

# Materiali Polimerici e Compositi

2 - Polimerizzazione

# Polimerizzazione - definizioni

- **MONOMERO:** piccola molecola dotata di gruppi funzionali capace di reagire chimicamente con altre molecole (uguali o diverse) per formare macromolecole.
- **Attenzione!** MONOMERO non sempre = a UNITA' STRUTTURALE o RIPETITIVA.

# Polimerizzazione

- **Polimerizzazione:** reazione chimica che lega una molecola di monomero ad altre 2 o più molecole di monomero.

***M***                      monomero

***M-M***                    dimero

***M-M-M***                 trimero

***M-M-M-M***             tetramero

***~ M-M-M-M-M-M-M ~***               **$- M -_n$**  polimero

Le proprietà dei polimeri sono funzione di:

- M = natura chimica
- n = grado di polimerizzazione

# Grado di polimerizzazione

$$n_{moli} = \frac{m}{PM}$$

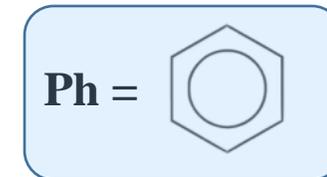
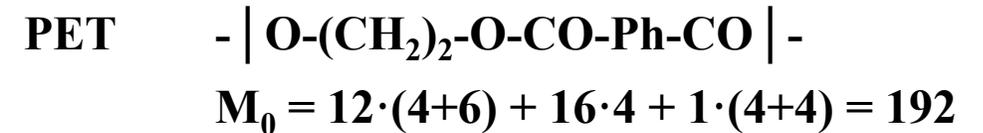
## Omopolimeri:

$$M = x \cdot M_0$$

grado di polimerizzazione = numero di unità ripetitive che vanno a costituire una catena

Massa molare dell'unità ripetitiva del polimero

### *Esempio*



Se            x = 10.000  
⇒            M<sub>PET</sub> = 1.920.000

# Grado di polimerizzazione

Classificazione in base al grado di polimerizzazione  $x$ :

- Oligopolimeri  $2 < x < 10$
- Bassi polimeri  $10 < x < 100$
- Medi polimeri  $100 < x < 1000$
- Alti polimeri  $x > 1000$

NON ESISTE un polimero sintetico nel quale tutte le catene abbiano lo stesso peso molecolare.

Quando si parla di polimeri, vengono presi in considerazione i **Pesi Molecolari Medi**.

La distribuzione di  $M$  influenza: la viscosità, le proprietà meccaniche, il grado di cristallinità, etc.

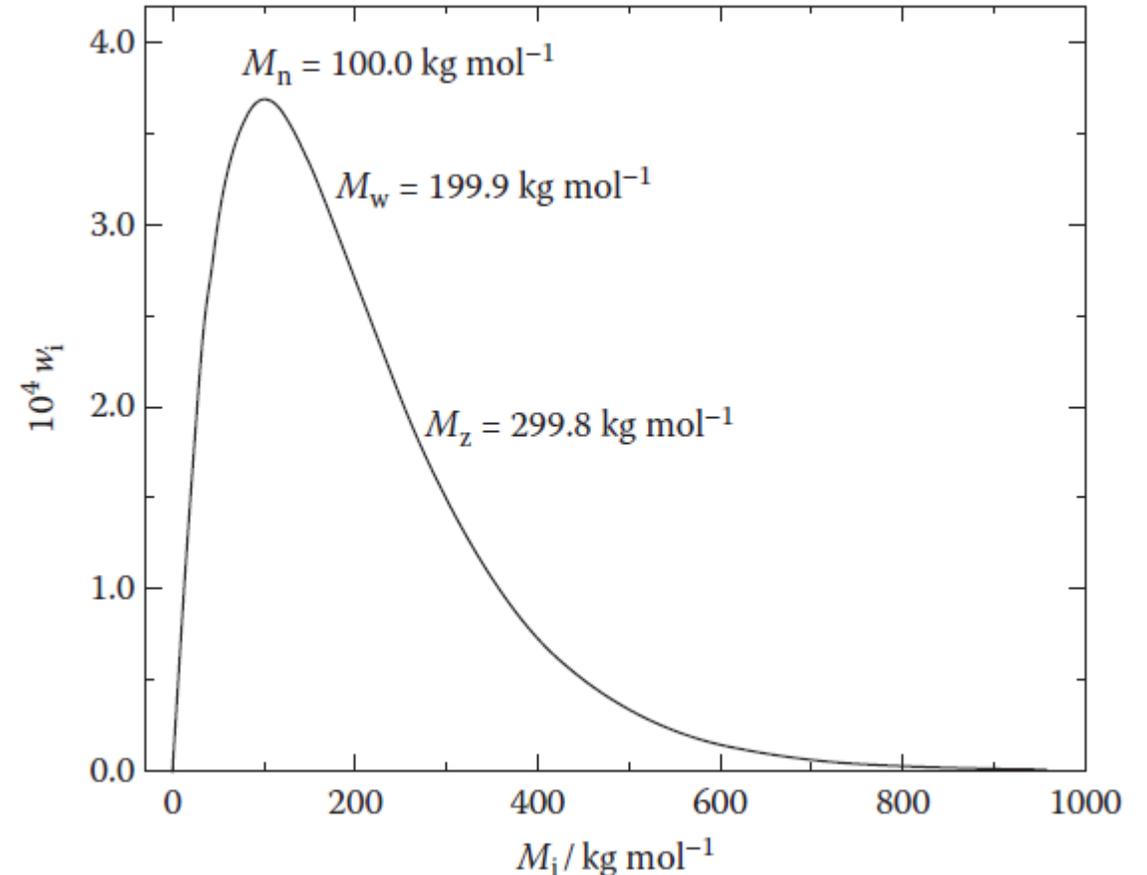
# Massa molare media numerica $M_n$

Somma dei prodotti tra la massa molare di ciascuna frazione  $i$ -esima ( $M_i$ ) e la sua frazione molare ( $X_i$ )

$$\bar{M}_n = \sum X_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$N_i$  = il numero di molecole di lunghezza  $i$ , aventi massa molare  $M_i$

$X_i = N_i / \sum N_i$  rappresenta la frazione (in termini di numerosità) di molecole della stessa lunghezza

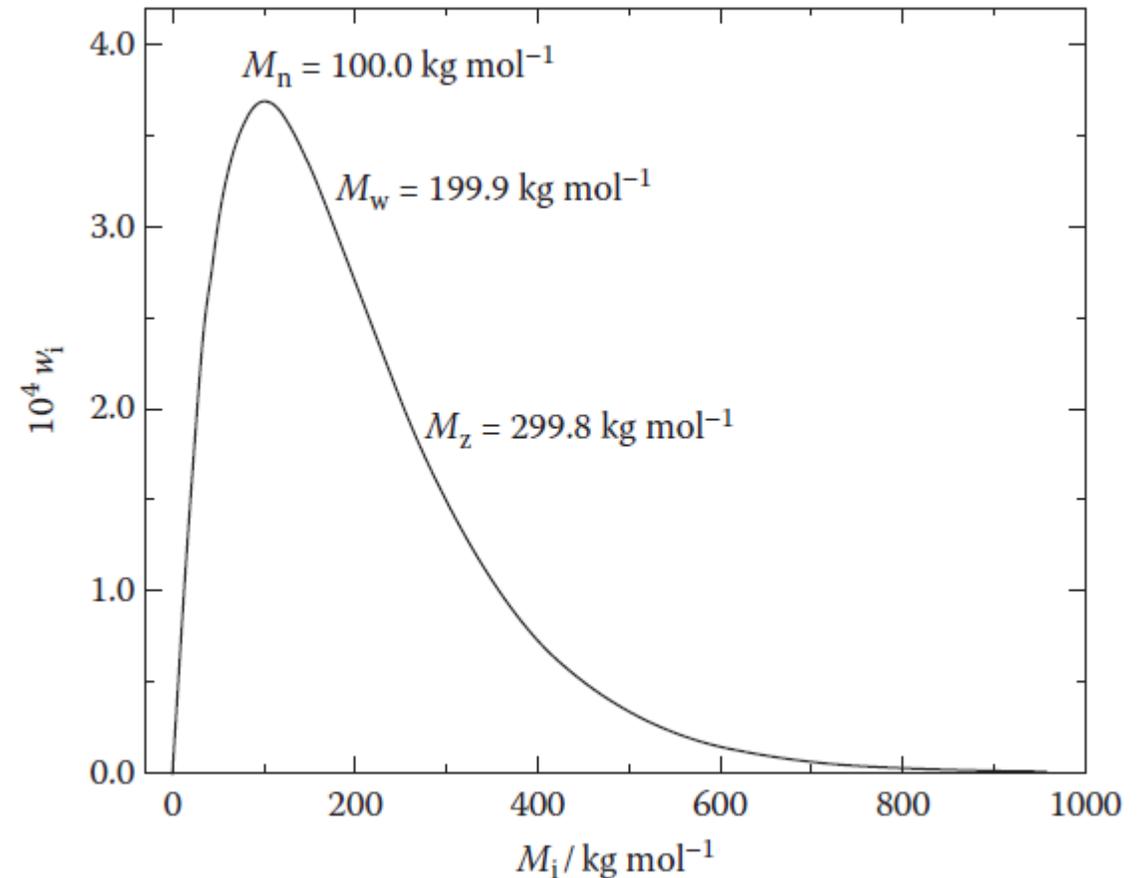


# Massa molare media ponderale $M_w$

Se invece utilizziamo la frazione in peso  $i$ -esima:

