

Alcuni concetti di base sui polimeri

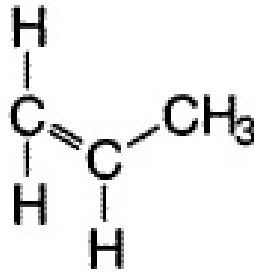
Scopo dell'unità didattica:

introdurre i concetti fondamentali sui polimeri, applicabili ai polimeri di sintesi e a quelli naturali. Tipi diversi di polimerizzazione, concetto del peso molecolare, proprietà dei polimeri. Che forma hanno i polimeri e da cosa questa dipende?

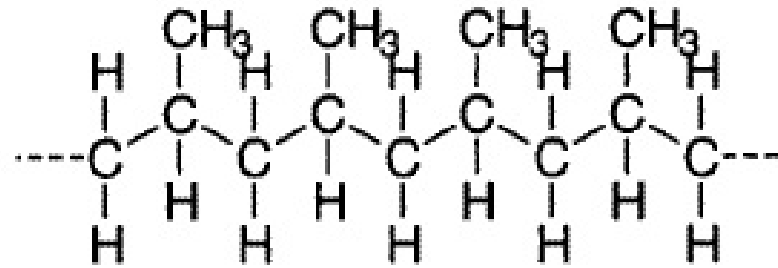


Autovalutazione: sai cosa sono i polimeri polivinilici? Come funziona la polimerizzazione a catena e come varia il peso molecolare medio durante il suo corso? E la polimerizzazione a stadi? Cosa è la *persistence length*? Quanto è grande una catena polimerica? Da cosa dipende la sua dimensione? Cosa è una soluzione semi-diluita di polimero?

Monomero e polimero

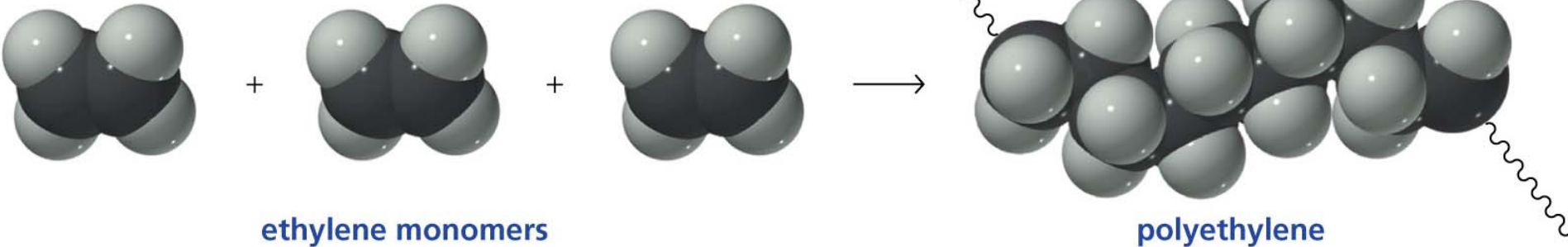
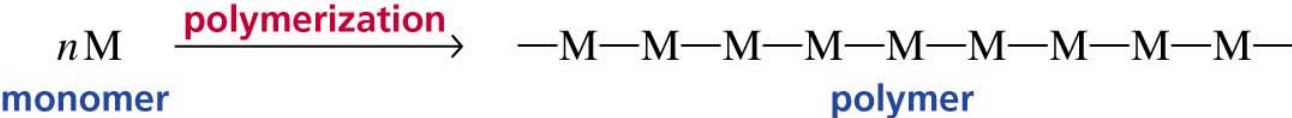


Propilene



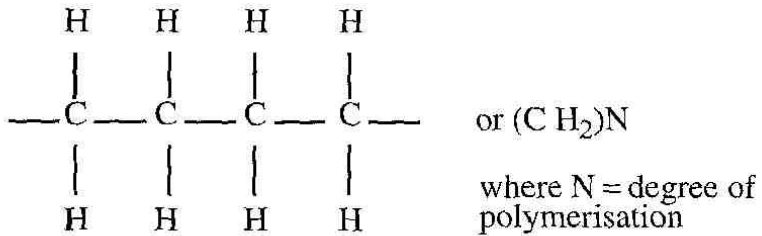
Polipropilene

Un polimero è una macromolecola ottenuta legando tra loro come unità ripetitive molecole piccole dette monomeri

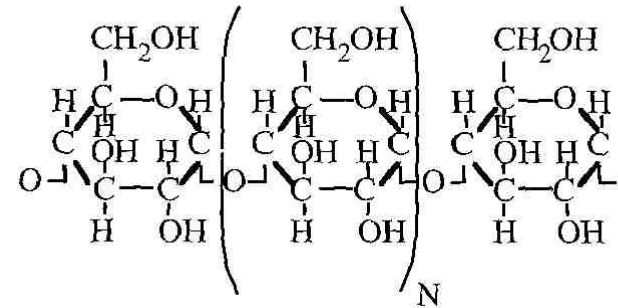


Esempi di diversi polmeri

Polyethylene

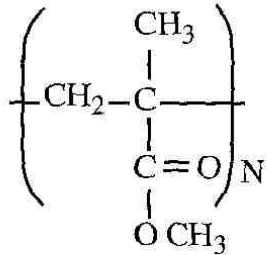


Amylose



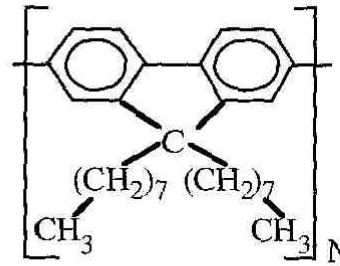
Starch

Polymethyl methacrylate

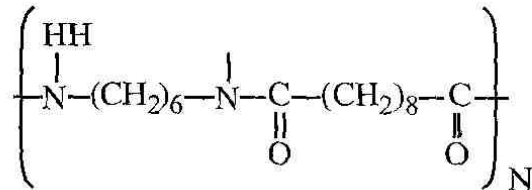


PMMA or Perspex (ICI trade name)

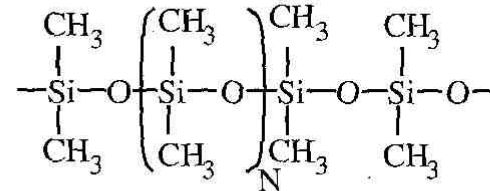
Poly(di-octyl fluorene)



Nylon 6-10



Polydimethyl siloxane



PDMS or silicone oil

Peso molecolare e dispersione

I polimeri sintetici sono caratterizzati da una distribuzione di pesi molecolari:

media numerica :
$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

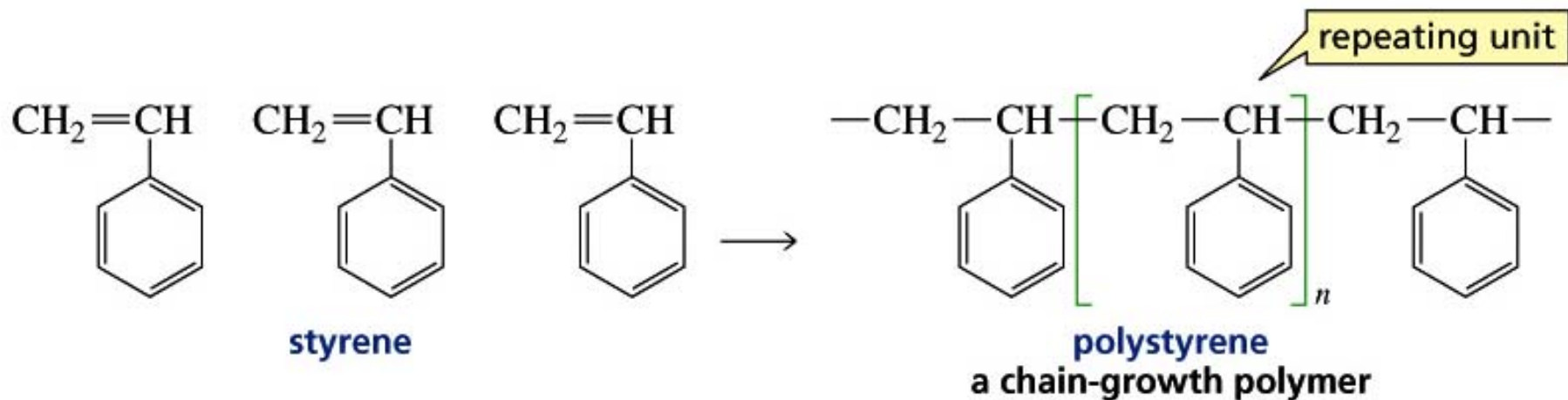
media ponderale:
$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i M_i}{\sum n_i M_i}$$

(n_i e w_i sono il numero e la frazione ponderale, rispettivamente, delle molecole con massa molare M_i)

l'indice di polidispersità è M_w / M_n

Diversi modi di ottenere polimeri sintetici: cinetica delle reazioni di sintesi

I **polimeri di addizione** sono ottenuti da reazioni a catena



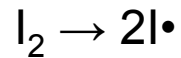
Sono polimeri nei quali la formula molecolare dell'unità di ripetizione è identica a quella del monomero.

Tipo di reazione: poliaddizione

Tipo di cinetica: a catena

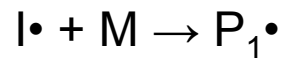
CONFIGURAZIONE
TESTA-CODA (ma altre
possibili)

Nel processo di attivazione viene creato un radicale libero partendo da un iniziatore. L'iniziatore è una molecola in grado di decomporsi tramite la rottura omolitica di un legame, con la relativa formazione del radicale, secondo una reazione del tipo:

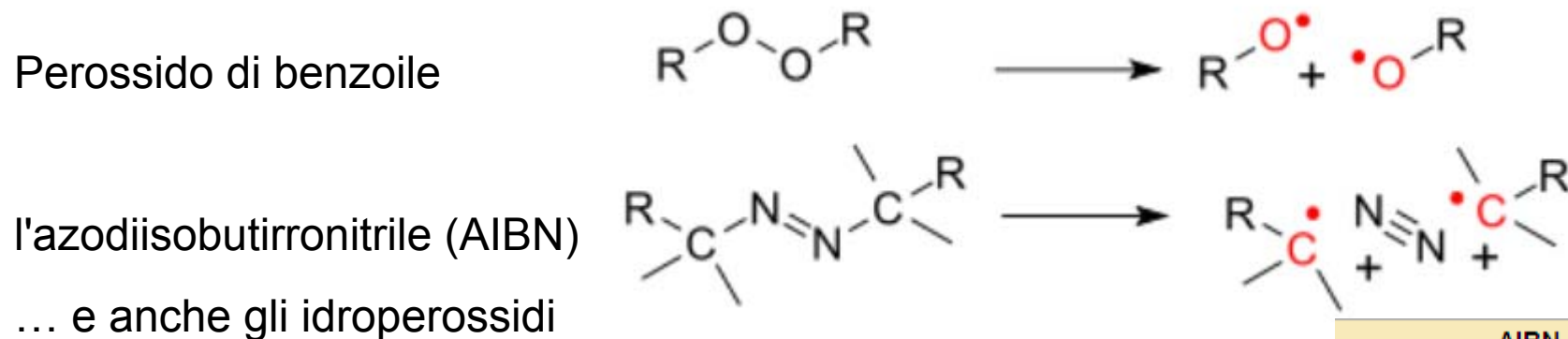


In cui con I_2 si indica l'iniziatore e con $I\cdot$ si indica il radicale.

