliconiche reticolate così ottenute mostrano elevata resistenza alle alte temperature, fino a circa 315°C.

REATTORISTICA:



Per assicurare la qualità del prodotto i reattori devono assicurare: Efficace controllo della temperatura di reazione; adeguata agitazione del sistema reagente (l'agitazione facilita sia la diffusione e l'incontro dei reagenti che lo scambio termico); sicurezza nelle operazioni

- TIPOLOGIE DI REATTORI IDEALI:

Discontinuo (tipo autoclave): tempi di residenza costanti, grandi dimensioni, difficoltà di rimozione del calore e dei sottoprodotti;

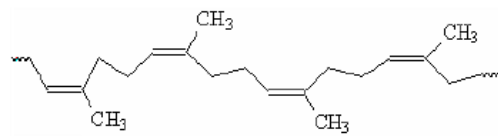
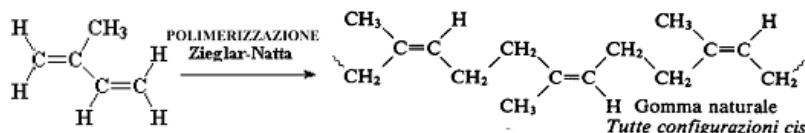
CSTR Continuo : tempi di residenza costanti e brevi;

PFR Tubolare : cattivo controllo del tempo di residenza; per sistemi a bassa viscosità;

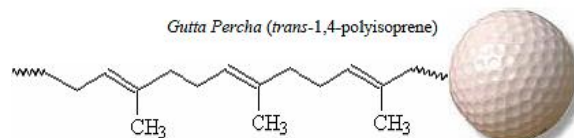
- SISTEMI DI SMALTIMENTO DEL CALORE:

Amplia superficie di scambio: Serpentine interni non usati per problemi di

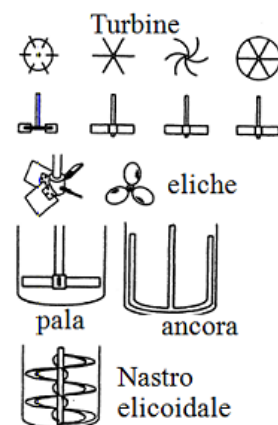
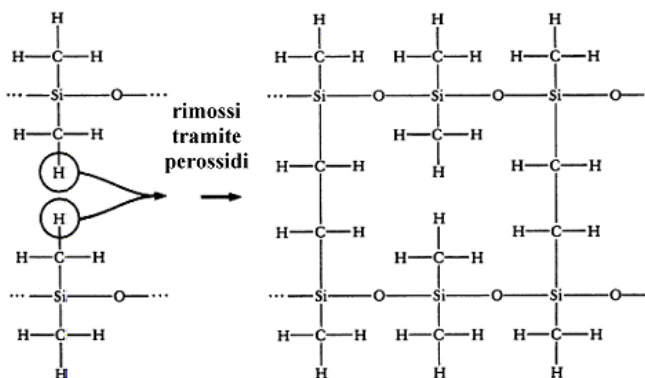
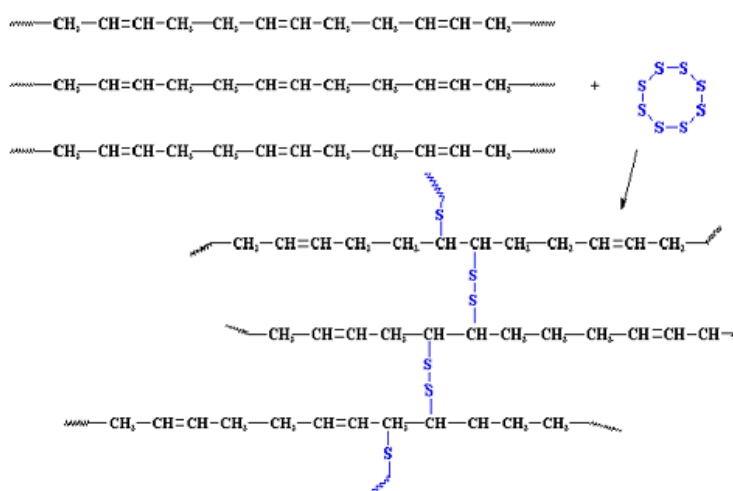
accumulo polimero e presenza di zone morte; per sistemi non troppo viscosi (emulsione) si fa ricircolare la dispersione ad uno scambiatore esterno.