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$



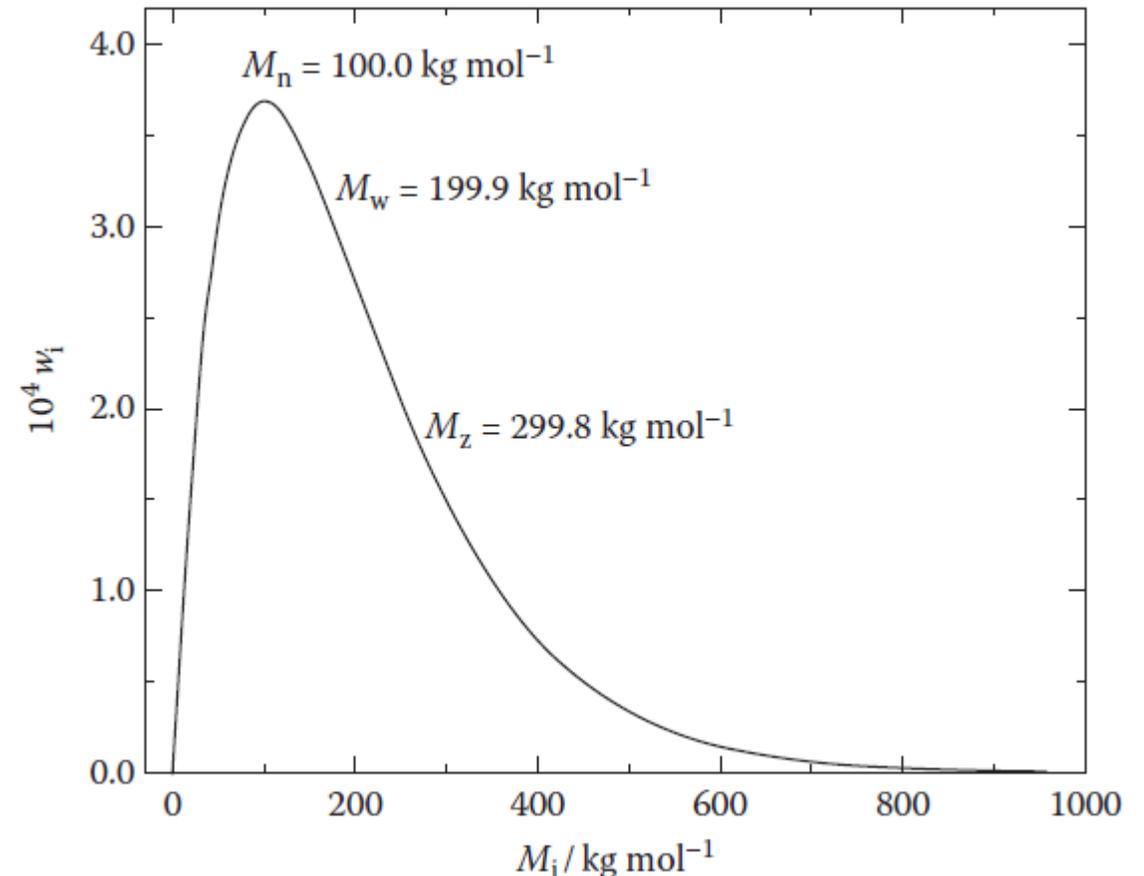
# Massa molare media ponderale (III ordine) $M_z$

La massa molare può essere calcolata tramite misure di sedimentazione di una soluzione polimerica: in tal caso si va a definire  $M_z$  come segue:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$$

La massa molare può essere calcolata tramite la viscosità di una soluzione polimerica: le molecole più grandi rendono la soluzione più viscosa di quanto facciano le molecole più piccole.

La massa molare ottenuta da misure di viscosità è diversa sia dalla media numerica che da quella ponderale (ma è più vicino a  $M_w$ ).



# Grado di polimerizzazione

Similmente alle masse molari medie, si parla di grado di polimerizzazione medio.

Medio numerico

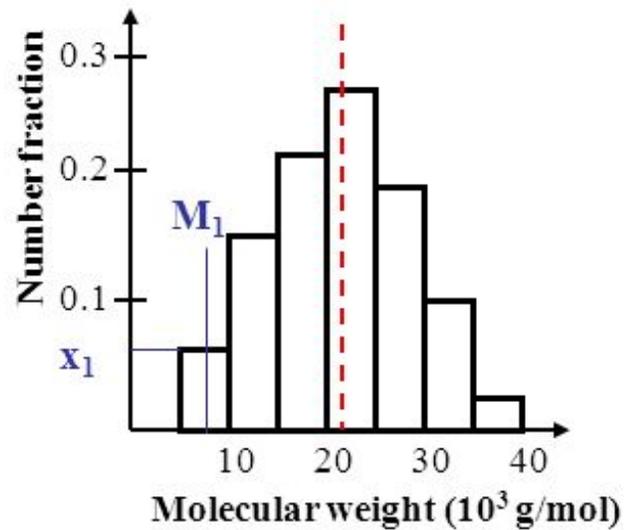
$$\bar{x}_n = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_0}$$

Medio ponderale

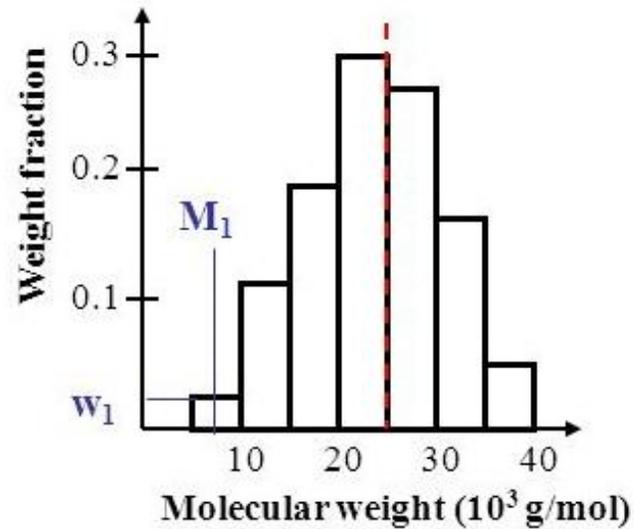
$$\bar{x}_w = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_0}$$

# Distribuzione di massa molare

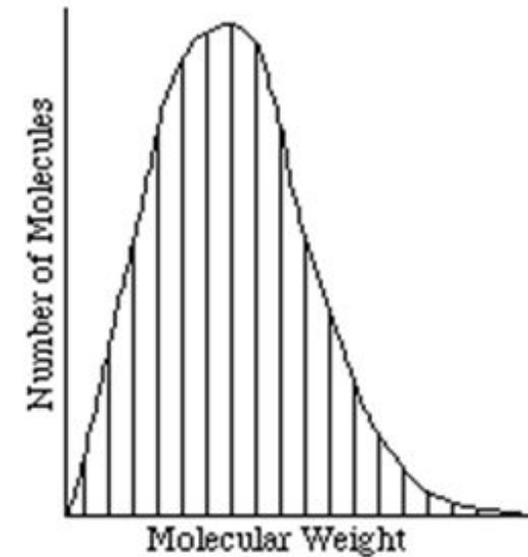
I polimeri hanno tante molecole ( $N_i$ ) ognuna con una sua massa ( $M_i$ ) che dipende dal grado di polimerizzazione.



$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i$$



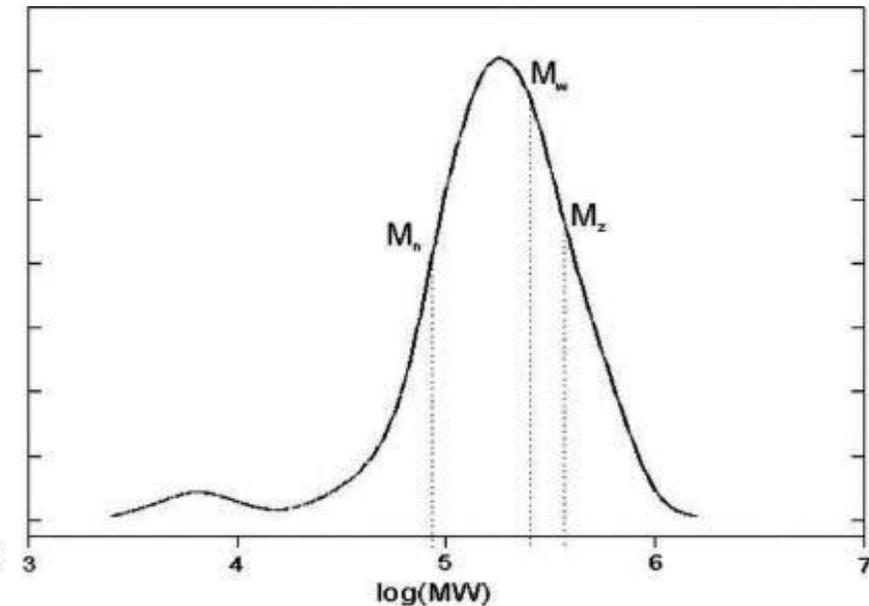
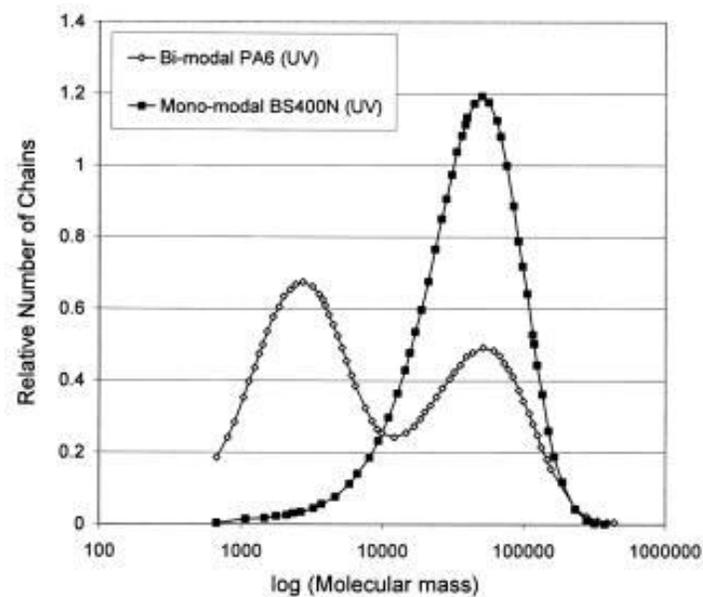
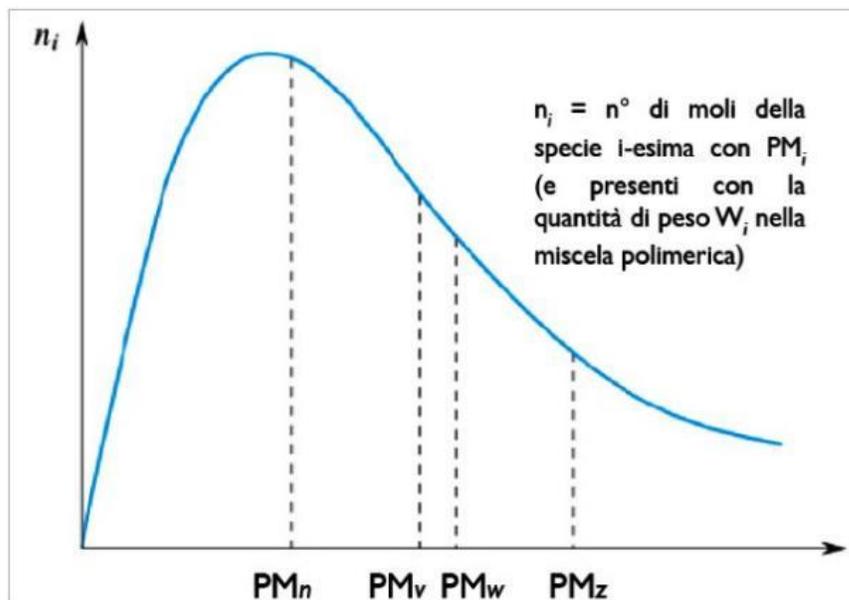
$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i$$