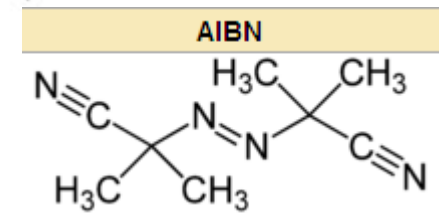
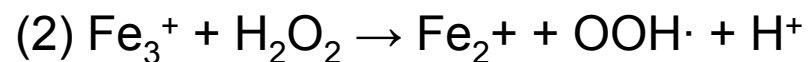
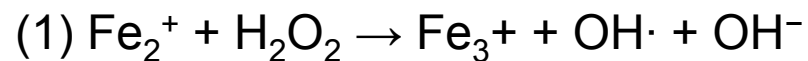
Il radicale ($I\cdot$) presenta una notevole reattività, per cui può unirsi ad un monomero (M) portando alla formazione di un radicale primario ($P_1\cdot$):



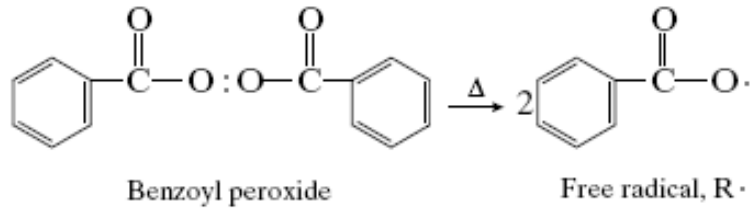
Iniziatori radicalici solubili nei solventi organici



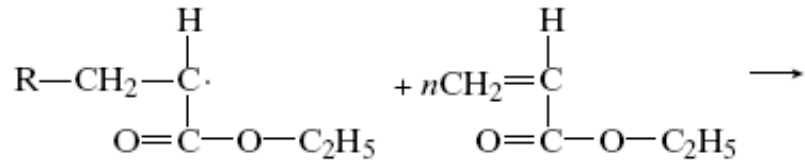
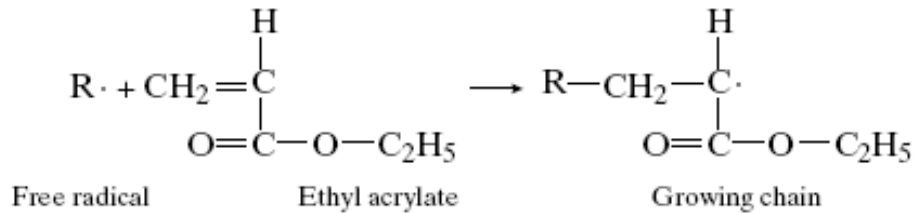
In ambiente acquoso si può utilizzare la Reazione di Fenton:



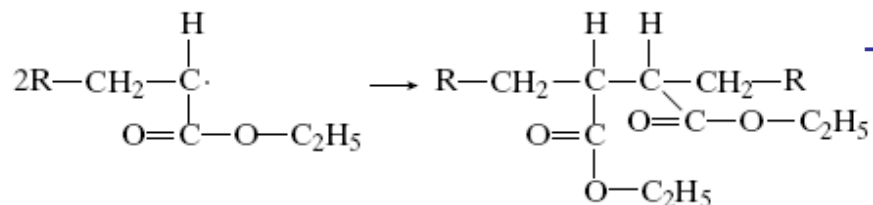
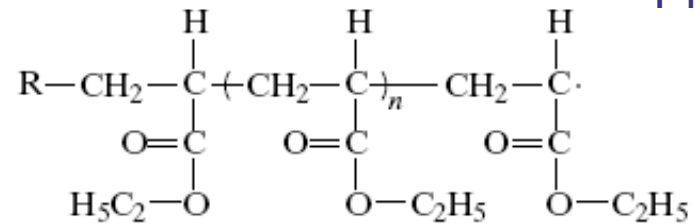
Esempio di reazione di polimerizzazione a catena



Inizio



Propagazione



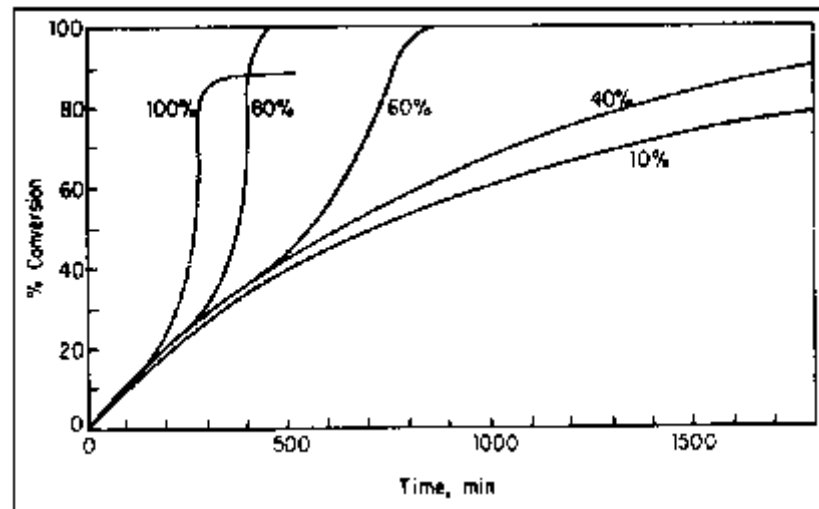
Terminazione

Table 28.1 Some Important Chain-Growth Polymers and Their Uses

Monomer	Repeating unit	Polymer name	Uses
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	polyethylene	film, toys, bottles, plastic bags
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	poly(vinyl chloride)	“squeeze” bottles, pipe, siding, flooring
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	polypropylene	molded caps, margarine tubs, indoor/outdoor carpeting, upholstery
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$	polystyrene	packaging, toys, clear cups, egg cartons, hot drink cups
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	poly(tetrafluoroethylene) Teflon [®]	nonsticking surfaces, liners, cable insulation
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$	poly(acrylonitrile) Orlon [®] , Acrilan [®]	rugs, blankets, yarn, apparel, simulated fur
$\text{CH}_2=\underset{\text{COCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{COCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	poly(methyl methacrylate) Plexiglas [®] , Lucite [®]	lighting fixtures, signs, solar panels, skylights
$\text{CH}_2=\underset{\text{OCCH}_3}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OCCH}_3}{\text{CH}}-$	poly(vinyl acetate)	latex paints, adhesives

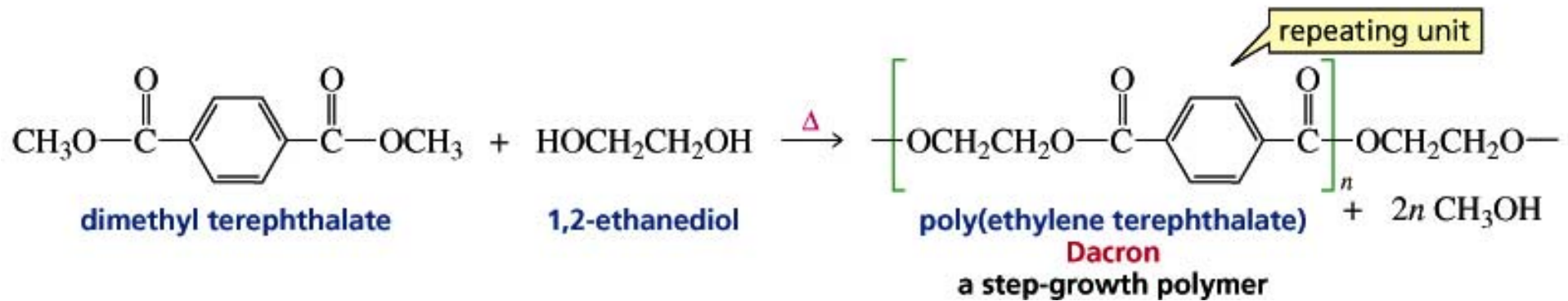
La reazione procede velocemente, a causa della grande reattività dei radicali, ma regolarmente, specie se condotta in soluzione diluita. In soluzioni concentrate o in massa, dopo un certo grado di conversione, si può realizzare una autoaccelerazione, o *effetto gel*.

Autoaccelerazione della polimerizzazione a catena per soluzioni concentrate



Sono le condizioni mutate di reazione che consentono alla reazione di accelerare: temperatura aumentata ma soprattutto riduzione delle reazioni di terminazione di catena. La reazione può anche 'sfuggire'

I polimeri di condensazione sono ottenuti combinando le molecole due a due e rimuovendo una molecola piccola

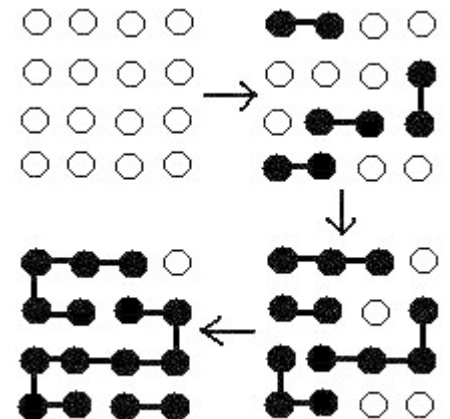


Sono polimeri nei quali la formula molecolare dell'unità di ripetizione contiene un numero di atomi minore del monomero.

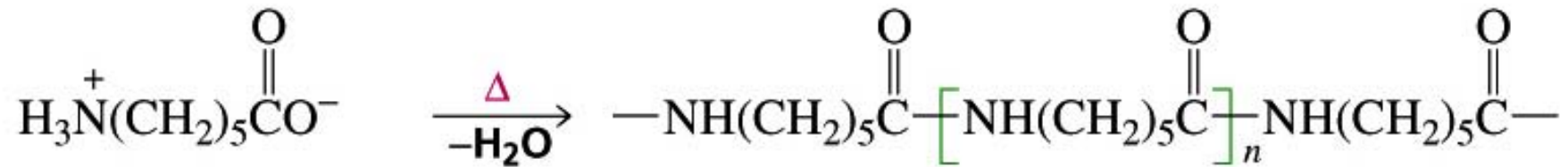
Tipo di reazione: policondensazione

Tipo di cinetica: a stadi

A differenza delle reazioni di polimerizzazione a catena, nelle polimerizzazioni a stadi, la reazione chimica di polimerizzazione è completa ad ogni stadio di accrescimento della catena.



Il Nylon 6 è un esempio di un polimero ottenuto per condensazione di un monomero con due gruppi funzionali diversi

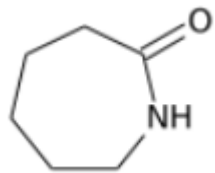
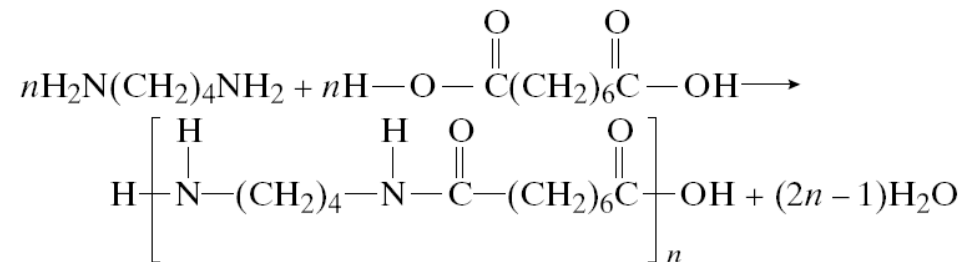


6-aminohexanoic acid

nylon 6
a polyamide

Sfruttando la stessa reattività, si può fare il nylon anche usando due diversi reagenti