Natural Rubber (cis-1,4-polyisoprene)



Gutta Percha (trans-1,4-polyisoprene)



- **Uso di reattori tubolari - PFR:** elevata superficie di scambio ma basso grado di mescolamento; uso di reattori a flusso pulsato radialmente o con mescolatori statici
- **Uso di condensatori a riflusso:** evaporazione del monomero o del solvente in testa al reattore, i vapori vengono poi riflussati
- **Raffreddamento mediante alimentazione:** per sistemi continui e semicontinui. L'alimentazione è più fredda

Il deposito di polimero (isolante termico) sulle pareti del reattore è dannoso per il controllo della temperatura e deve essere evitato il più possibile (Sostanze antisporco).

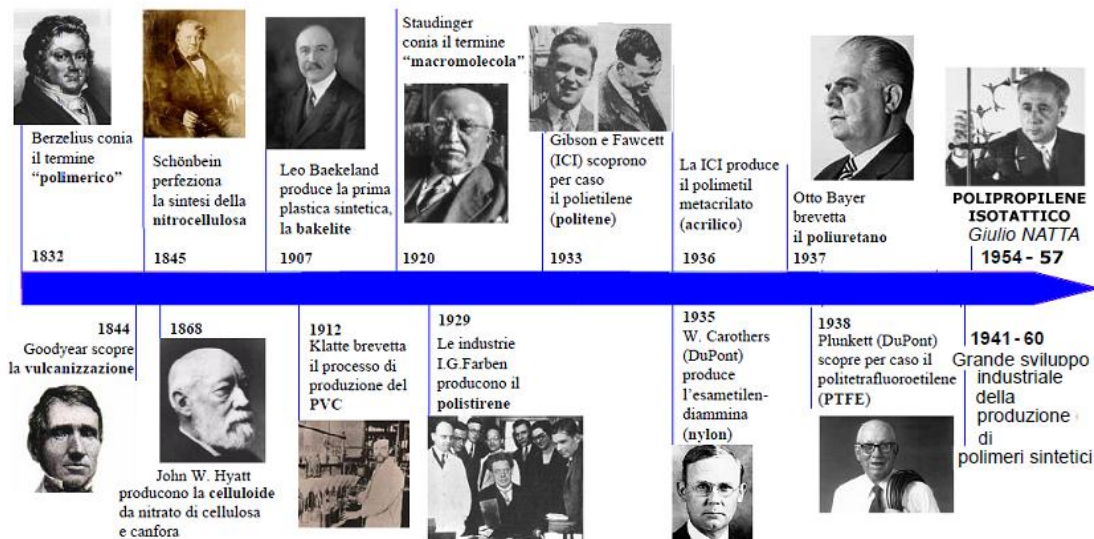
- **SISTEMI DI MISCELAZIONE:** Mantengono omogenee le condizioni del sistema in reazione; Controllano le dimensioni delle particelle nei sistemi eterogenei; Miscelano rapidamente i reagenti introdotti; Favoriscono lo scambio termico Sfavoriscono la formazione di depositi sulle pareti.

- **CONTROLLI:** I parametri di processo sono in genere facilmente determinabili in linea (temperatura, pressione, livello dei reagenti nel reattore); la conversione delle proprietà molecolari dei prodotti è più difficile da determinare in linea;

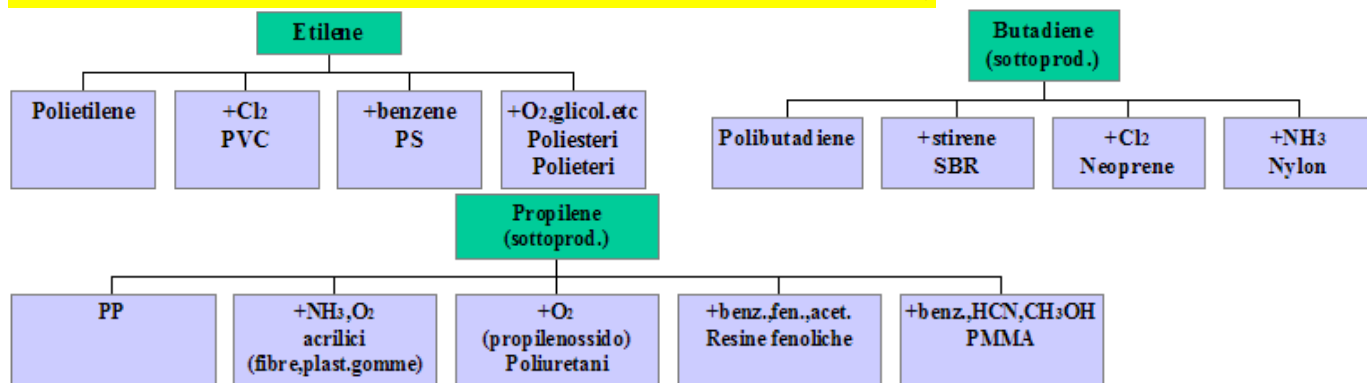
- Conversione: con densimetri, viscosimetri, misuratori di indice di rifrazione, calorimetria