La distribuzione è discontinua, discreta ma si rappresenta continua

# Distribuzione di massa molare

Nessuna delle diverse medie, presa singolarmente, è sufficiente a descrivere bene il polimero. Si usa quindi la distribuzione del peso molecolare. Ciò è dovuto al fatto che non sempre le distribuzioni hanno forma Gaussiana (per le quali quindi basterebbe conoscere la media).



# Distribuzione di massa molare

Indice di polidispersione:

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

= 1 sistema monodisperso

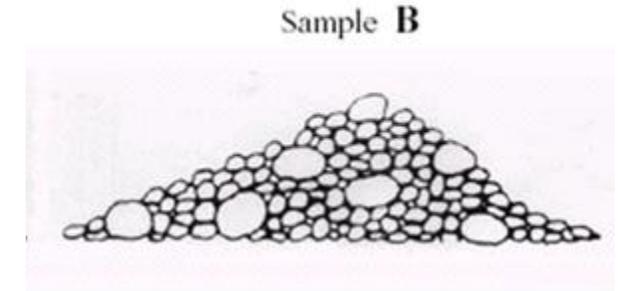
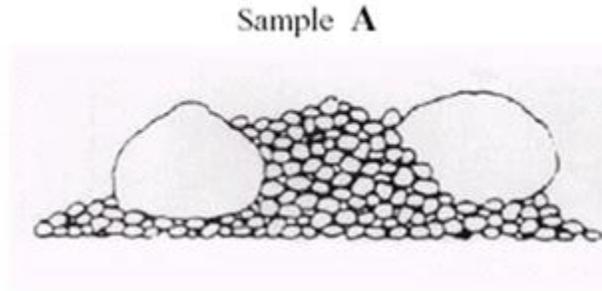
> 1 sistema polidisperso

Definita da IUPAC (2009)

È una misura dell'eterogeneità della distribuzione di massa molare: più la curva di distribuzione è larga, maggiore è l'indice di polidispersione del polimero, maggiore sarà la sua eterogeneità.

La polidispersione è dovuta alla casualità del processo di formazione delle macromolecole.

# Indice di polidispersione: un esempio



$$\begin{array}{l} n_1 \quad 500 \text{ stones with } M_1 \quad 1 \text{ kg} = 500 \text{ kg} \\ n_2 \quad 2 \text{ stones with } M_2 \quad 250 \text{ kg} = 500 \text{ kg} \\ \hline 1000 \text{ kg} \end{array}$$

$$\frac{1000 \text{ kg}}{502 \text{ stones}} = 1.99$$

$$\frac{500 \cdot 1 + 500 \cdot 250}{1000} = 125.5$$

$$\frac{125.5}{1.99} = 63$$

$$\begin{array}{l} n_1 \quad 400 \text{ stones with } M_1 \quad 1 \text{ kg} = 400 \text{ kg} \\ n_2 \quad 100 \text{ stones with } M_2 \quad 6 \text{ kg} = 600 \text{ kg} \\ \hline 1000 \text{ kg} \end{array}$$

$$\frac{1000 \text{ kg}}{500 \text{ stones}} = 2.0$$

$$\frac{400 \cdot 1 + 600 \cdot 6}{1000} = 4$$

$$\frac{4.0}{2.0} = 2$$

$$M_n = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2}{n_1 + n_2}$$

$$M_w = \frac{n_1 \cdot M_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 \cdot M_2}{M_{tot}}$$

$$I = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

L'indice di polidispersione offre una buona stima di come è costituito il sistema

# Distribuzione di massa molare

Dipende dal processo di produzione

Polymer	Range
Hypothetical monodisperse polymer	1.000
<u>Actual "monodisperse" "living" polymers</u>	1.01–1.05
Addition polymer, termination by coupling	1.5
Addition polymer, termination by disproportionation, or condensation polymer	2.0
High conversion vinyl polymers	2–5
Polymers made with autoacceleration	5–10
Addition polymers prepared by coordination polymerization	8–30
Branched polymers	20–50

\*Billmeyer (1977).

È una misura della larghezza della distribuzione.

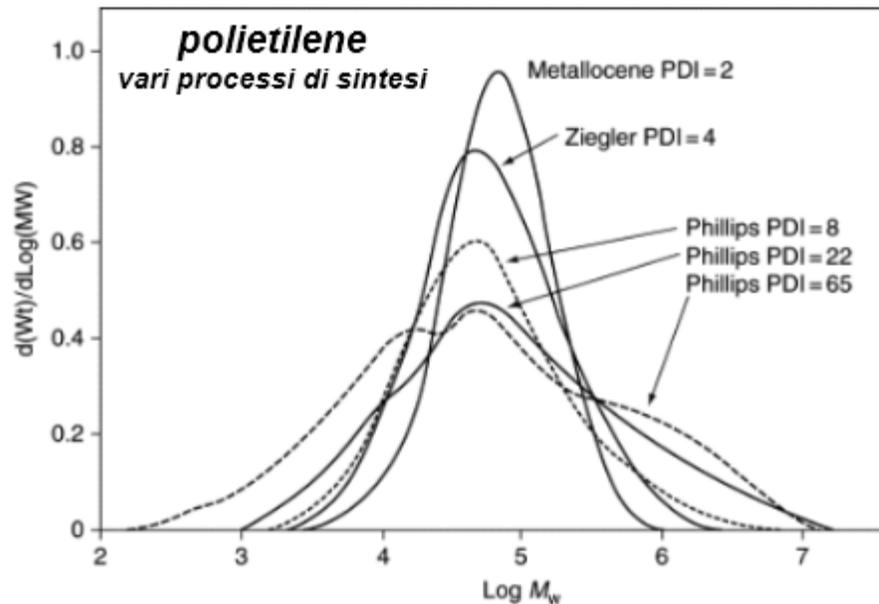
È sempre maggiore o uguale a 1.

Per polimeri commerciali:  $1 < IP < 20$  (tipicamente 1,5 – 2)

# Distribuzione di massa molare

La distribuzione delle masse molari ha grande effetto sulle proprietà del polimero (in particolare sulla lavorabilità).

Una **distribuzione stretta** facilita la fusione/cristallizzazione e rende più “omogenea” la viscosità.



Una **distribuzione larga** rendere il polimero più adatto a processi di lavorazione come l’estrusione, la termoformatura o la formatura a iniezione (injection molding).

# Distribuzione di massa molare

## *Catene corte*

Danno processi di fusione/cristallizzazione più rapidi e fluiscono più rapidamente.

- Abbassano la rigidità del polimero
- Riducono la viscosità (miglior lavorabilità)

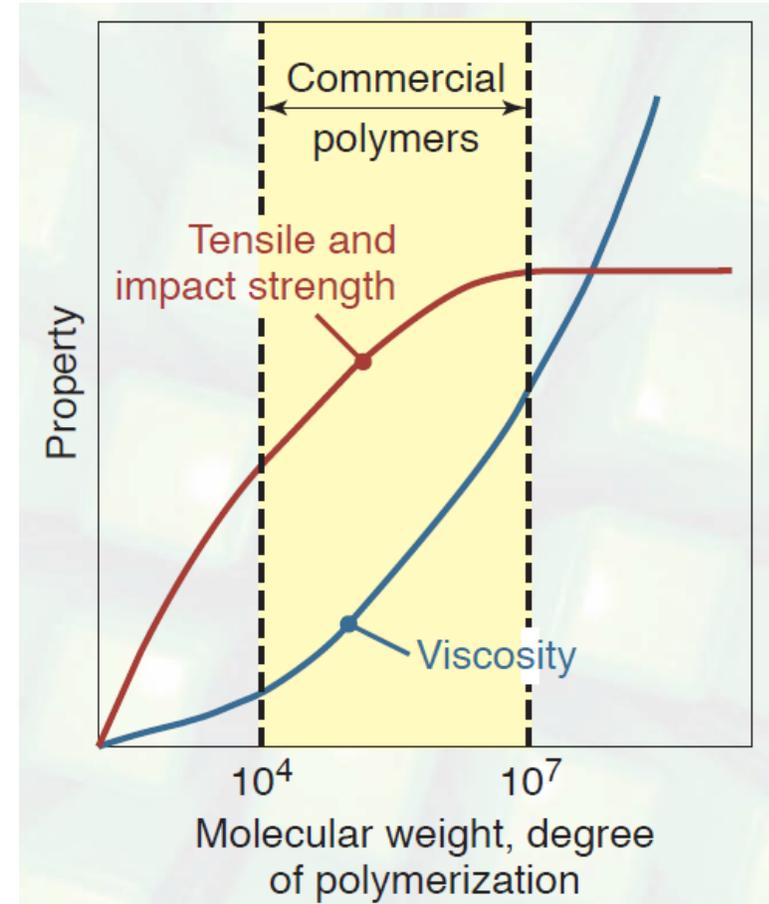
## *Catene lunghe*

Danno processi di fusione/cristallizzazione più lenti e fluiscono più lentamente.