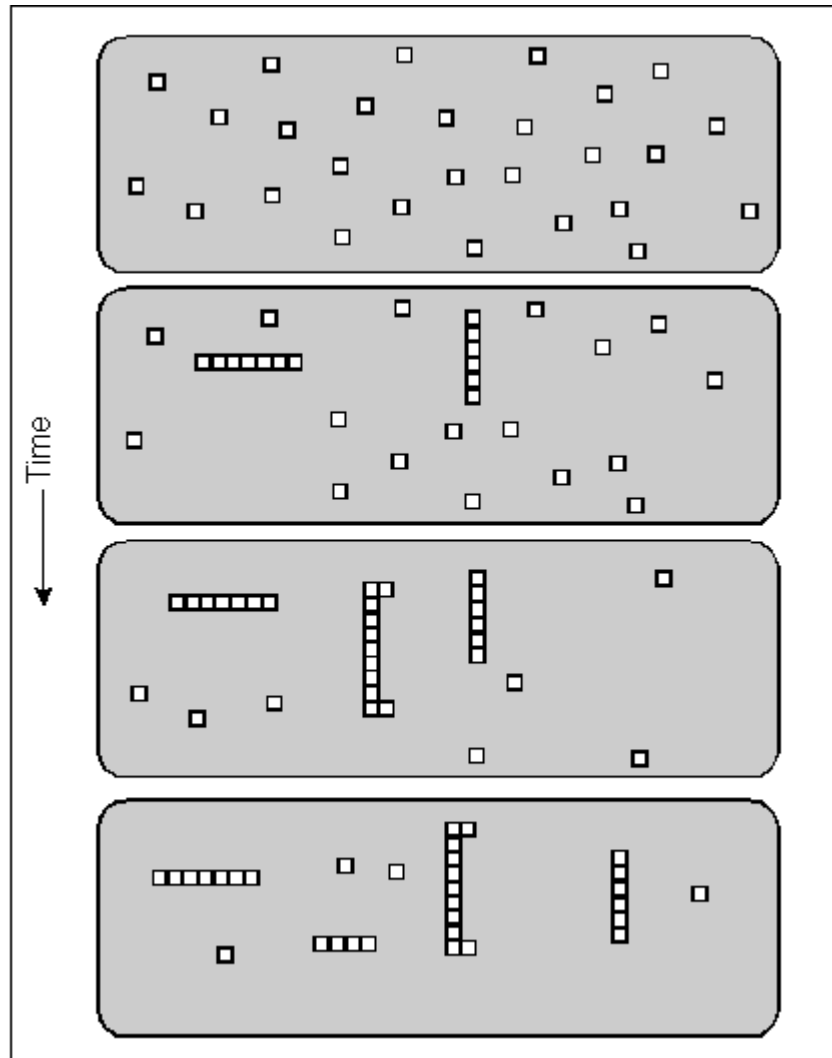
Nylon 4 8



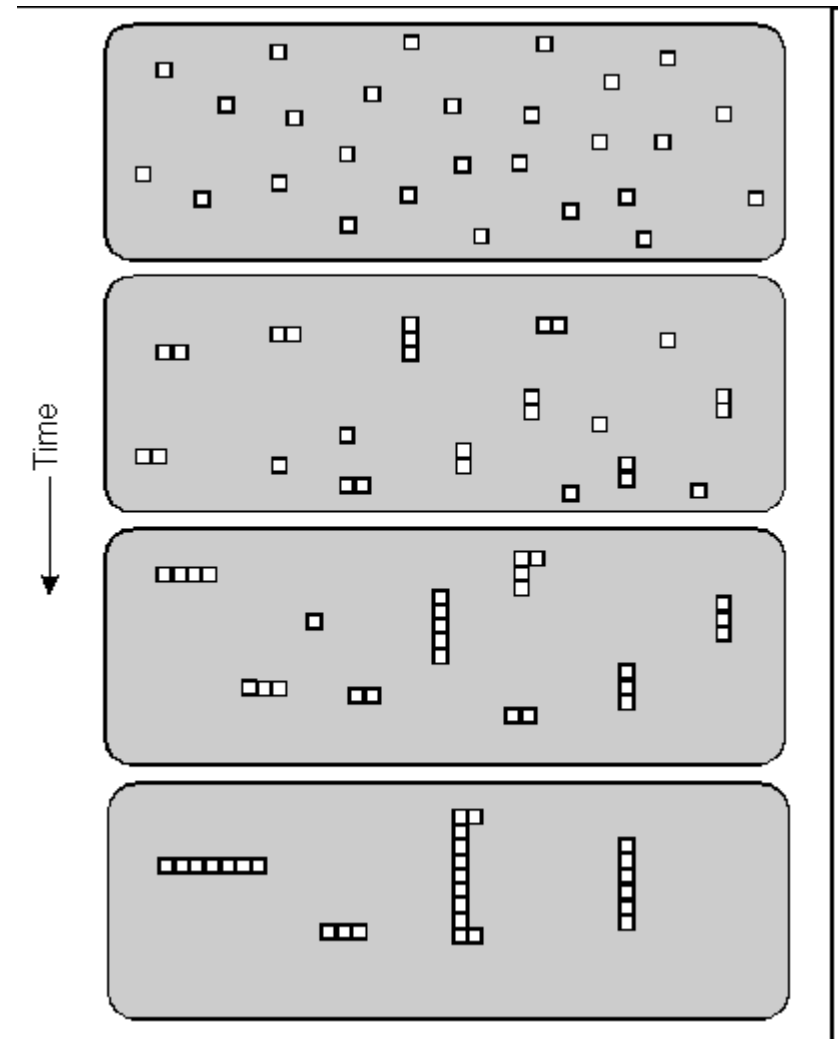
caprolattame

Molto diffuso il Nylon 6 6, fatto con esametildiammina e acido adipico.

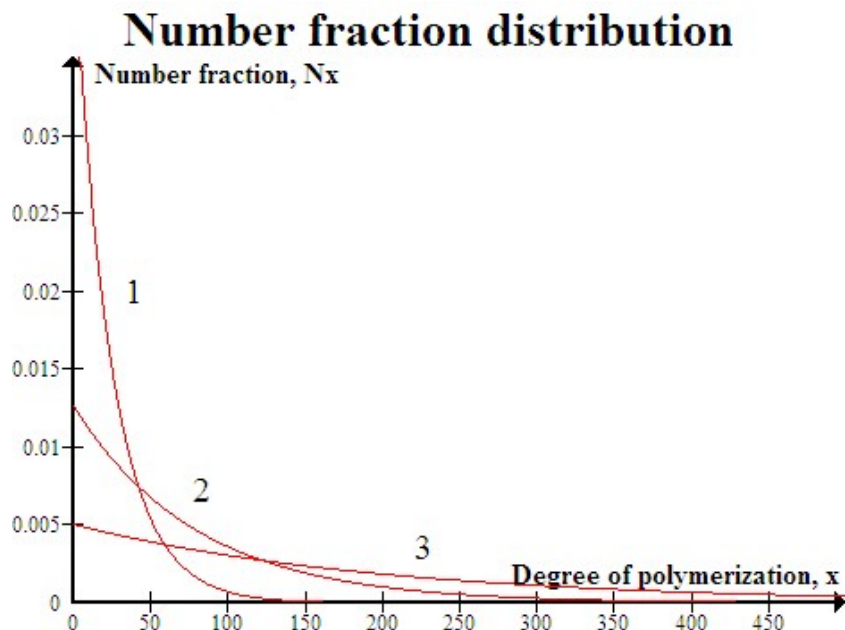
Polimerizzazione a catena



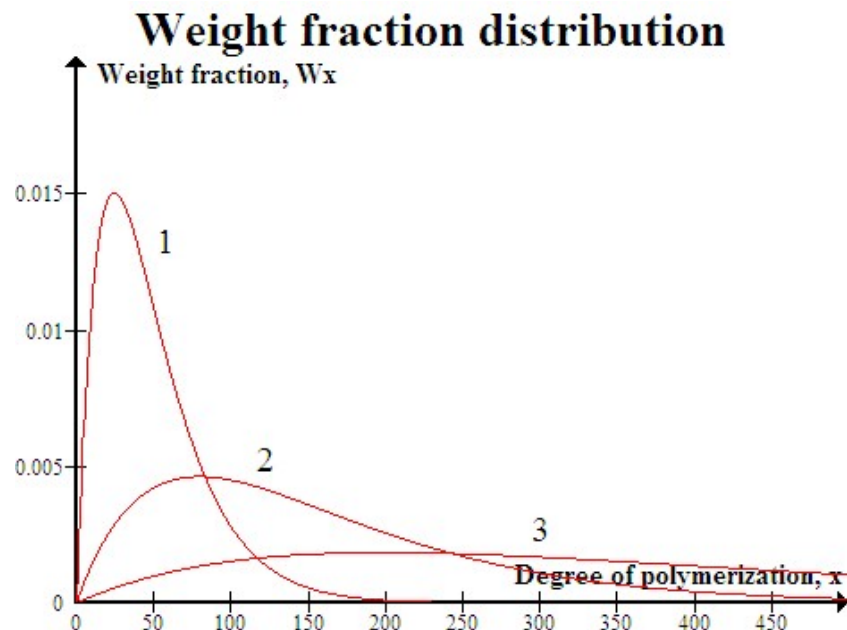
polimerizzazione a stadi



La crescita del peso molecolare con la conversione nella polimerizzazione a stadi

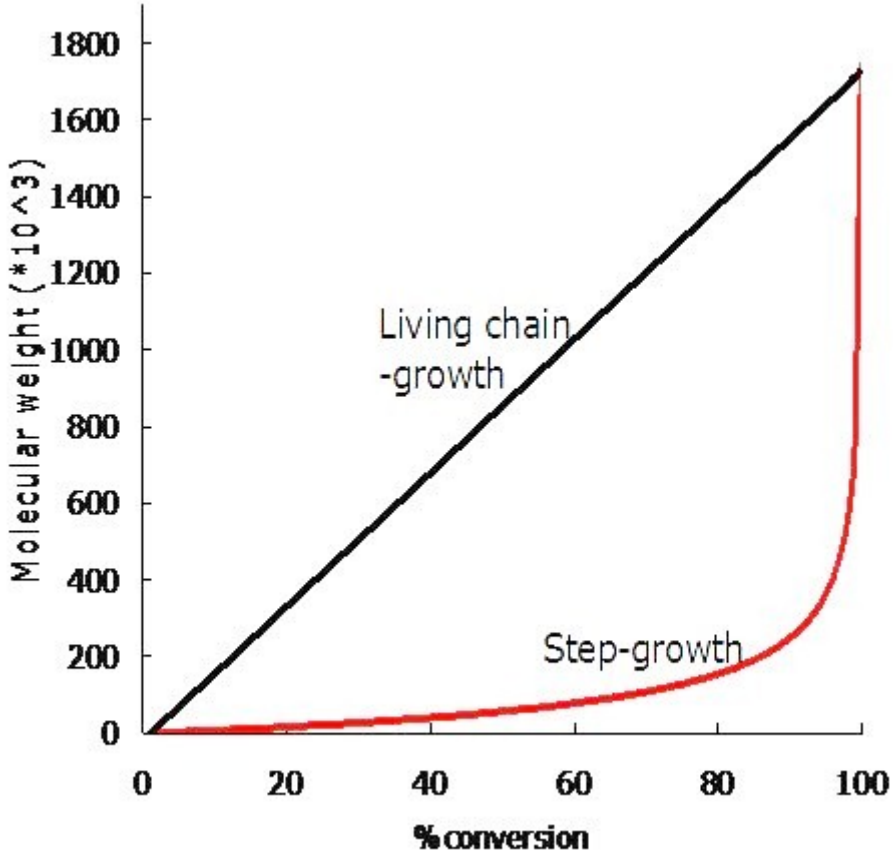


Distribuzione della frazione numerica per una polimerizzazione lineare. Traccia 1, conversione $p=0.9600$; traccia 2, $p=0.9875$; traccia 3, $p=0.9950$



Distribuzione della frazione in peso per una polimerizzazione lineare. Traccia 1, $p=0.9600$; traccia 2, $p=0.9875$; traccia 3, $p=0.9950$.

Crescita del peso molecolare con il grado di conversione



Polimerizzazione a stadi

Crescita in tutta la matrice

Scomparsa rapida del monomero molto presto durante la reazione

Stesso meccanismo di reazione durante tutta la crescita

Il peso molecolare medio aumenta lentamente alle basse conversioni e alte conversioni sono necessarie per avere grandi lunghezze di catena.

Le catene restano attive (nessuna terminazione)

Non serve iniziatore

Polimerizzazione a catena

Crescita grazie all'aggiunta di monomero solo al terminale della catena

Resta monomero anche ai tempi di reazione lunghi

Diversi meccanismi operano nei diversi stadi di reazione (es: inizio, propagazione, terminazione)

Il peso molecolare della catena aumenta rapidamente nelle prime fasi della reazione e resta approssimativamente la stessa durante la polimerizzazione

Le catene non sono attive dopo la terminazione

Serve un iniziatore

Quando ci sono diverse unità ripetitive si parla di copolimero

Table 28.6 Some Examples of Copolymers and Their Uses

Monomer	Copolymer name	Uses
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ <p>vinyl chloride vinylidene chloride</p>	Saran	film for wrapping food
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ <p>styrene acrylonitrile</p>	SAN	dishwasher-safe objects, vacuum cleaner parts
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>acrylonitrile 1,3-butadiene styrene</p>	ABS	bumpers, crash helmets, telephones, luggage
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>isobutylene isoprene</p>	butyl rubber	inner tubes, balls, inflatable sporting goods

Quattro tipi generali

Un copolimero alternato

ABABABABABABABABABABABABA

Un copolimero a blocchi

AAAAABBBBBAAAAABBBBBAAA

Un copolimero casuale

AABABABBABAABBABABBAAB

Un copolimero aggraffato

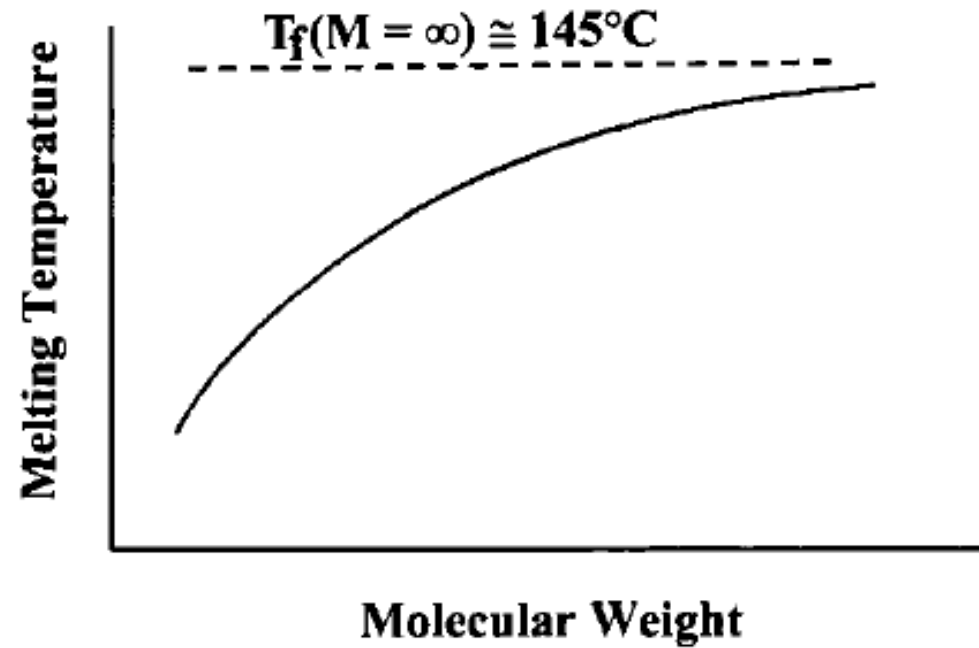
AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

B
B
B
B
B
B

B
B
B
B
B
B

B
B
B
B
B
B

Le proprietà di un polimero dipendono dalla lunghezza delle catene e dalle loro interazioni, oltre che dalla loro natura chimica



Temperatura di fusione di una catena idrocarburica satura (alcano) in funzione del peso molecolare

La differenza tra la paraffina ed il polietilene è che ...