- peso molecolare: GPC, Diffusione luce (non in linea) osmometri (in linea) e mediante modellizzazione

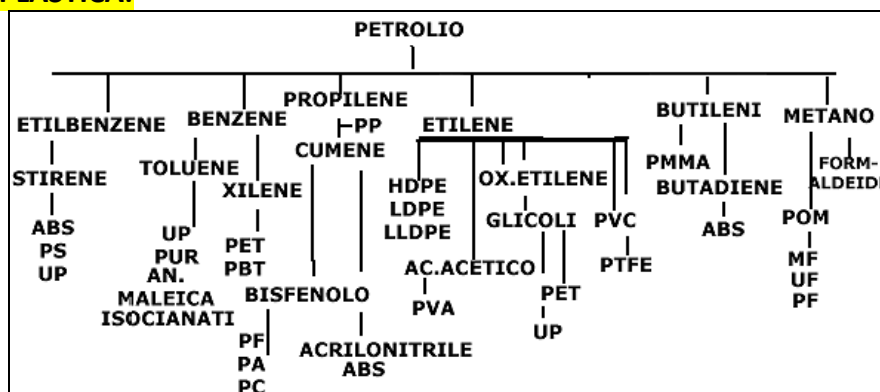
STORIA:



PETROLCHIMICA: LINEE DI PRODUZIONE DEI POLIMERI e MATERIALE BASE: ↓



ALBERO DELLA PLASTICA:



CARATTERISTICHE DI ALCUNI MATERIALI PLASTICI:

Sigla	Denominazione chimica	Nome commerciale	Peso specifico (Kg/dm ³)	Struttura molecolare	Essiccamento (°C)		Temperatura di stampaggio (°C)				Temperatura dello stampo (°C)	Ritiro (%)	Produttori
					> 70	< 80	250	240	230	220			
ABS	Acrilonitrile butadiene stirene	ABS		amorfa	> 70	< 80	250	240	230	220	40/75		Mitsubishi, Kumho Co.
EVA	Etilene vinil acetato												
PE/HD	Polietilene ad alta densità												
PE/LD	Polietilene a bassa densità	Riblene, Ipethene, Okitene, Hipten, Alcudia	0,915-0,938	Semi cristallina	NO	NO	160	170	180	170	20/40	1,5-2,2	Polimeri Europa, Carmel Olefins, Dioki, Repsol YPF
PE/LLD	Polietilene a bassa densità lineare	Flexirene											Polimeri Europa
PLA	Acido polilattico	PLA			> 45	< 55	170	180	175	160	25/30		Color Polymer
PMMA	Polimetilmetacrilato	Plexiglas, perspex, Lucite, Oroglas, Vitroflex, Limacryl e Resartglass Altuglas			> 70	< 80	250	240	230	220	20/25		Plexiglas
POM	Poliossimetilene	Jupital, Hostaform, Latan			> 70	< 80	180	200	185	170	40/80		Mitsubishi
PP	Polipropilene, Omopolimero, Copolimero, Random	Moplen, Capilene, Axtroplen	0,902	Semi cristallina	NO	NO	190	210	220	220	20/50	1,5-2,2	Basell, Carmel Olefins, Arcoplex Trading
PS	Polistirolo cristallo, Polistirolo antiurto	Edistir N2380, Edistir SR550			NO	NO	230	240	230	220	20/40		Polimeri Europa
PVC	Polivinilcloruro						>160	180	180	<200	20/50		
SAN	Stirene Acrilonitrile	Kostil			> 70	< 80	250	240	230	220	40/60		Polimeri Europa
SBC	Stirene-Butadiene Copolimero	Styrolux			NO	NO	230	240	230	220	20/30		BASF

[INIZIO]