- Aumentano la rigidità del polimero
- Accrescono la viscosità (peggior lavorabilità)

# Distribuzione di massa molare

Il valore massa molare pari a  $10^7$  rappresenta un limite tecnologico oltre il quale un polimero non può essere lavorato a causa dell'aumento di viscosità del fuso.



# Condizioni per polimerizzazione

La reazione di polimerizzazione (sintesi polimerica) è possibile se e solo se il monomero  $M$  presenta funzionalità, cioè:

- Gruppi funzionali
- Insaturazione

In numero maggiore o uguale a 2!

Se i composti sono monofunzionali, il polimero non si forma:



Acido acetico + glicole etilenico = etil acetato + acqua

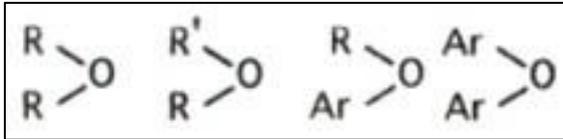
# Gruppi funzionali

Ossidrile



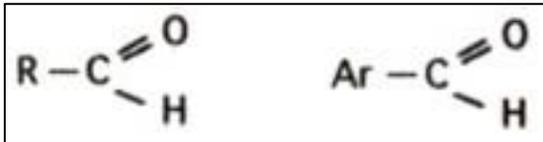
→ alcoli // fenoli

Alcossi



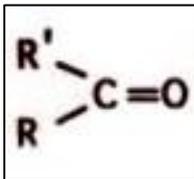
→ eteri

Formile



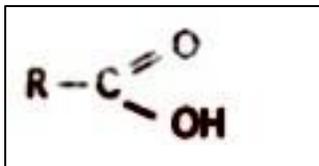
→ aldeidi

Carbonile



→ chetoni

Carbossilico



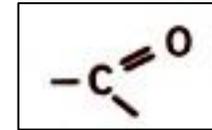
→ acidi carbossilici

Alogenidrico



→ alogenuri (X = F Cl Br I)

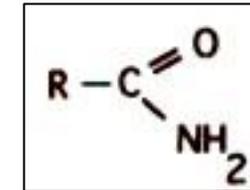
Acilico



→ derivati acilici

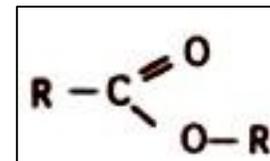
→ alogenuri acilici

Ammidico



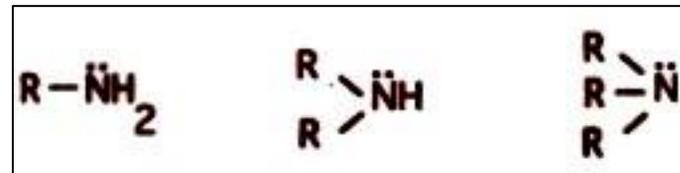
→ ammidi

Acilossi



→ esteri

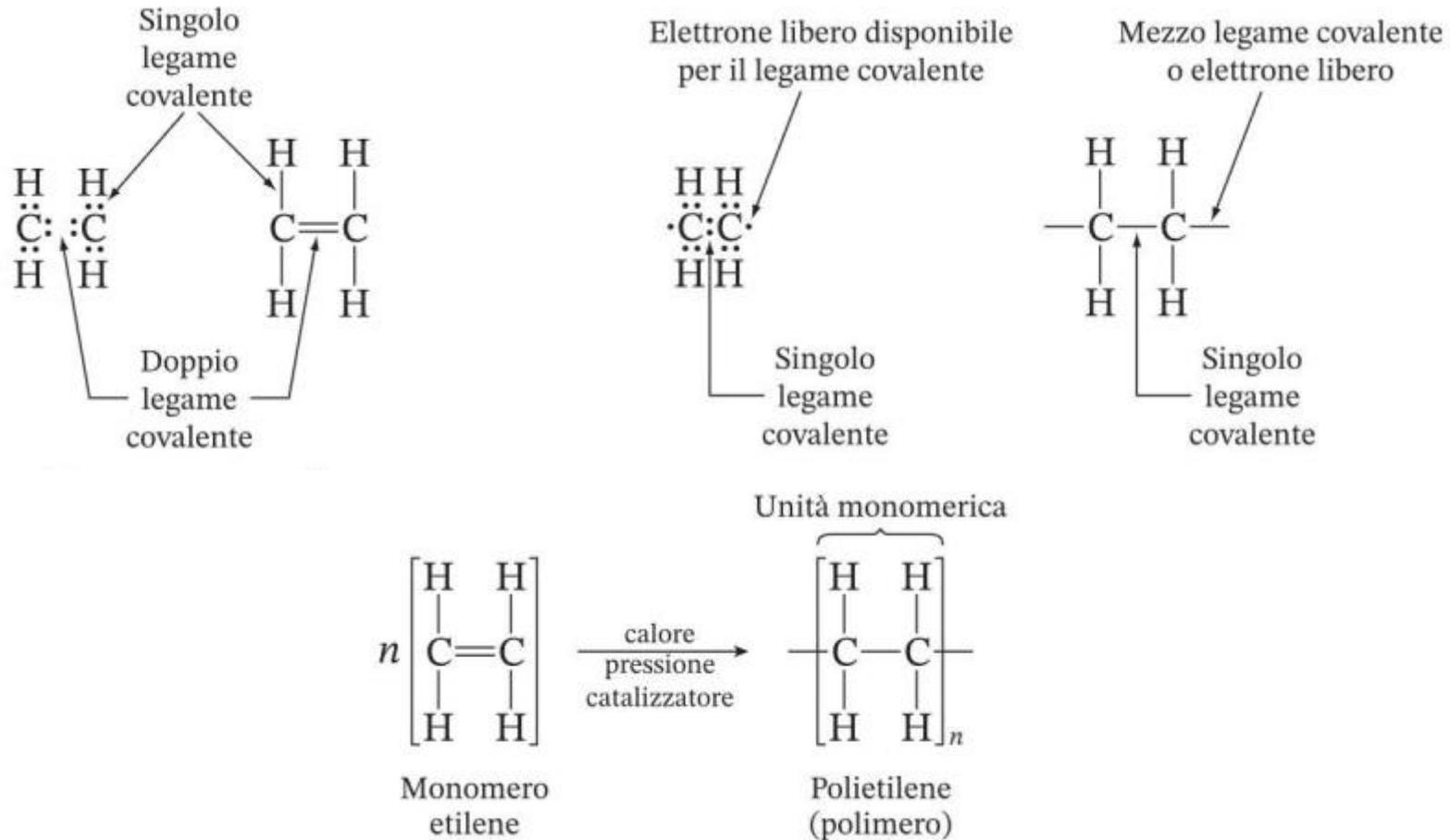
Amminico



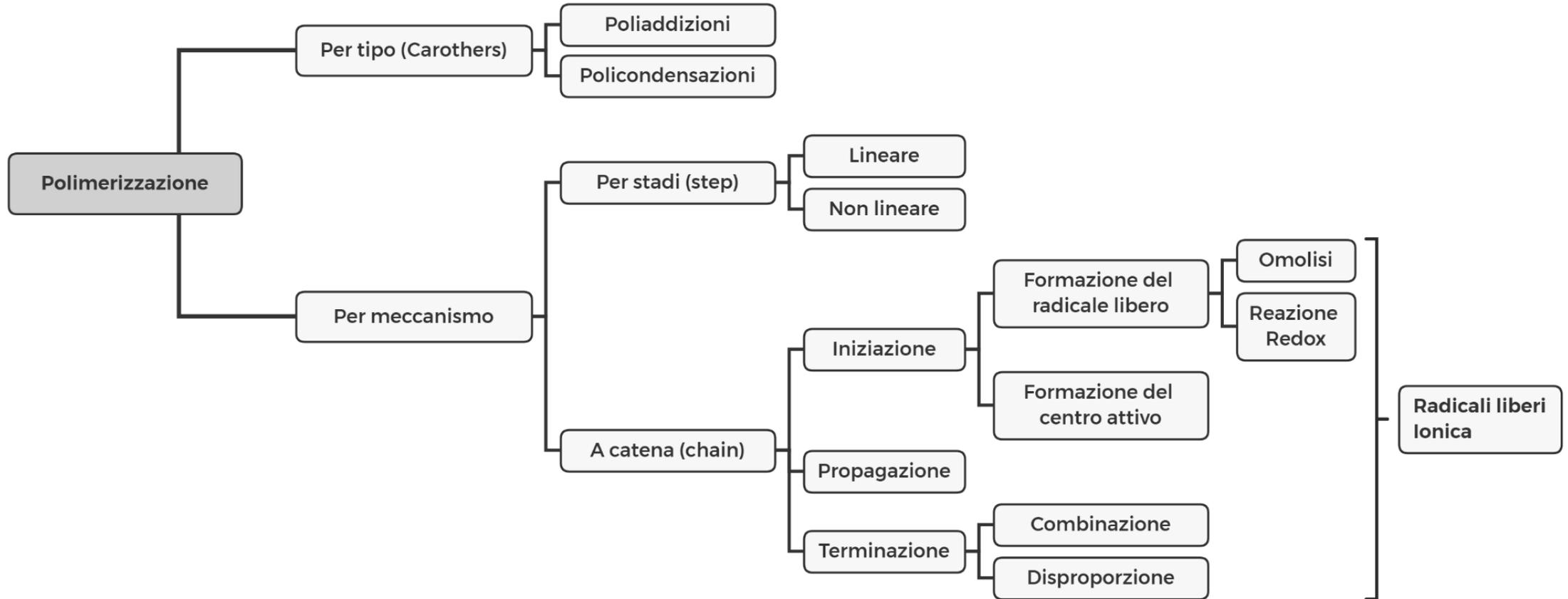
→ ammine

# Insaturazioni

## Reazioni di polimerizzazione polietilene



# Classificazione delle reazioni di polimerizzazione

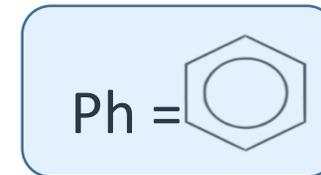


# Polimerizzazione per tipo (Carothers)

a) polimerizzazione per addizione (poliaddizione):