Paraffina (cera) e polietilene

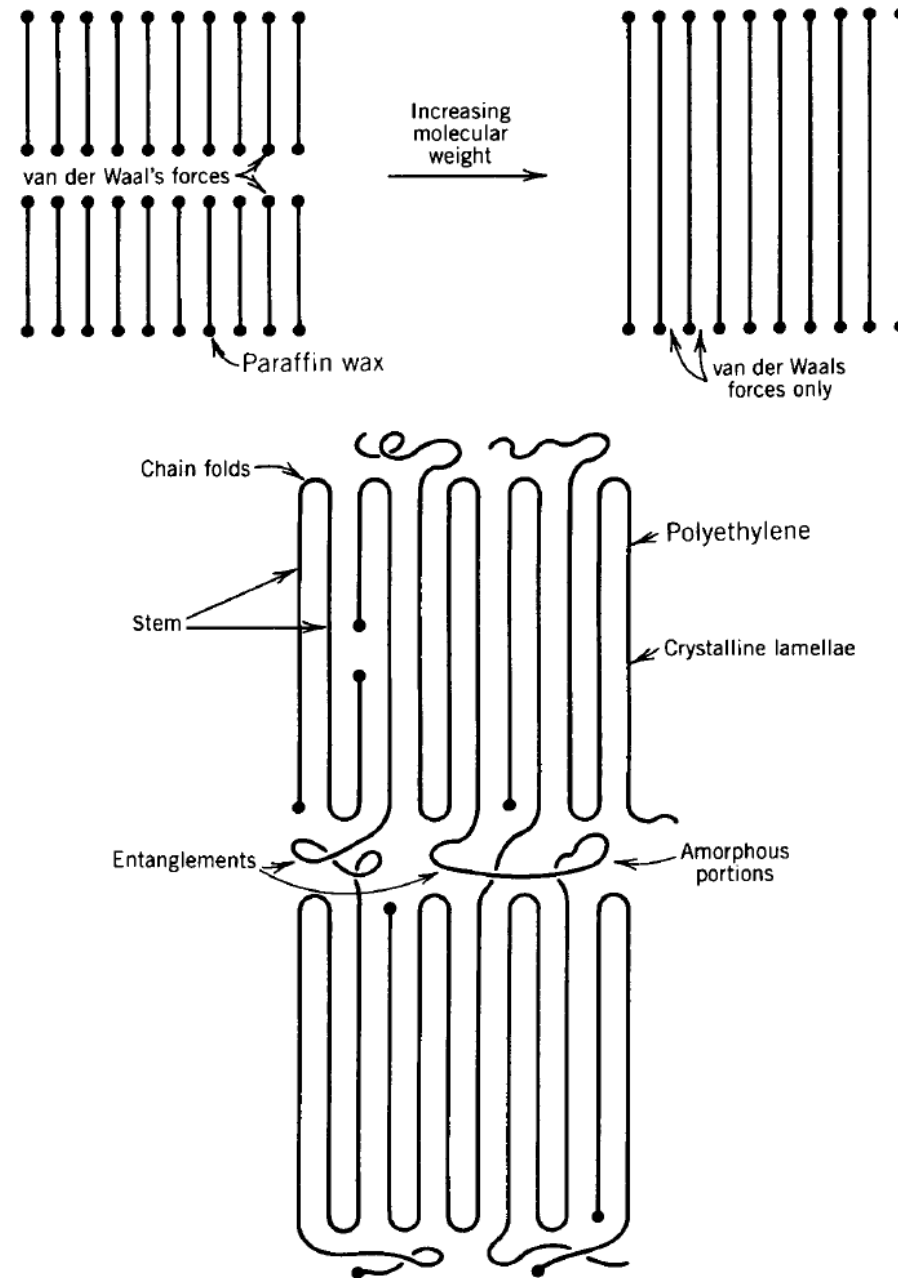


Figure 1.2 Comparison of wax and polyethylene structure and morphology.

Le proprietà di un polimero dipendono dal peso molecolare ... e da altri fattori

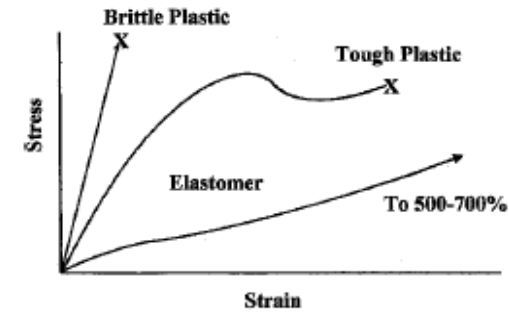
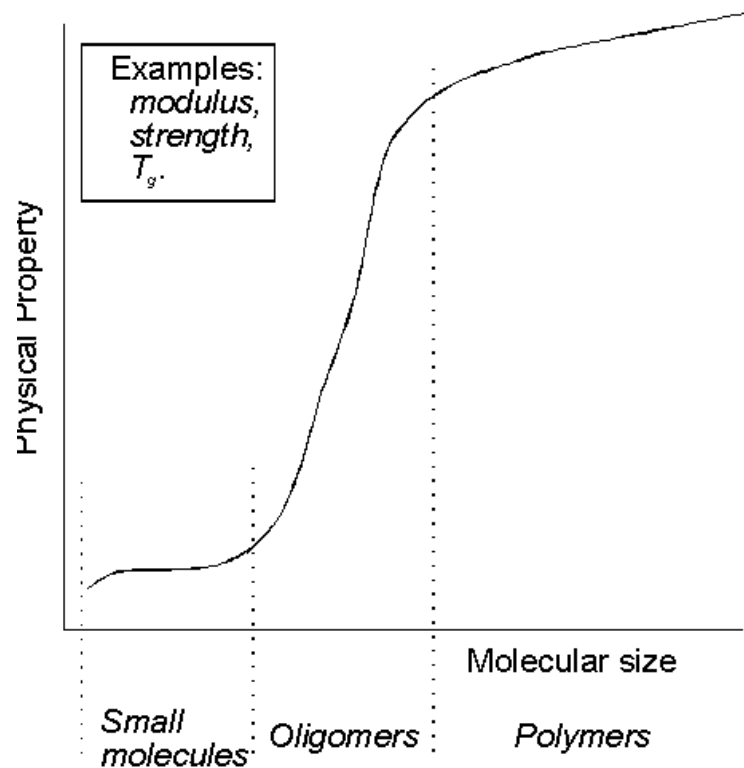


Figure 1.3 Entanglement of polymer chains. (a) Low molecular weight, no entanglement. (b) High molecular weight, chains are entangled. The transition between the two is often at about 600 backbone chain atoms.

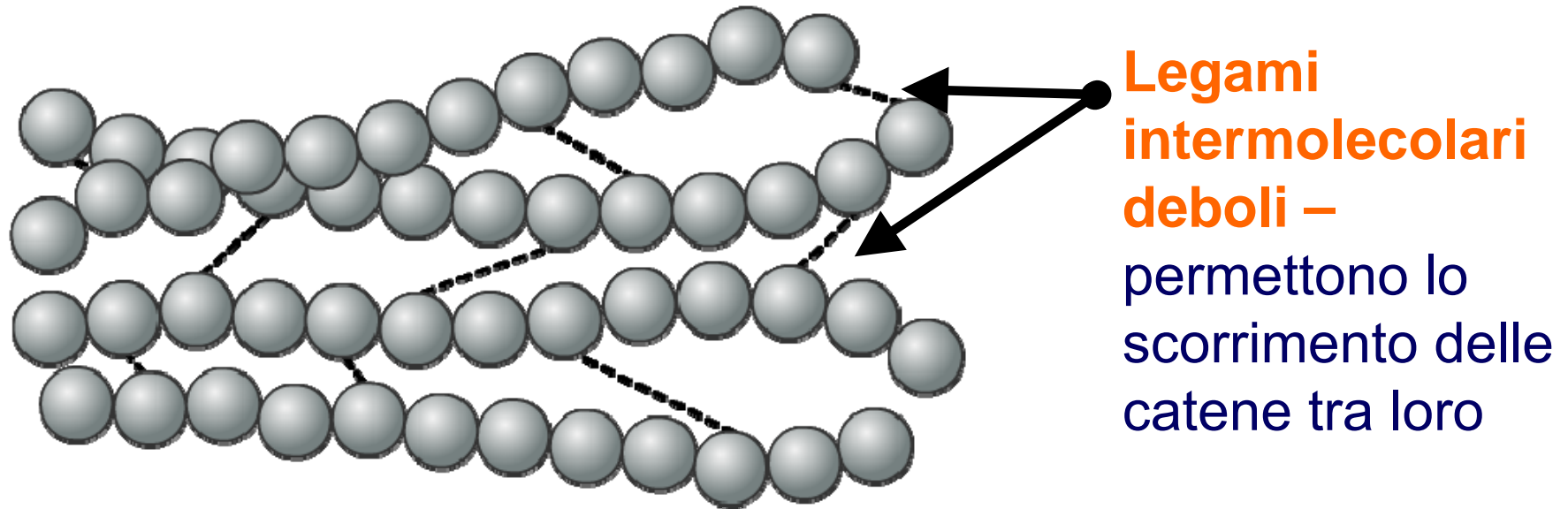
Table 1.2 Typical polymer viscoelastic behavior at room temperature (7a)

Region	Polymer	Application
Glassy	Poly(methyl methacrylate)	Plastic
Glass transition	Poly(vinyl acetate)	Latex paint
Rubbery plateau	<i>Cross</i> -poly(butadiene- <i>stat</i> -styrene)	Rubber bands
Rubbery flow	Chicle ^a	Chewing gum
Viscous flow	Poly(dimethylsiloxane)	Lubricant

^aFrom the latex of *Achras sapota*, a mixture of *cis*- and *trans*-polyisoprene plus polysaccharides.

Polimeri termoplastici

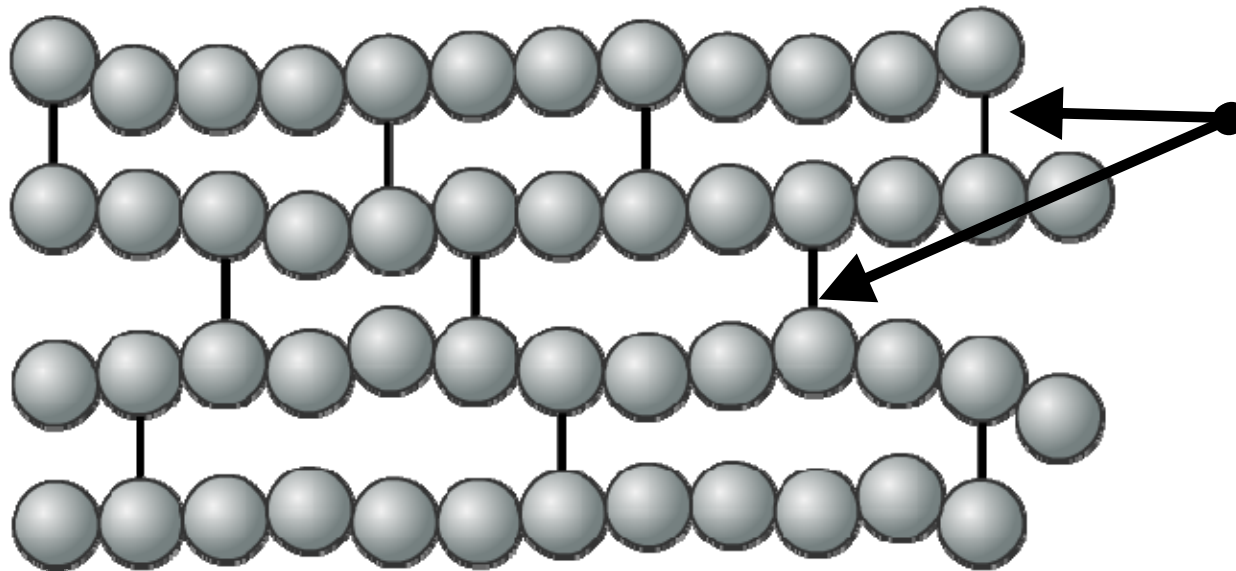
Ad alta temperatura le interazioni deboli tra le catene hanno un'energia di stabilizzazione inferiore a kT .



I materiali plastici fatti di questi polimeri si possono stirare e hanno un punto di fusione basso: sono detti materiali termoplastici.

I materiali termoindurenti

Qui le catene non possono scorrere le une sulle altre.



Reticolazioni:
legami
intermolecolari
forti—
tengono le
catene insieme

Questi materiali plastici non possono essere stirati, sono rigidi ed hanno un alto punto di fusione (spesso decompongono prima di fondere). Sono dette resine termoindurenti.

reticolazione

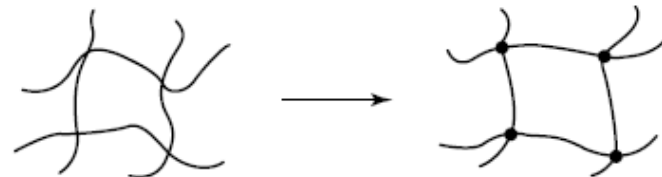





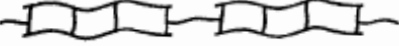

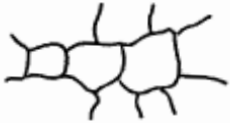


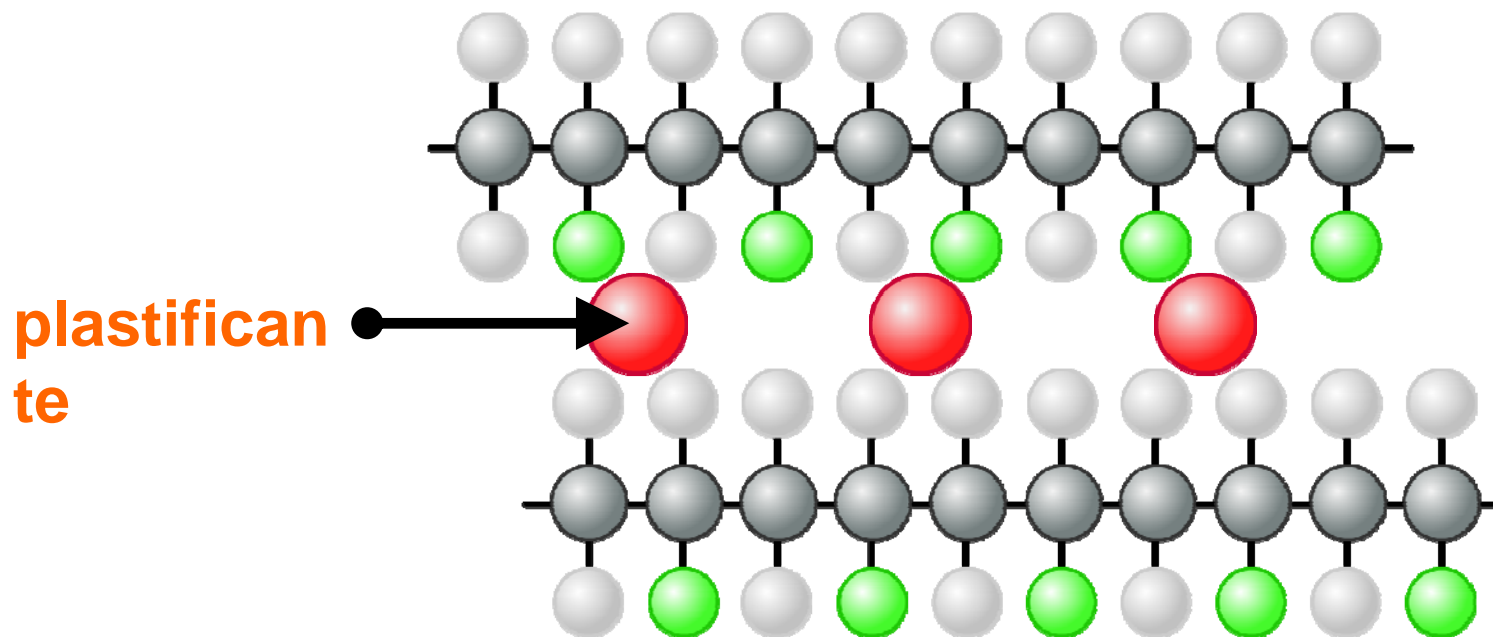


TABLE 2.21 Types of Polymer Chain Structures

Type	Sketch	Example
Linear		Poly(vinyl chloride) Polystyrene
Branched short chain		Low-density polyethylene
Long chain branching		Low-density polyethylene
Comb		Polyacrolein
Ladder		Poly(imidazole pyrrolones)
Semiladder		
Star (trimer)		
Network		Phenol-formaldehyde resins
Interpenetrating polymer network (IPN)		Two cross-linked polymers not bonded to each other
Semi-interpenetrating polymer network		Cross-linked epoxy with vinyl polymer

Ungere le catene?

Aggiungere plastificanti aumenta il moto relativo delle catene. Sono prodotti a peso molecolare basso o intermedio



Il polimero sarà più flessibile.

Lo stesso si può ottenere con catene laterali voluminose e non reattive che peggiorano l'impaccamento delle catene

Forze intermolecolari

Le forze attrattive tra le catene dei polimeri giocano un ruolo chiave per determinare le proprietà dei polimeri stessi.

Tali forze tra catene sono in questi casi amplificati ben oltre le attrazioni normalmente trovate nelle molecole convenzionali (non polimeriche).

Le catene lunghe sono spesso amorfe (orientate in modo casale). Pensate agli spaghetti cotti – tirare fuori uno spaghetti è tanto più difficile quanto questo è più lungo ed ingarbugliato. Queste forze risultano in una resistenza allo stiramento e in un punto di fusione alto.

Le forze intermolecolari sono spesso determinate soprattutto dai dipoli nelle unità monomeriche. Polimeri che contengono unità ammidiche possono formare legami idrogeno tra catene adiacenti: l'idrogeno positivo nel gruppo N-H di una catena è attratto fortemente dall'ossigeno dei gruppi C=O di un'altra. Questi legami risultano, ad esempio, nella grande resistenza alla trazione del kevlar. I poliesteri hanno interazioni di dipolo tra gli ossigeni dei C=O e gli idrogeni dei legami C-H. **L'interazione dipolo-dipolo** non è forte come **il legame idrogeno**, per cui il punto di fusione e la resistenza dei poliesteri è inferiore a quella del kevlar, ma i poliesteri sono più flessibili.

L'etene non ha un momento di dipolo permanente. Le forze attrattive tra le catene di politene insorgono dai deboli legami di **van der Waals**. All'avvicinarsi di due catene (in un sistema concentrato, ad esempio), le nuvole elettroniche di una catena, respinte da quelle della molecola vicina, subisce uno spostamento che rende una faccia della catena parzialmente carica positivamente mentre l'altra carica negativamente. Questo effetto crea un piccolo dipolo che è sufficiente per attrarre un'altra catena polimerica. Essendo le forze di van der Waals deboli, il politene fonde a bassa temperatura.

Un plastificante abbassa la temperatura di transizione vetrosa

Un solido cristallino ha un alto grado di ordine a lungo raggio.

Ci sono liquidi che raffreddandosi molto in fretta non hanno la possibilità di organizzarsi in maniera così ordinata da essere cristallini e l'ordine è solo locale.

Questi sono i vetri, fundamentalmente liquidi estremamente viscosi. Possono esserci motivi molecolari per l'inefficiente formazione di cristalli (lente transizioni conformazionali che non permettono di formare stati ordinati), ma il motivo più comune, specie nei polimeri è l'aumento di viscosità durante il raffreddamento.

Succede che superata la temperatura di fusione T_f (ideale) i moti relativi delle catene arrivano ad un punto in cui si bloccano: T_g .

Alcuni valori di temperatura di transizione vetrosa

Materiale	T_g (°C)
Polietilene (LDPE)	-125 (è citata anche -30)
Polipropilene (atattico)	-20
Acetato di polivinile (PVAc)	28
Polietilene tereftalato (PET)	79
Alcool polivinilico (PVA)	85
Cloruro di polivinile (PVC)	81
Polistirene	95
Polipropilene (isotattico)	0
Polimetilmetacrilato (atattico)	105
Policarbonato	150
Tellurite	279
Fluoroalluminato	400
Silice	1175

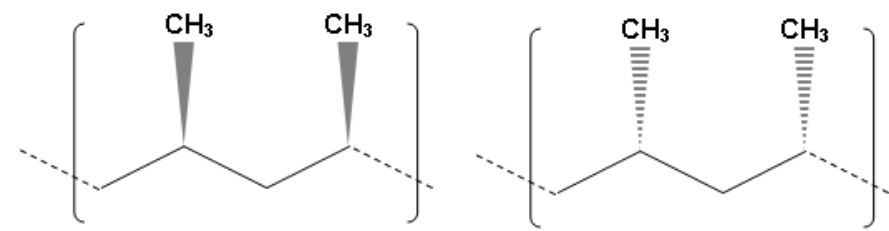
A seconda della temperatura, un polimero amorfo lineare può trovarsi in 3 diversi stati fisici: **vetroso**, **gommoso** e **viscofluido**.



Quando si stira una fibra ...

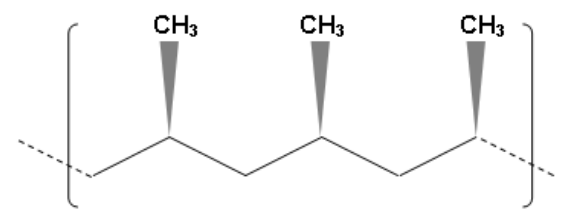
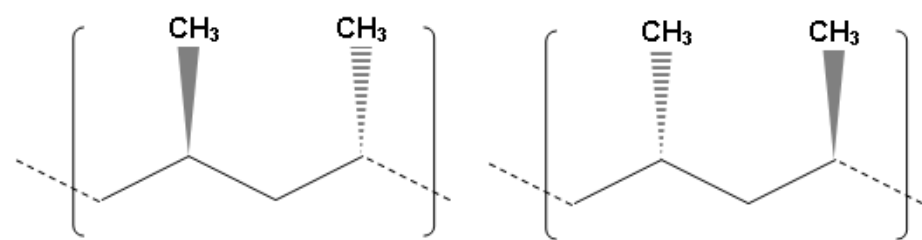
Tatticità dei polimeri: ne determina in una certa misura le proprietà (grado di cristallinità)