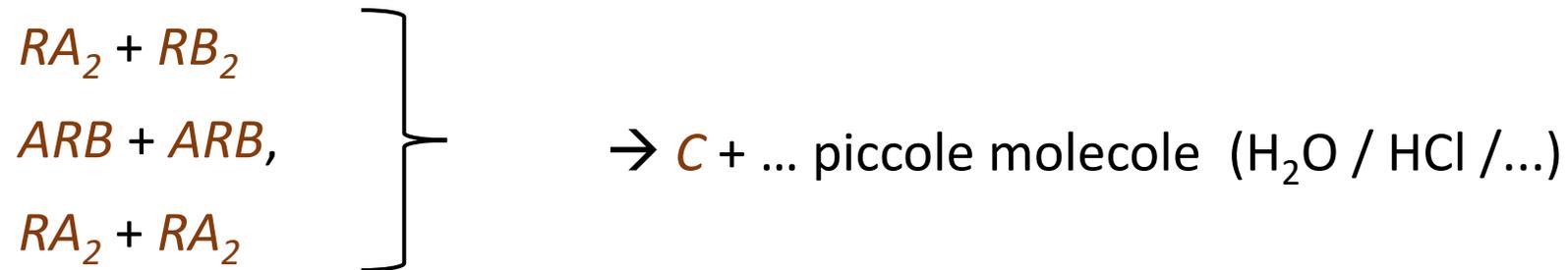
*M* monomero con *insaturazione* (monomeri con 2 funzionalità mutuamente reattive)



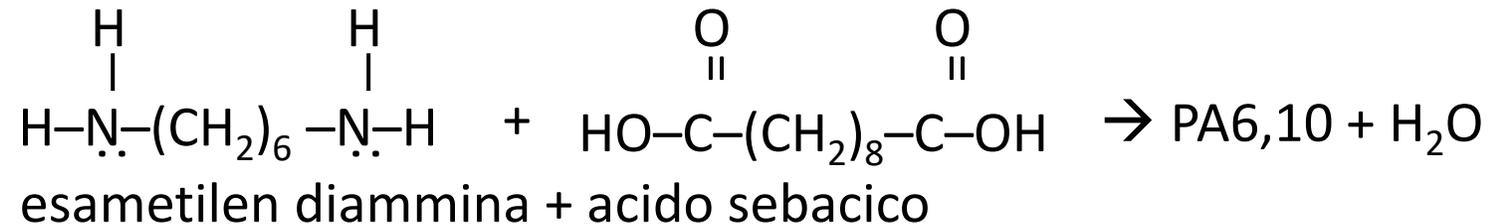
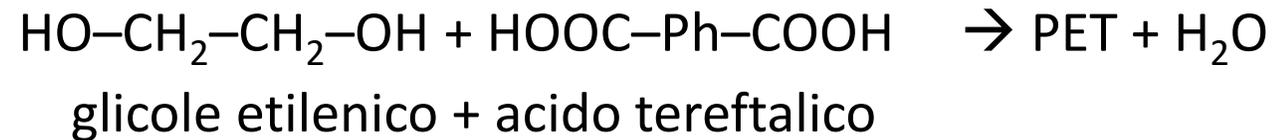
- Nel caso in cui i monomeri siano **trifunzionali**, inizialmente si forma un polimero ramificato (*branched*) oppure uno reticolato (*network*).

# Polimerizzazione per tipo (Carothers)

b) polimerizzazione per condensazione (policondensazione):



Dove  $A$ ,  $B$  sono 2 funzionalità (= gruppi funzionali) mutuamente reattive



# Reazioni per Meccanismo

## 1. Polimerizzazione per stadi (*step*)

La crescita avviene per reazione di due qualsiasi specie molecolari presenti

a) LINEARE (2 funzionalità)

b) NON LINEARE (> 2 funzionalità)

○ = monomero

– = legame chimico

	Polimerizzazione a stadi ( <i>step</i> )
<b>dimero</b>	$o + o \rightarrow o-o$
<b>trimero</b>	$o-o + o \rightarrow o-o-o$
<b>tetramero</b>	$o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o$ $o-o + o-o \rightarrow o-o-o-o$
<b>pentamero</b>	$o-o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o-o$ $o-o-o + o-o \rightarrow o-o-o-o-o$
<b>esamero</b>	$o-o-o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o-o-o$ $o-o + o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o$ $o-o-o + o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o$
<b>eptamero</b>	$o-o-o-o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o$ $o-o + o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o + o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o$
<b>ottamero</b>	$o-o-o-o-o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o + o-o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o + o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o-o + o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$
...	...

# Reazioni per Meccanismo

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

La crescita avviene per reazione sequenziale della catena crescente con un monomero.

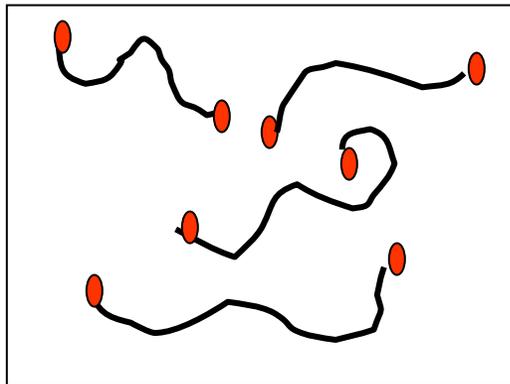
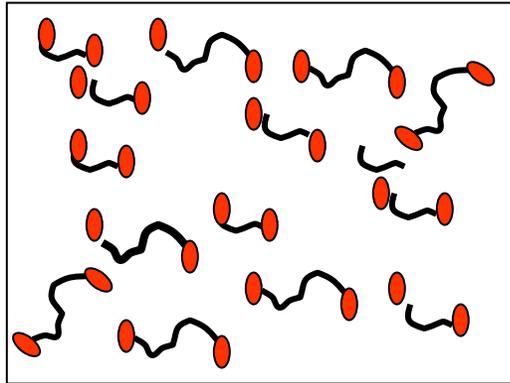
Tale meccanismo prevede l'intervento di una specie iniziante la catena (**iniziatore**).

○ = *monomero*  
- = *legame chimico*  
I = *iniziatore*

Polimerizzazione a catena ( <i>chain</i> )
$I + o \rightarrow I-o$
$I-o + o \rightarrow I-o-o$
$I-o-o + o \rightarrow I-o-o-o$
$I-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o-o-o$
...

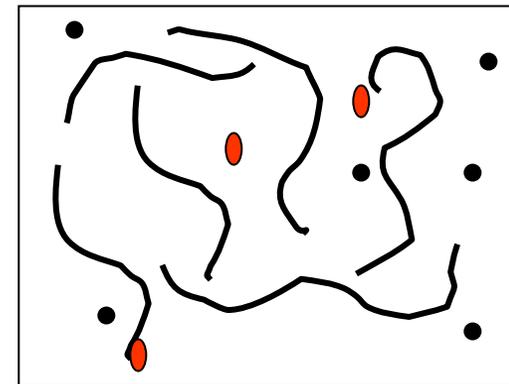
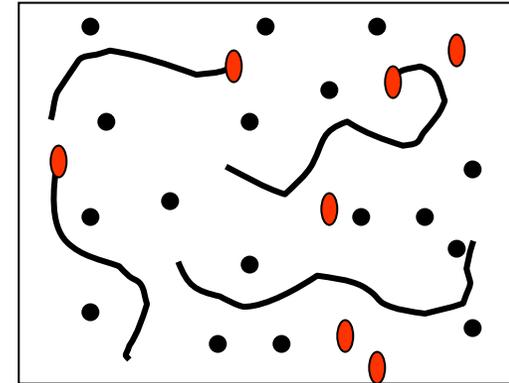
# Reazioni per Meccanismo

## Polimerizzazione per stadi (step)



polimeri più corti  $\approx 10^4$  g/mol

## Polimerizzazione a catena (chain)



polimeri più lunghi  $\approx 10^5 \div 10^6$  g/mol

monomero

Specie attiva

Catena polimerica

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

Avviene per reazioni binarie tra gruppi funzionali mutualmente reattivi (gfmr) presenti nel monomero.

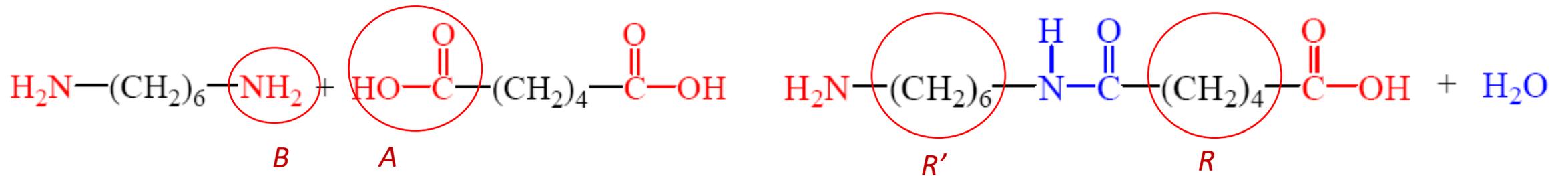
Con la polimerizzazione step-lineare si possono avere sia reazioni di condensazione che di addizione!



# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

**Poliammidi:** si formano per policondensazione con eliminazione di H<sub>2</sub>O

esametilen diammina (EDA) + acido adipico (AA) → PA6,6 (nylon 6,6) + acqua



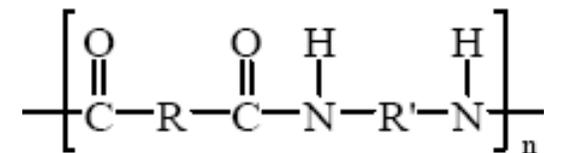
formazione di poliammidi



Attenzione alla stechiometria!!!



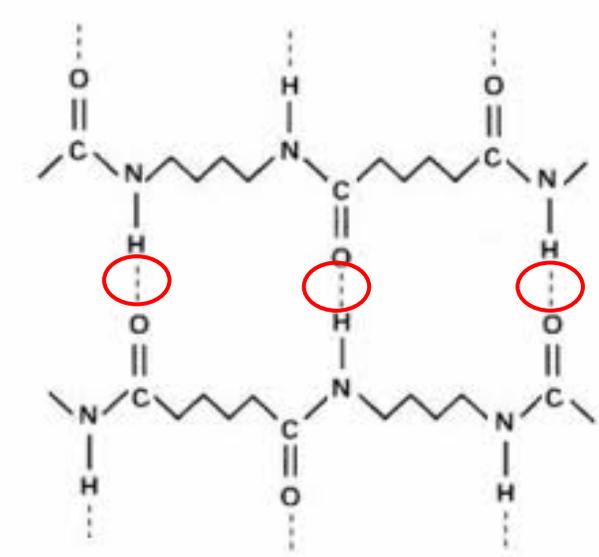
Stechiometria garantita



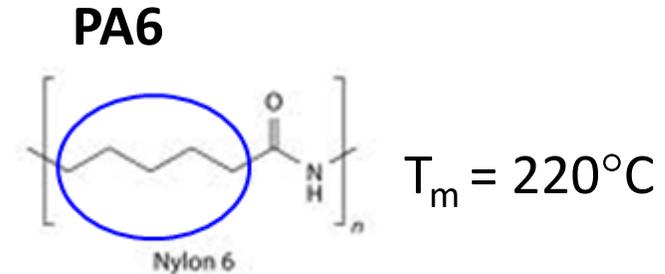
# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

Poliammidi: sono polari e possono formare *legami idrogeno*.

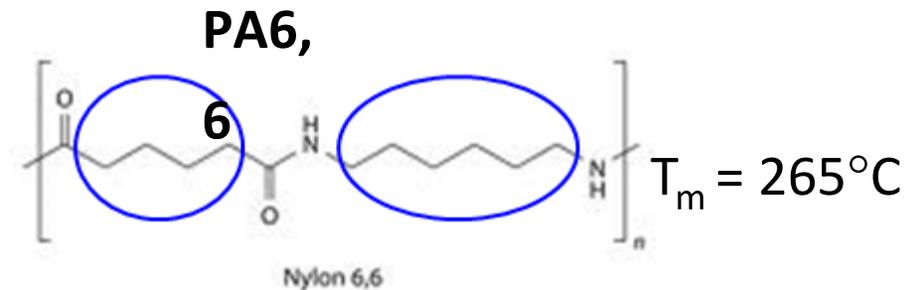
Diverse  $T_g$  e  $T_m$ !



$$T_g = 40^\circ\text{C}$$



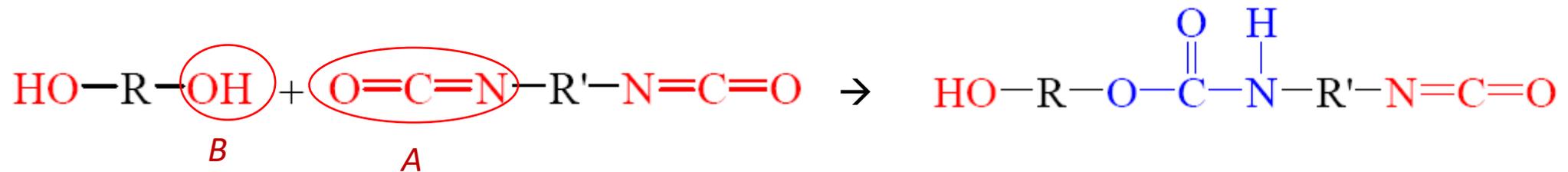
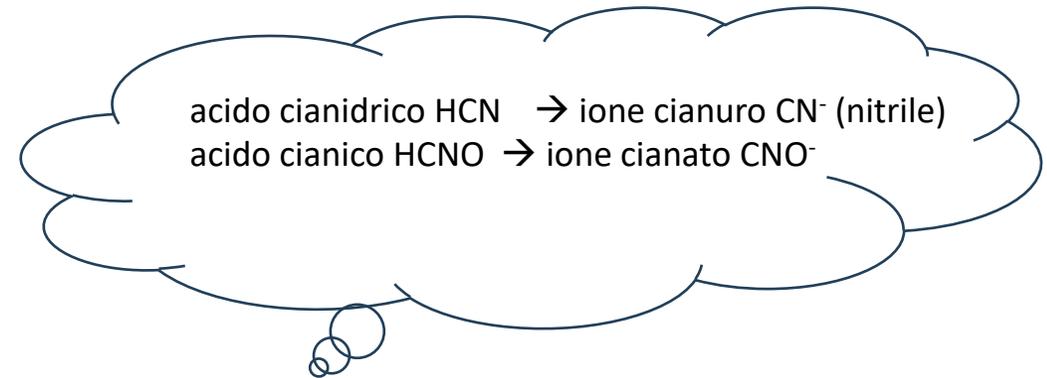
$$T_g = 57^\circ\text{C}$$



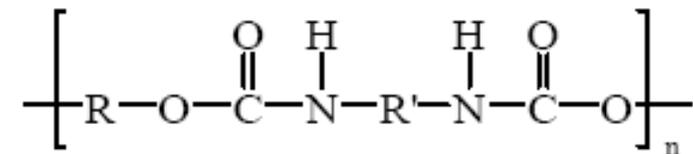
# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

**Poliuretani:** si formano per poliaddizione senza formazione di altre molecole

diolo + diisocianato  $\rightarrow$  poliuretano



formazione di poliuretani



# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

## Principio dell'eguale reattività dei gruppi funzionali

La polimerizzazione avviene **SE** 2 gruppi funzionali mutuamente reattivi collidono.

Al crescere della dimensione molecolare avvengono due fenomeni contrastanti:

- diminuisce la velocità di diffusione molecolare e quindi aumenta il tempo tra due collisioni, ovvero diminuisce la frequenza di collisione molecolare;
- aumenta la durata di ogni incontro.

Tali fenomeni si compensano e il bilancio netto è che la *reattività dei gfmr* è *indipendente* dalla *dimensione* molecolare e **dipende ESCLUSIVAMENTE** dalla loro **concentrazione**!

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

**Teoria di Carothers:** Metodo per prevedere la massa molare di polimeri prodotti mediante la polimerizzazione per stadi (*step*) lineare.

Applicabile a reazioni del tipo:  $RA_2 + RB_2 \rightarrow ARB + RA_2$

stechiometria garantita!!!!

Posto:

$N_0$ : n° di molecole di monomero a  $t = 0$

$N$ : n° di molecole di monomero rimanenti (non reagite) dopo un tempo  $t$  di reazione

Il grado di polimerizzazione *medio numerico*, rispetto l'unità monomerica, si può esprimere come:

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N} \begin{cases} = 1 \rightarrow \text{non c'è polimerizzazione} \\ = \infty \rightarrow \text{polimerizzazione completa} \end{cases}$$

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

## Teoria di Carothers

Ipotizzando che la stechiometria sia rispettata, l'avanzamento della reazione  $p$  al tempo  $t$ , è data da:

$$p = \frac{n^\circ gfr}{n^\circ gf_0} \quad \text{avanzamento della reazione}$$

$gfr$ : gruppi funzionali che hanno reagito  
 $gf_0$ : gruppi funzionali inizialmente presenti

Ad ogni step di reazione il numero totale di molecole cala di 1 unità:

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad \bar{x}_n = \frac{N_0}{N} \quad \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad \longrightarrow \quad \bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

Per avere proprietà tecnologiche buone

$$\bar{x}_n > 100 \Rightarrow p \geq 0,99$$

- Monomeri ad alta purezza
- Reazioni molto efficienti

$$\bar{M}_n = \bar{x}_n \cdot \bar{M}_0$$

$$\bar{M}_0 = \frac{\text{massa dell'unità ripetitiva}}{\text{numero di monomeri nell'unità ripetitiva}}$$

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

**Teoria di Carothers:** importanza della stechiometria esatta

In una reazione del tipo  $RA_2 + RB_2$ , consideriamo che  $RB_2$  sia in eccesso e definiamo il rapporto tra reagenti  $r$  come il numero di gruppi funzionali A e B presenti inizialmente:

$$r = \frac{N_A}{N_B}$$

E il numero di molecole iniziali di monomero assume la forma:

$$N_0 = \frac{N_A + N_B}{2} \quad \longrightarrow \quad N_0 = \frac{N_B(1 + r)}{2}$$

Mentre:

$$n^\circ \text{ A non reagito} = N_A - p \cdot N_A = r \cdot N_B (1 - p)$$

$$n^\circ \text{ B non reagito} = N_B - p \cdot N_A = N_B (1 - p \cdot r)$$

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

**Teoria di Carothers:** importanza della stechiometria esatta

⇒ n° di molecole non reagite al tempo  $t$  è dato dalla:

$$N = \frac{N_{A \text{ non reagito}} + N_{B \text{ non reagito}}}{2} \quad N = \frac{r \cdot N_B(1 - p) + N_B(1 - p \cdot r)}{2}$$

⇒ Ricordando la definizione di  $\bar{x}_n$  e sostituendo  $N_0$  (slide precedente) e  $N$ , otteniamo:

$$\rightarrow \bar{x}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{N_B(1 + r)}{N_B(1 + r - 2p \cdot r)} = \frac{1 + r}{1 + r - 2pr}$$

**Equazione generale di Carothers**

$$\text{SE stechiometria ESATTA } r = 1 \quad \rightarrow \quad \bar{x}_n = \frac{1}{1-p} \quad \text{per } p \rightarrow 1 \quad \bar{x}_n \rightarrow +\infty$$

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

Teoria di Carothers: importanza della stechiometria esatta

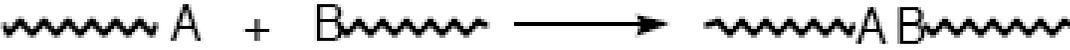
		$\bar{x}_n$		
$r \setminus p$	0,99	0,999	1,000	
1,00	100	1000	$\infty$	
0,99	66,8	166,1	199,0	
0,90	16,1	18,7	19,0	

↓  
aumento eccesso di B

$r = 0,99$  corrisponde ad un eccesso di B dello 0,5% molare!