Meso

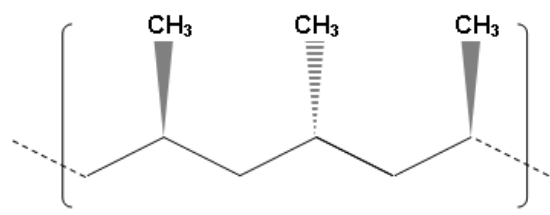


Diadi di gruppi chirali

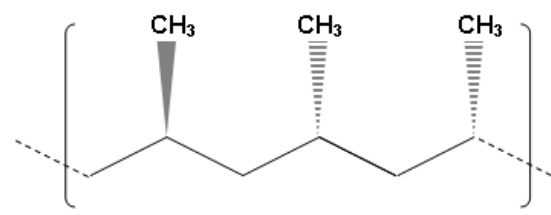
Raceme



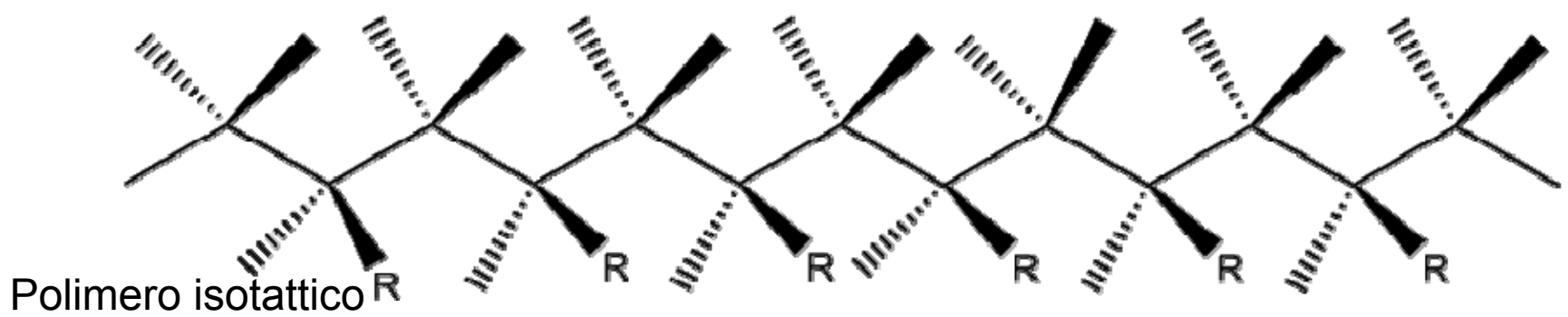
Triadi isotattiche



sindiotattiche



atattiche



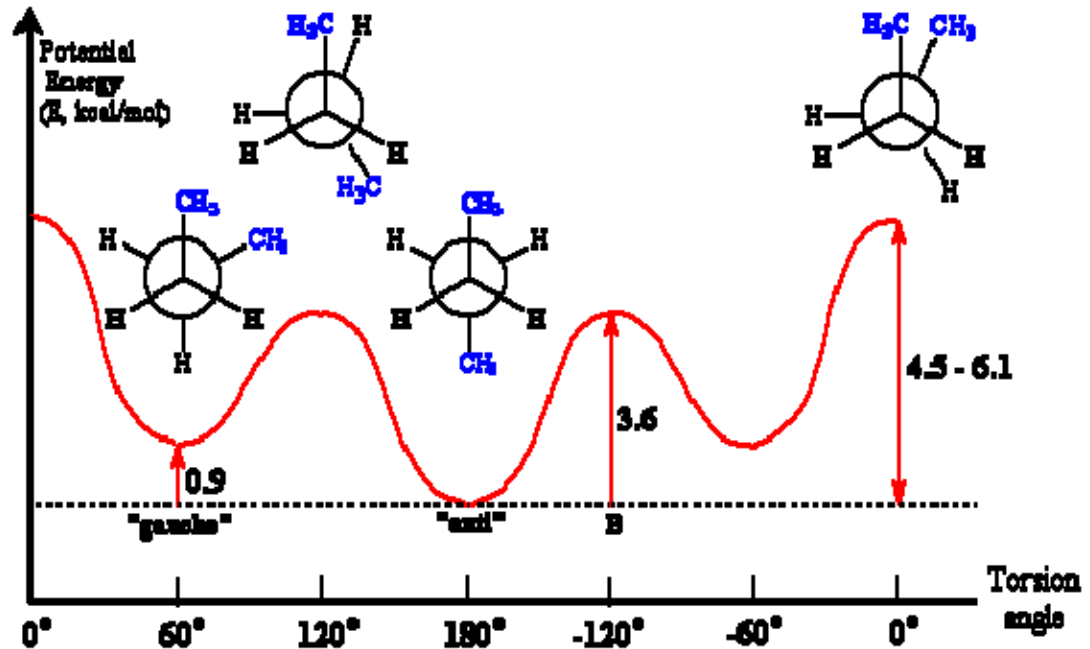
Polimero isotattico

Isomeri rotazionali

Proiezioni di Newman del legame C-C al centro del butano.

La rotazione intorno al legame σ non è né completamente libera né completamente impedita.

Una catena polimerica con 10000 carboni ha 3^{9997} conformazioni.



Potential energy of butane as a function of the torsion angle.

‘La barriera energetica tra le conformazioni gauche e trans è circa 2.5 kJ/mol

$$RT \sim 8.31 \cdot 300 \text{ J/mol} \sim 2.5 \text{ kJ/mol}$$

Cammino stocastico (random walk) – un **modello** di catena

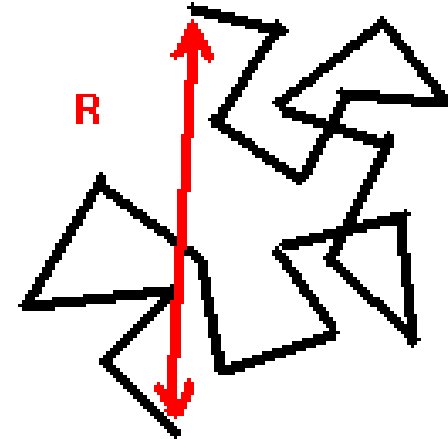
Ci sono vantaggi e svantaggi nell'uso di un modello fisico ...

Per un modello di catena polimerica;

- Si considerano segmenti casuali di lunghezza uguale, l , definiti dai legami chimici

Complicazioni:

- Effetti di volume escluso
- Impedimenti sterici



Il vettore coda-coda \mathbf{R} descrive un gomitolo fatto di \mathbf{N} vettori \mathbf{l} .

Il moto browniano: una particella si muove con **traiettoria casuale** (*random walk*) in seguito agli urti con le molecole del solvente.

Film da un'osservazione del moto di singole *nanoparticelle* in soluzione acquosa. Ottenuto con un microscopio ottico ed una illuminazione tipo 'campo scuro' con un laser.

Random walk ...

$$\bar{\mathbf{R}} = \sum_{i=1}^N \bar{l}_i \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{R} \text{ è la somma di tutti gli } N \text{ vettori } \mathbf{l}_i. \text{ La media di tutti gli} \\ \text{stati conformazionali è } \langle \mathbf{R} \rangle = 0 \end{array} \right.$$

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = \left\langle \sum \sum \bar{l}_i \cdot \bar{l}_j \right\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{La più semplice media diversa da zero è la} \\ \text{distanza quadratica media } \langle R^2 \rangle \end{array} \right.$$

$$\langle \bar{R}^2 \rangle = Nl^2 + 2l^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \cos \theta_{ij} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{(Una matrice di prodotti scalari in} \\ \text{cui la diagona rappresenta } i=j \text{ gli} \\ \text{elementi fuori diagonale } i \neq j) \end{array} \right.$$

Per una *freely jointed chain* la media dei termini incrociati è zero e troviamo la relazione del cammino stocastico: $\langle R^2 \rangle = Nl^2$

La radice della distanza quadratica media tra le code:

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l$$

Soluzione diluita di polimero e gel

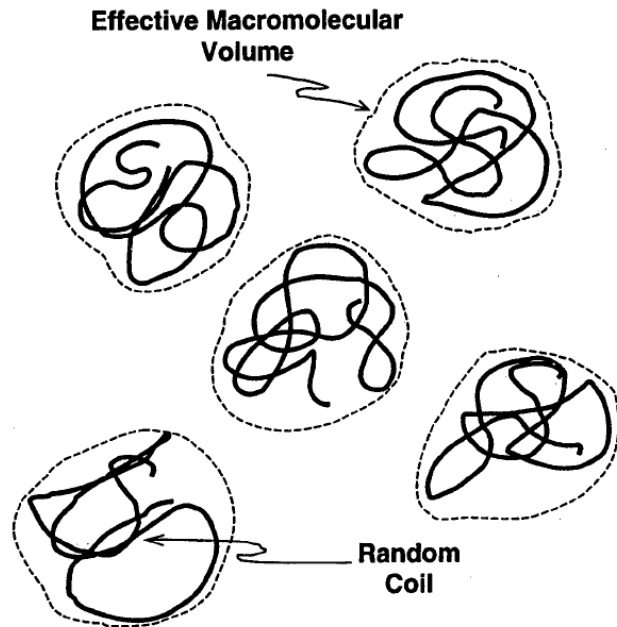


Figure 3.3 Sketch of a very dilute polymer solution.

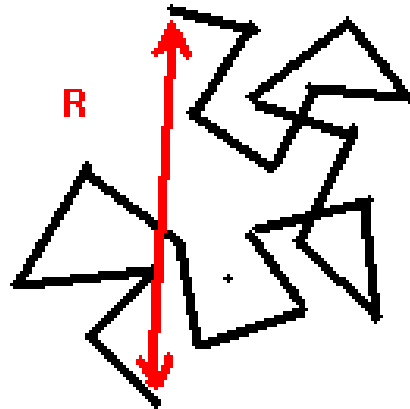


In una soluzione semi-diluita, le catene polimeriche sono ancora poco concentrate, ma si interpenetrano ($N_{\text{catena}} \times V_{\text{catena}} > V_{\text{soluzione}}$)

Un esempio delle dimensioni:

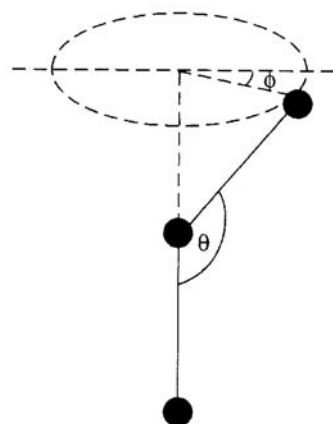
Una catena polimerica ideale con 10^6 unità ripetitive (non è strano), ognuna lunga 6 \AA avrà:

- una distanza quadratica media tra le code R di 600 nm
- una lunghezza di catena di $600 \text{ }\mu\text{m}$



La distanza quadratica media delle code $\langle R^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l$

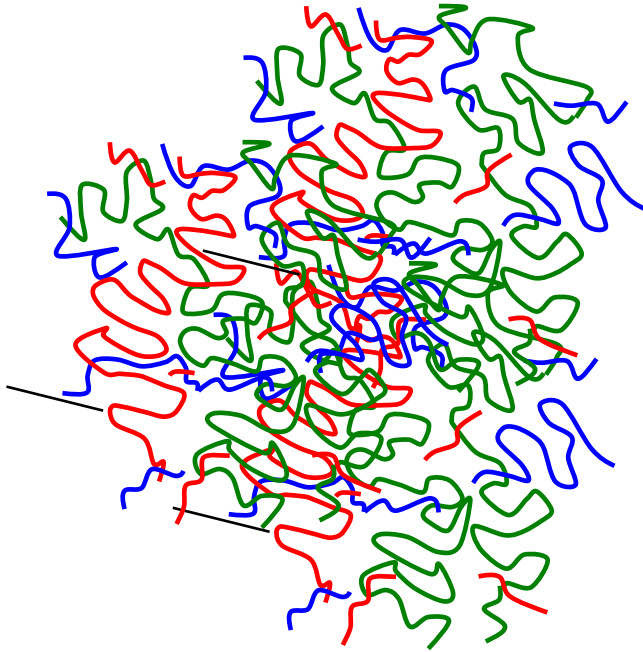
Le catene reali hanno limitazioni steriche



$$\langle \bar{R}^2 \rangle = Na^2 \sigma^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right)$$

- Nelle catene a rotazione libera Φ può avere qualsiasi valore; $\sigma^2=1$. **politene: $\Theta = 109.5^\circ \rightarrow \langle R^2 \rangle = 2NI^2$**
- Nelle catene a rotazione ristretta σ^2 dipende dalla media di Φ . σ è determinabile sperimentalmente.

Il riempimento dello spazio?



Il cammino stocastico e l'impedimento sterico fa sì che i gomitoli statistici di un polimero nello stato fuso o vetroso siano espansi.

Ma l'interpenetrazione delle catene garantisce il riempimento dello spazio

Distribuzione gaussiana

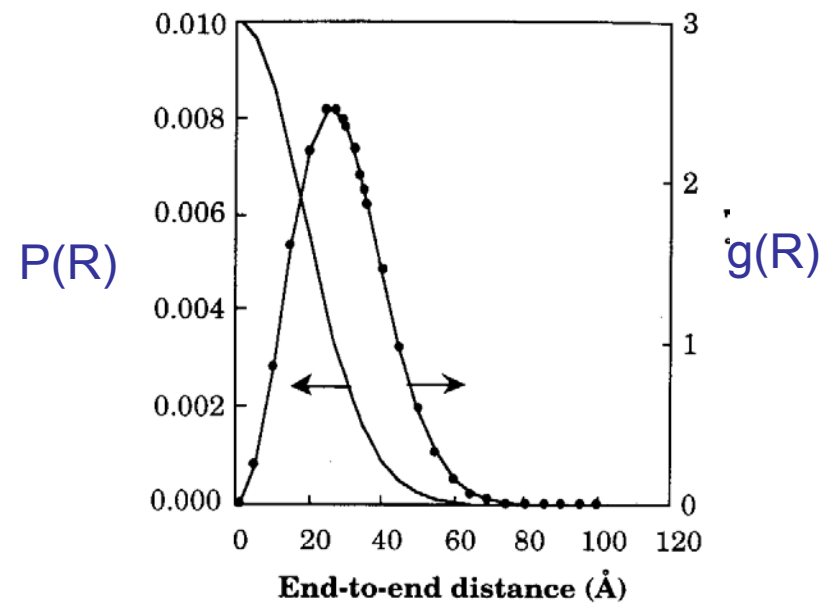
La distribuzione delle distanze coda-coda (R) in un insieme di gomitoli statistici è gaussiana. La funzione di distribuzione di probabilità è:

$$P(\bar{R}) = \left(\frac{2\pi N a^2}{3} \right)^{-3/2} \exp\left(\frac{-3\bar{R}^2}{2Na^2} \right)$$

La probabilità diminuisce monotonamente con R (un terminale coincide con l'origine). La distribuzione radiale $g(\mathbf{R})$ si ottiene moltiplicando per $4\pi R^2$

$$g(\bar{R}) = 4\pi R^2 \left(\frac{2\pi N a^2}{3} \right)^{-3/2} \exp\left(\frac{-3\bar{R}^2}{2Na^2} \right)$$

La funzione di distribuzione radiale $g(R)$



Effetti entropici in una catena ideale

In $P(R) = \ln \Omega$; dove Ω =peso statistico
poiché $S=k_b \ln \Omega$ possiamo derivare un'espressione
per l'entropia di una catena ideale (gaussiana):

$$S(\bar{R}) = -\frac{3k_b R^2}{2Na^2} + \text{const}$$

L'entropia diminuisce durante lo stiramento

Questa è la base dell'elasticità entropica dei polimeri

Catene polimeriche “reali”

Ricorda che : $\langle \bar{R}^2 \rangle = Nl^2 + 2l^2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \cos \theta_{ij}$

La correlazione tra i vettori dei legami si perde con l'aumentare della loro separazione:

$$\lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$$

Quindi la sommatoria sugli angoli di legame converge ad un valore finito e otteniamo:

$$\langle R^2 \rangle \cong C_{\infty} Nl^2 = Nb^2; \Rightarrow C_{\infty} = b^2 / l^2$$

b=segmento di Kuhn

Rapporto caratteristico (di Flory)

Questa relazione vale per tutti i polimeri flessibili lineari!