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

## Cinetica

Nell solita reazione del tipo  $RA_2+RB_2$  

la velocità di reazione è definita:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt}$$

Se è presente anche un catalizzatore: 

abbiamo:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k'[A][B][cat]$$

Inglobando la concentrazione del catalizzatore in  $k = k'[cat]$

$$v = k [A][B]$$

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

## Cinetica

se  $r = 1 \rightarrow [A] = [B] = C$  (ancora una volta stechiometria esatta...)

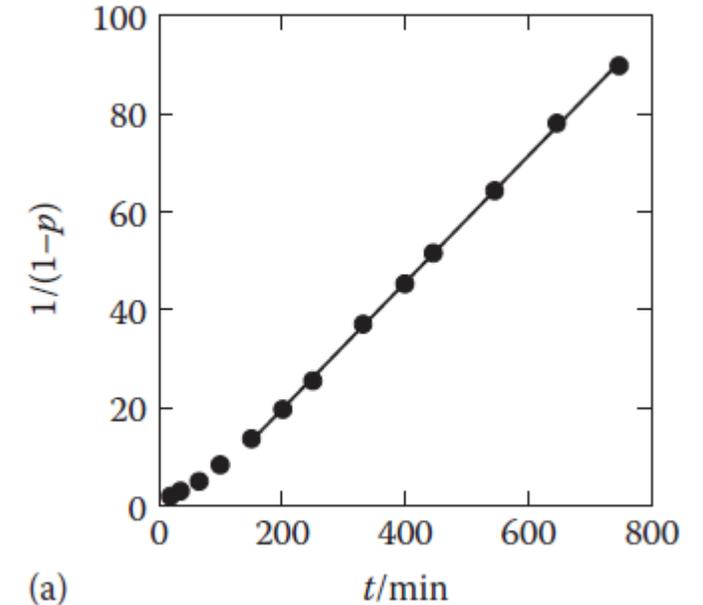
$$-\frac{dC}{dt} = kC^2$$

Integrando tra  $C_0$  (concentrazione a tempo 0) e  $C$  (concentrazione a tempo  $t$ ), si ottiene:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

Tornando al numero di molecole:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} = \bar{x}_n \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{1-p} - 1 = ktC_0$$



Tale equazione è valida sia in presenza che in assenza di un catalizzatore: basta considerare  $k'$  al posto di  $k$ !

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

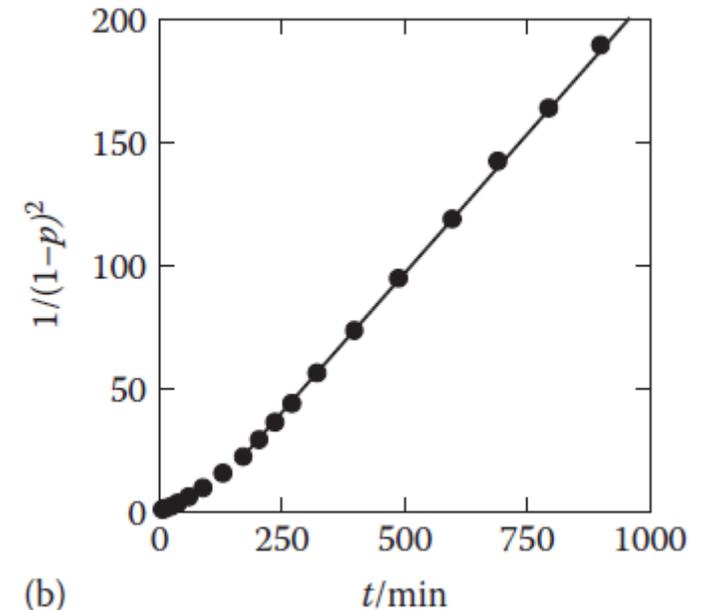
## Cinetica

Nel caso la polimerizzazione sia autocatalitica, ovvero un gruppo funzionale funge allo stesso tempo da catalizzatore (es. gruppo carbossilico nella poliesterificazione), si ha:

$$v = k''[A][B][A]$$

Da cui:

$$-\frac{dC}{dt} = k''C^3 \Rightarrow \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k''t \Rightarrow \frac{1}{(1-p)^2} - 1 = 2k''tC_0^2$$



# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

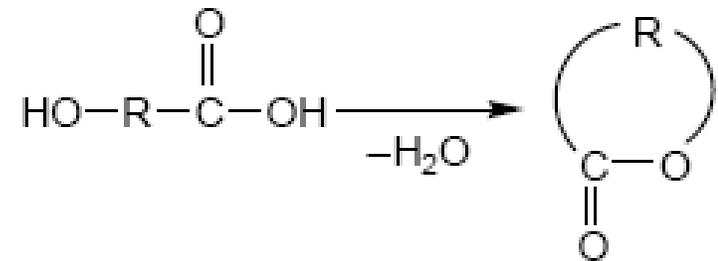
## Cinetica. Considerazioni finali

- Tutto ciò vale nell'assunzione che la controreazione (*depolimerizzazione*) sia *trascurabile*.
- Il modello si applica a molte reazioni di poliaddizione.
- Per reazioni di policondensazione invece è necessario rimuovere i sottoprodotti di reazione.
- La determinazione delle costanti cinetiche  $k$  si fa *sperimentalmente*.

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

## Cinetica. Considerazioni finali

- Il modello non considera i casi in cui ci siano **reazioni intramolecolari** con formazione di anelli chiusi (poliesteri con monomero tipo A-R-B).



Tale possibilità dipende dalla lunghezza di R,  
ovvero dal numero di C in R:

- 5-, 6- e 7- anelli stabili che si formano preferenzialmente rispetto al polimero lineare
- 3-, 4- e da 8- a 11- anelli instabili, *di solito* non si formano
- 12- e più anelli stabili, ma bassa probabilità di formazione

# 1.a Polimerizzazione per stadi (*step*) lineare

## Cinetica. Considerazioni finali

- La formazione di anelli chiusi altera la distribuzione di  $M$  e fa diminuire la  $M_{\max}$  ottenibile
- Dal punto di vista tecnologico, nel caso di formazione di anelli chiusi:
  - si eseguono polimerizzazioni per stadi in bulk (alta concentrazione di monomeri per favorire reazioni bimolecolari rispetto a unimolecolari) per evitare la formazione di anelli
  - si eseguono processi di polimerizzazione a due stadi.

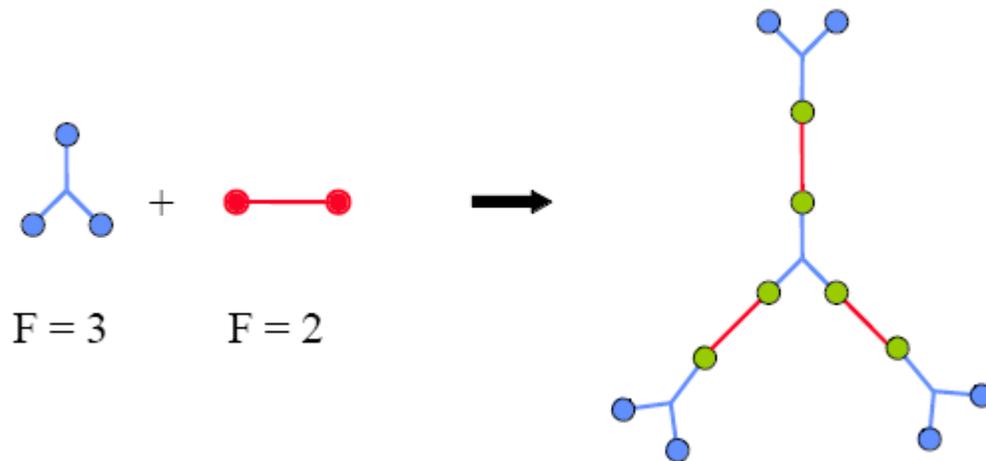
# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

Avviene per reazioni binarie tra gruppi funzionali mutualmente reattivi (gfmr) presenti nel monomero.

Almeno un monomero ha **funzionalità > 2**.

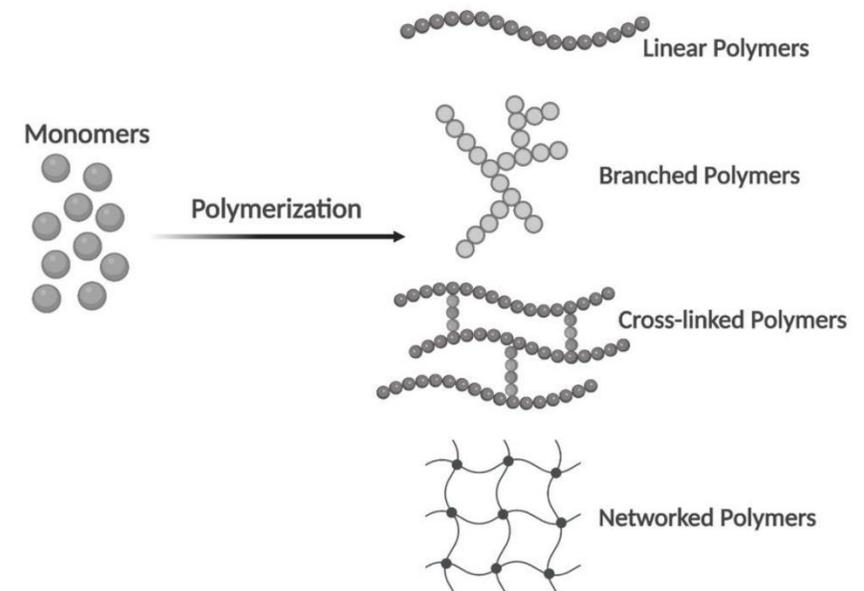
Primo stadio: formazione di un polimero ramificato (*branched*).