L'effetto di volume escluso

- L'impedimento sterico sulle distanze piccole limita il numero di conformazioni
- A distanze più grandi, c'è una costrizione topologica – il cammino di *auto-esclusione* – o effetto di volume escluso:

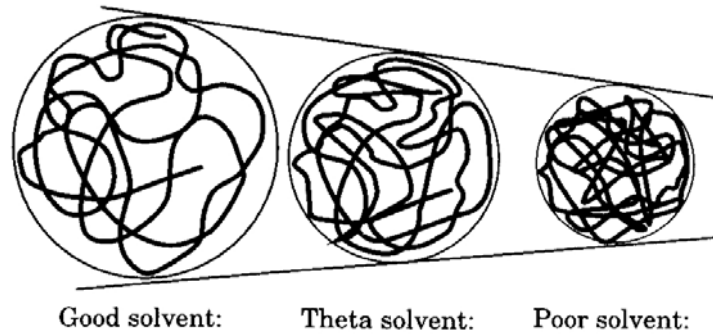
invece di $\langle R^2 \rangle^{1/2} = IN^{1/2}$ possiamo usare

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = IN^{\nu} \quad \text{dove } \nu > 0.5$$

Gli esperimenti dicono che: $\nu \sim 0.6$

Soluzioni di polimeri

- I segmenti di polimero in soluzione hanno una certa energia di interazione con gli altri segmenti del polimero: W_{pp}
- In modo simile c'è energia di interazione tra le molecole di solvente: W_{ss}
- Quando il polimero si dissolve, c'è una nuova energia di interazione tra il solvente ed il polimero: W_{ps}



Il buono il cattivo ed il theta

Quando si formano nuove interazioni p-s, si distruggono interazioni s-s e p-p. Se il bilancio energetico è favorevole, il polimero ‘cercherà’ interazioni con il solvente, mentre, in caso contrario preferirà interazioni intra-catena.

In un buon solvente, gli effetti di volume escluso in pratica dominano ed il polimero è rigonfiato. In un cattivo solvente questi effetti sono controbilanciati dalle interazioni tra le catene (forma globulare).

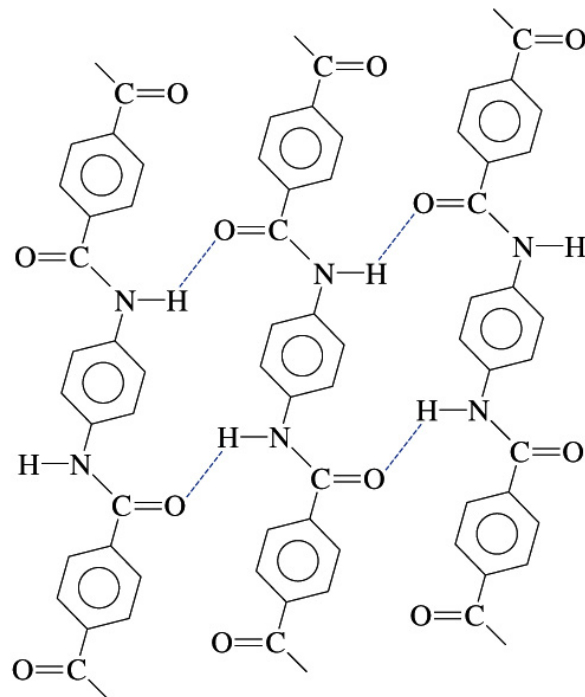
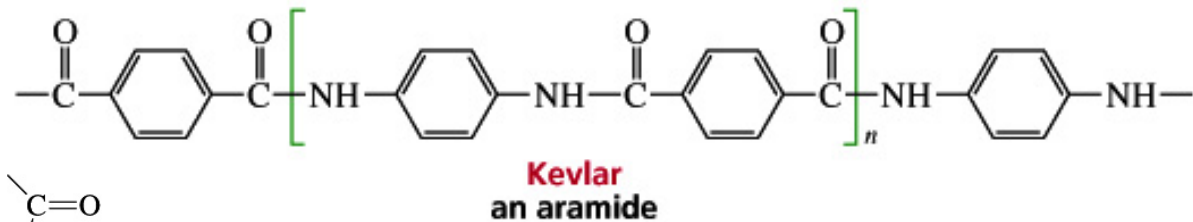
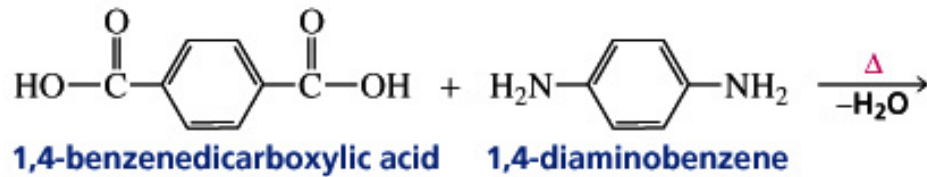
Il caso intermedio è quello del solvente (e della temperatura) ideale, in cui il polimero si comporta come una catena ideale (*freely-jointed chain*)

Table 3.6 Polymers and their θ -solvents (26)

Polymer	Solvent	Temperature (°C)
<i>cis</i> -Polybutadiene	<i>n</i> -Heptane	-1
Polyethylene	Biphenyl	125
Poly(<i>n</i> -butyl acrylate)	Benzene/methanol 52/48	25
Polystyrene	Cyclohexane	34
Poly(oxytetramethylene)	Chlorobenzene	25
Cellulose tricaproate	Dimethylformamide	41

Source: J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.

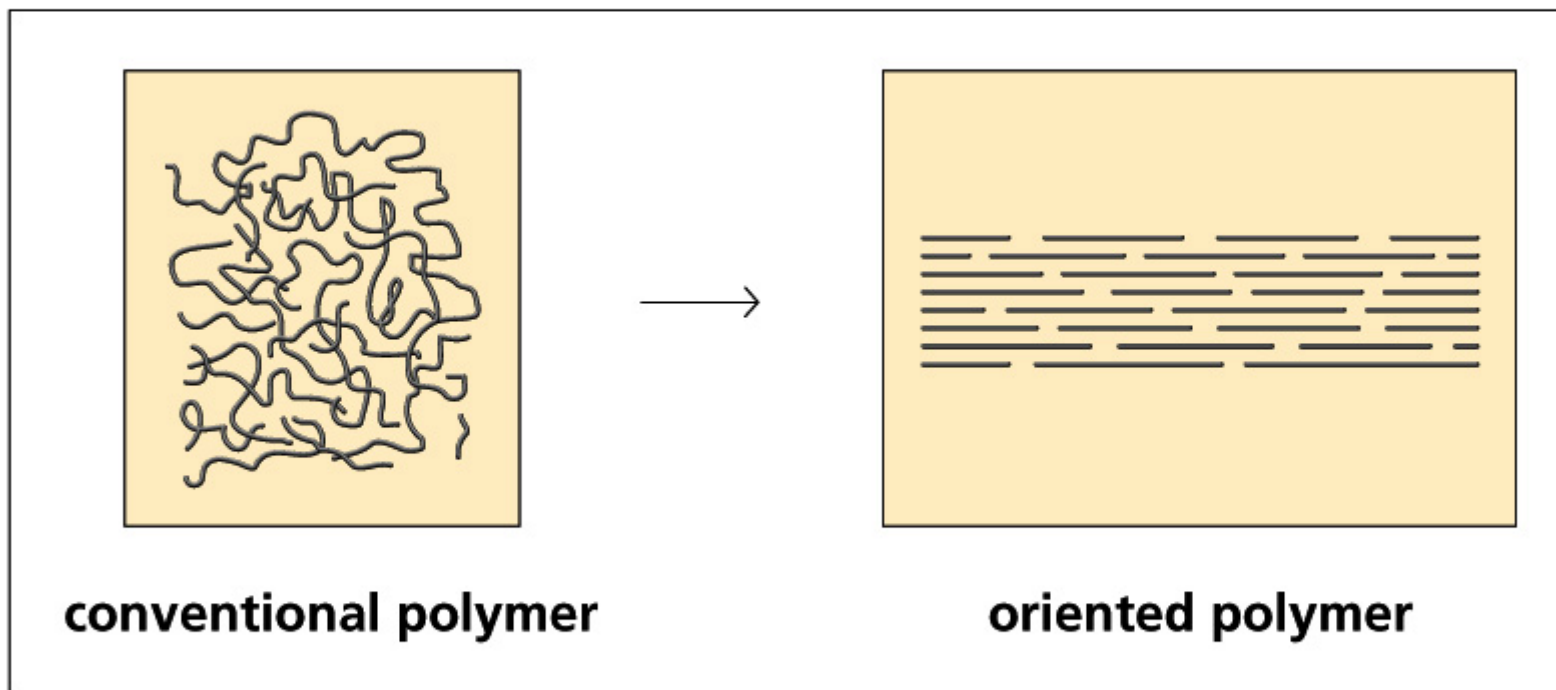
L'incorporazione di anelli aromatici migliora le caratteristiche fisiche dei polimeri



Polimeri orientati

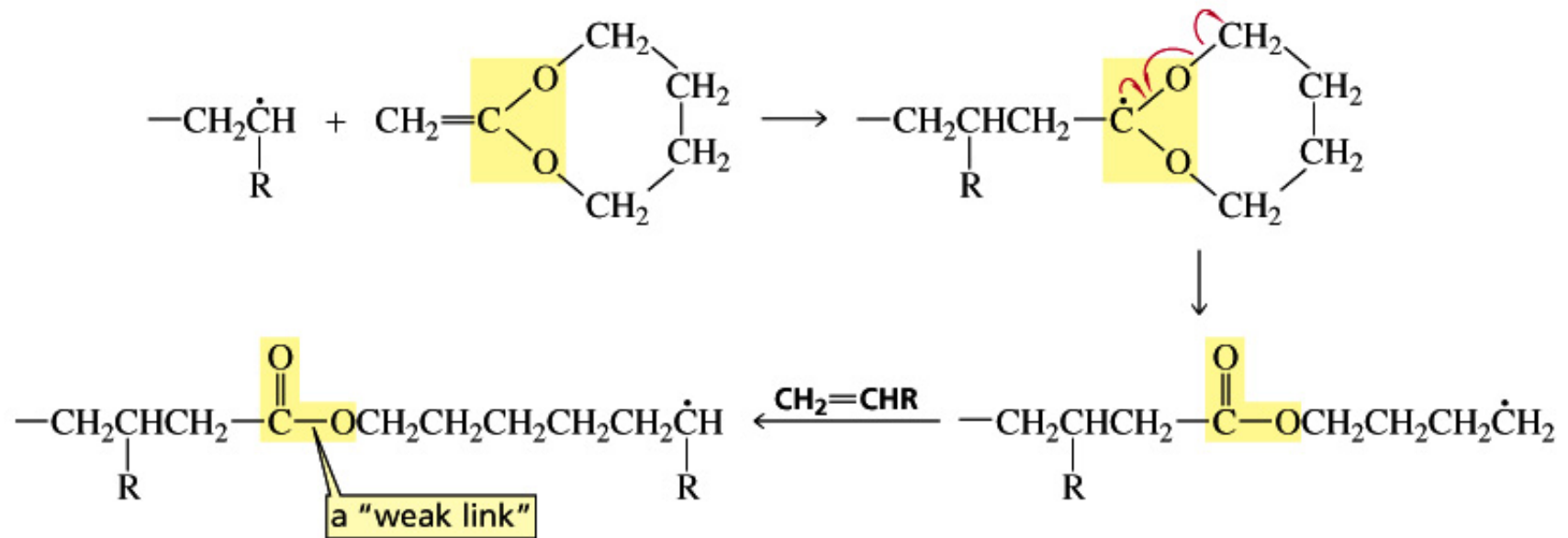
Possono essere più forti dell'acciaio

Possono condurre elettricità

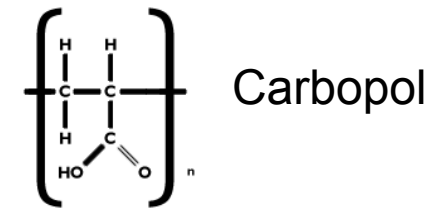
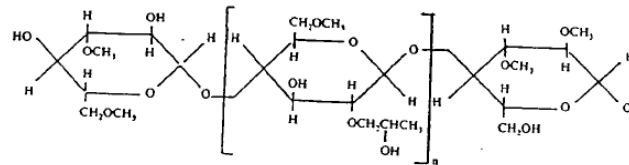
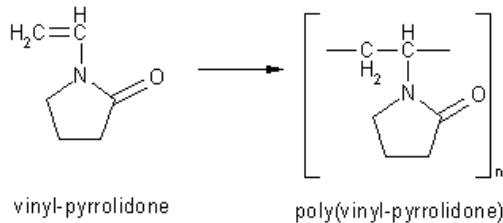
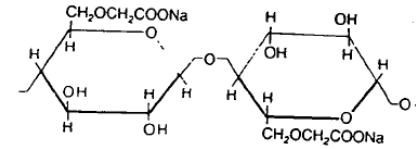
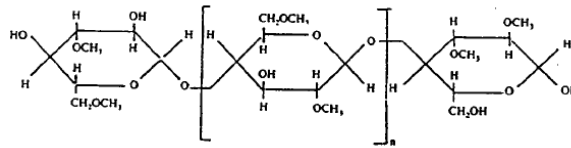
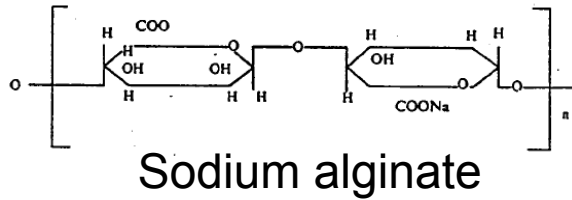


Polimeri biodegradabili

Questi polimeri possono essere rotti in unità più piccole mediante reazioni catalizzate da enzimi



Alcuni polimeri di interesse farmaceutico



Il sodio alginato è il sale sodico dell'acido alginico, un polimero lineare del glucosano. Nelle formulazioni per uso topico l'alginato è usato come agente addensante e agente per sospensione in una varietà di creme e gel e come agente stabilizzante per emulsioni.

Sodio carbossimetilcellulosa è usata per aumentare la viscosità per stabilizzare le emulsioni, come agente sospendente, agente ricoprente, legante.

Metil cellulosa (MC), Idrossipropilmetilcellulosa (HPMC), e altri derivati della cellulosa. Sono usati come agenti per incrementare la viscosità, come agenti emulsionanti, leganti, agente facilitante la sospensione, agente per ricopertura.

polivinilpirrolidone, legante, agente facilitante la sospensione, agente che aumenta la viscosità di creme e gel per uso topico

Esempio di impieghi farmaceutici dei polimeri (come eccipienti)

- **Ricopertura:** cellulosa microcristallina (MCC), sodio carbossimetilcellulosa (NaCMC), idrossipropilmetilcellulosa (HPMC), idrossietilcellulosa (HEC), idrossipropilcellulosa (HPC), polietilenglicole PEG, povidone
- **Legante:** acacia, gelatina, sodio alginato
- **Disintegranti:** Amido, carbossimetil amido, povidone
- **Plastificante,** polietilenglicole
- **Agenti addensanti:** gomma xantano (una gomma naturale polisaccaridica usata come additivo alimentare)

Microparticelle di PLGA per veicolazione/rilascio controllato

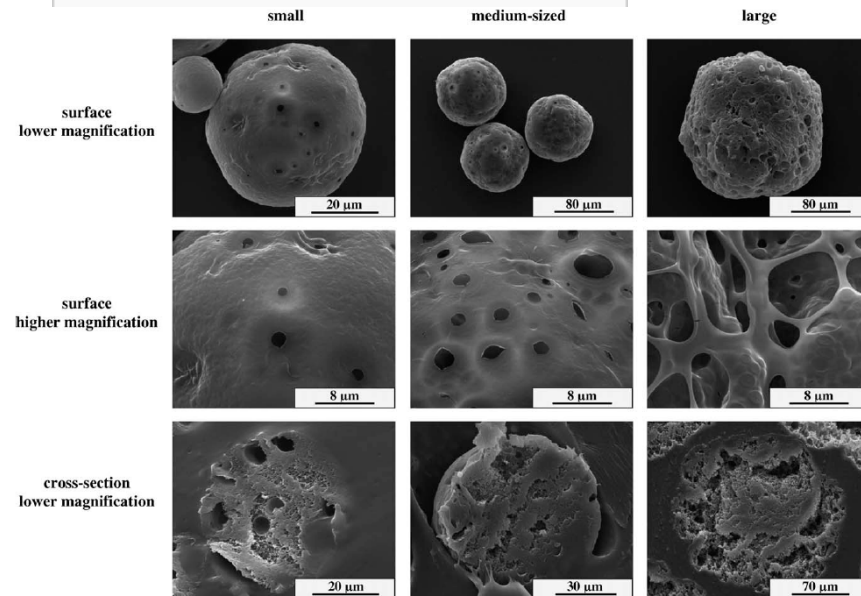
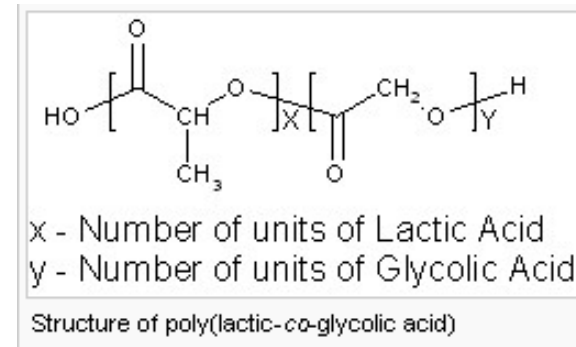
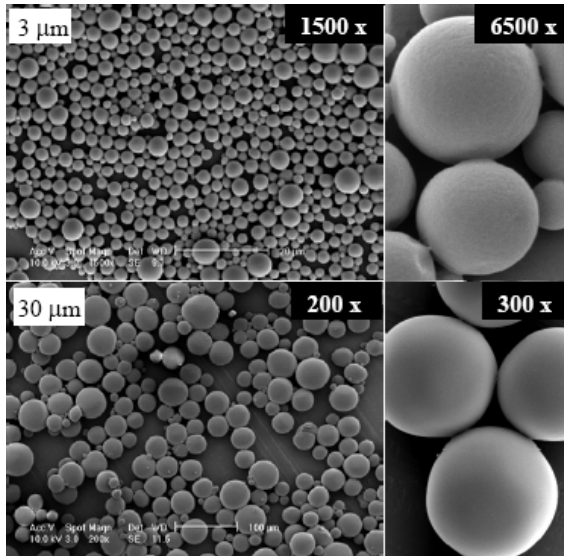


Fig. 6. Morphology of small, medium-sized and large, lidocaine-loaded, PLGA-based microparticles after 3 days exposure to phosphate buffer pH 7.4: SEM pictures of surfaces (lower and higher magnification) and cross-sections (lower magnification) (as indicated in the figure).

Table 1: List of FDA approved drug delivery products using PLA/PLGA polymers			
Product	Polymer	Active Ingredient	Indication
Atridox	PLA	Doxycycline hyclate	Periodontal disease
Lupron Depot	PLA	Leuprolide acetate	Prostate cancer, Endometriosis
Nutropin Depot	PLGA	Human growth hormone	Growth deficiencies
Sandostatin LAR	PLGA-glucose	Octreotide	Acromegaly
Trelstar Depot	PLGA	Triptorelin Pamoate	Prostate cancer
Zoladex	PLA	Goserelin acetate	Prostate cancer, Endometriosis

Cerotti liquidi

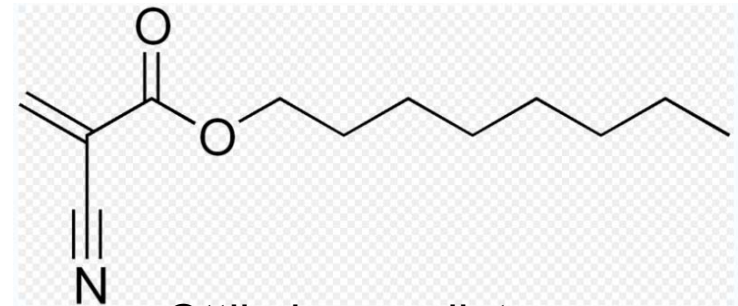
Vari tipi di polimero sono impiegati in soluzioni di solventi volatili per creare un film protettivo sulle ferite, e proteggerle come farebbe un cerotto.

Nel tempo, la medicazione si dissolve (in prodotti sperabilmente non tossici) mentre la ferita guarisce

Nomi commerciali: LiquiBand, SurgiSeal, FloraSeal, Dermabond, Nexaband.

È molto simile alla 'supercolla' (Attak) che però sarebbe tossica se introdotta nell'organismo.

Viene spesso usata insieme ad altri polimeri biocompatibili, per modularne le proprietà.



Ottil-cianoacrilato



SINGLE STEP™ Liquid Bandage

L'adesione in Natura

Sacrificial Structures

Molecular mechanistic origin of the toughness of natural adhesives, fibres and composites

Bettye L. Smith^{*†}, Tilman E. Schäffer^{‡†}, Mario Viani^{*}, James B. Thompson^{*}, Neil A. Frederick^{*}, Johannes Kindt^{*}, Angela Belcher[§], Galen D. Stucky^{||}, Daniel E. Morse[‡] & Paul K. Hansma^{*}

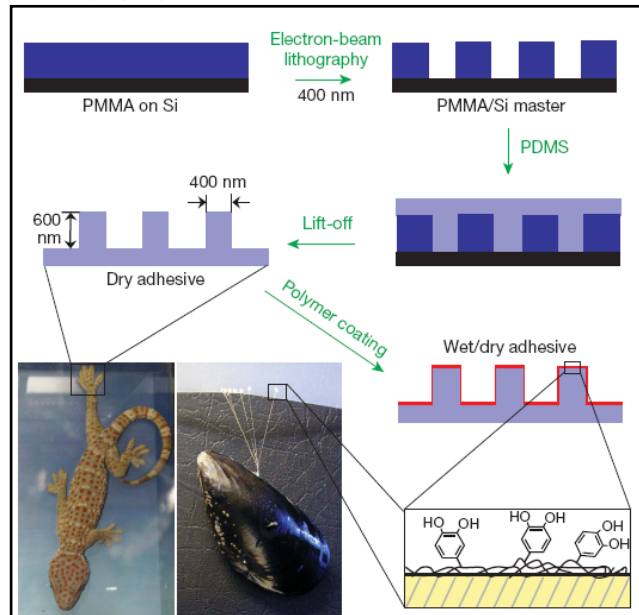


Figure 1 | Rational design and fabrication of wet/dry hybrid nanoadhesive. Electron-beam lithography was used to create an array of holes in a PMMA thin film supported on Si (PMMA/Si master). PDMS casting onto the master is followed by curing, and lift-off resulted in gecko-foot-mimetic nanopillar arrays. Finally, a mussel-adhesive-protein-mimetic polymer is coated onto the fabricated nanopillars. The topmost organic layer contains catechols, a key component of wet adhesive proteins found in mussel holdfasts.

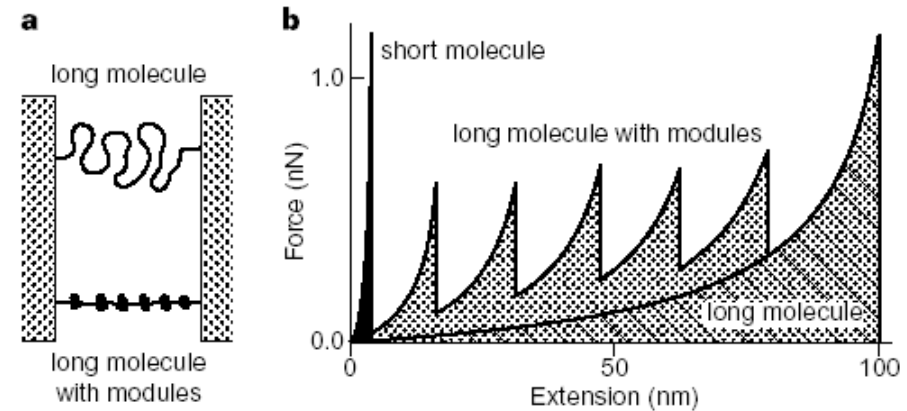


Figure 3 Model of long polymers and force-extension curves for different kinds of polymers. **a**, Diagram of long polymers behaving as entropic springs. The lower molecule is compacted, with many domains that are held together with intermediate-strength sacrificial bonds. **b**, Force-extension curves for three different kinds of molecules. A short molecule (solid curve) resists pulling up to a high force before it breaks at small extensions. The energy required to break this short molecule (area under the curve) is small. A long molecule (hatched curve) behaves like an entropic spring and yields to the pulling force up to large extensions. The energy to break the long molecule is larger than that for the small molecule, but the forces at low extensions are small. But a long molecule that is compacted into domains (the stippled plus the hatched curve) that are held together with intermediate-strength bonds resists pulling already at small extensions. Before the molecule's backbone can break at forces of the order of 1 nN, modules unfold at intermediate forces (0.1–0.7 nN). Repeated unfolding of molecules allows stretching up to large extensions, required significant energy. Therefore, a long molecule that is compacted into domains that are held together with intermediate-strength bonds combines both high (tensile) strength and high toughness.