La massa molare  $M$  cresce molto rapidamente.



2-Polimerizzazione

(Reminder da introduzione)





# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

## Definizioni.

**Punto di gelo**: punto in cui un liquido inizia a mostrare proprietà pseudo-elastiche. Punto in cui si forma la prima struttura reticolata.

**Gelazione**: fenomeno per cui si ha improvvisa variazione delle caratteristiche della miscela reagente da liquido viscoso a gel solido.

**Gel**: sistema semi-solido composto da una rete solida in cui il liquido è trattenuto.

**Cura**: sinonimo di reticolazione. Reazione chimica attivata allo scopo di cambiare le proprietà fisiche di un polimero termoindurente in maniera irreversibile.

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Definizioni.** IUPAC = *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**Gel:** Nonfluid colloidal network or polymer network that is expanded throughout its whole volume by a fluid.

A gel has a finite, usually rather small, yield stress.

A gel can contain:

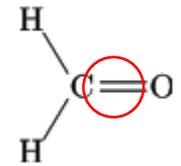
- (i) a covalent polymer network, e.g., **a network formed by crosslinking polymer chains or by nonlinear polymerization;**
- (ii) a polymer network formed through the physical *aggregation* of polymer chains, caused by hydrogen bonds, crystallization, helix formation, complexation, etc., that results in regions of local order acting as the network junction points. The resulting swollen network may be termed a “thermoreversible gel” if the regions of local order are thermally reversible;
- (iii) a polymer network formed through glassy junction points, e.g., one based on block copolymers. If the junction points are thermally reversible glassy domains, the resulting swollen network may also be termed a *thermoreversible gel*;
- (iv) lamellar structures including mesophases, e.g., soap gels, phospholipids, and clays;
- (v) particulate disordered structures, e.g., a flocculent precipitate usually consisting of particles with large geometrical anisotropy, such as in  $V_2O_5$  gels and globular or fibrillar protein gels.

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Resine a base di formaldeide:** si formano in 2 stadi:

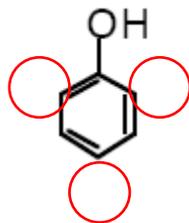
1. Formazione di PREPOLIMERO a basso M (solido o liquido)
2. Forzatura del prepolimero in stampo riscaldato →  
completamento della reticolazione = **CURA**

formaldeide, **bifunzionale**

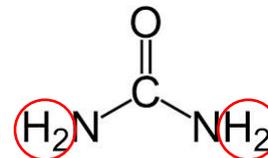


il co-reagente deve avere funzionalità >2

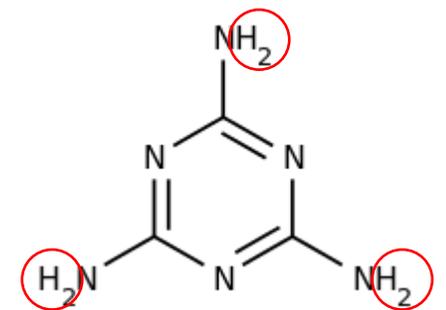
fenolo: f=3



urea: f=4

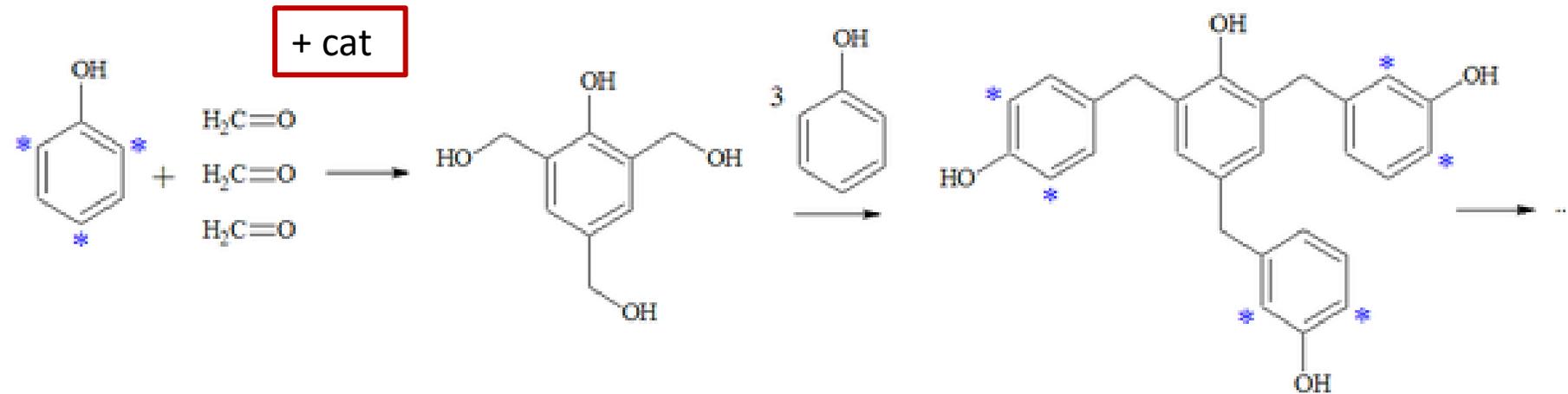


melamina: f=6



# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Resine fenolo-formaldeide.** A seconda di come si conduce la reazione si formano due prodotti diversi:



- Con eccesso di formaldeide (catalisi basica): il prepolimero contiene molti gruppi metiloli ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ ). La reticolazione avviene attivata per via termica per formare **RESOLI**.
- Con eccesso di fenolo (catalisi acida): il prepolimero contiene pochi gruppi metiloli ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ ). Si formano **NOVOLACCHE**.

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

Resine fenolo-formaldeide. **RESOLI**



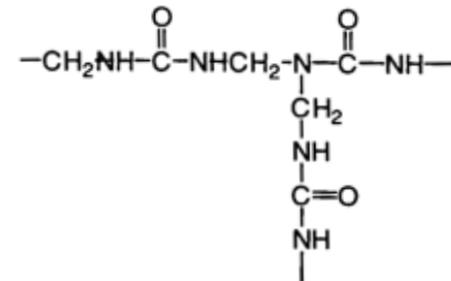
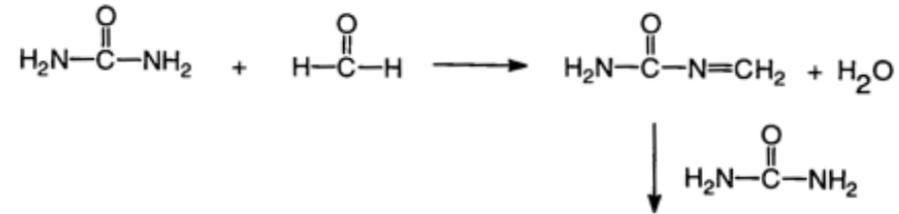
bakelite

*Leo Baekeland -1906*

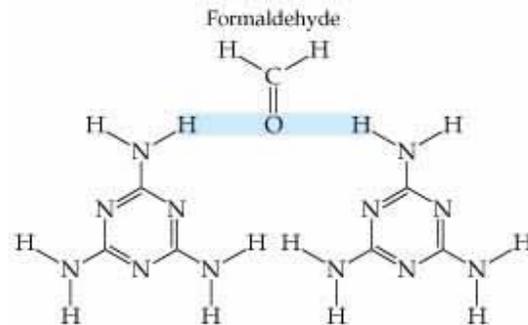


# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

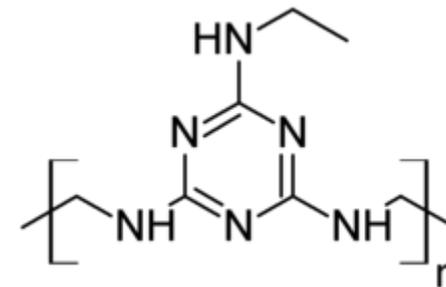
Resine urea-formaldeide.



Resine melamina-formaldeide.



Melamine  
(a)



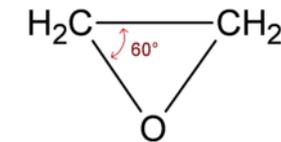
*Formica Corporation – laminato plastico come isolante elettrico: for mica - 1927*

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

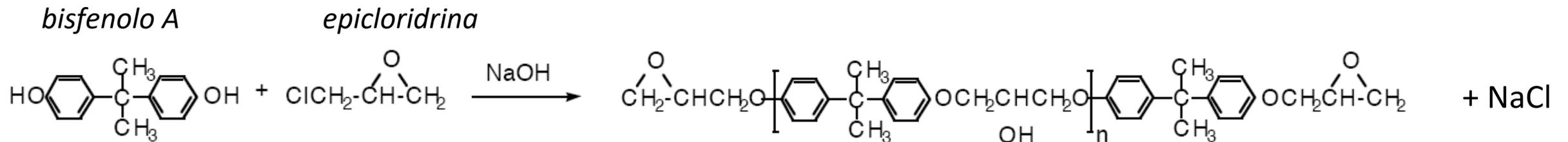
**Resine epossidiche.** Anche in questo caso ci sono 2 stadi:

1. Formazione di un prepolimero a basso M con gruppi finali *epoxy*.

monomeri base: bisfenolo A + epicloridrina



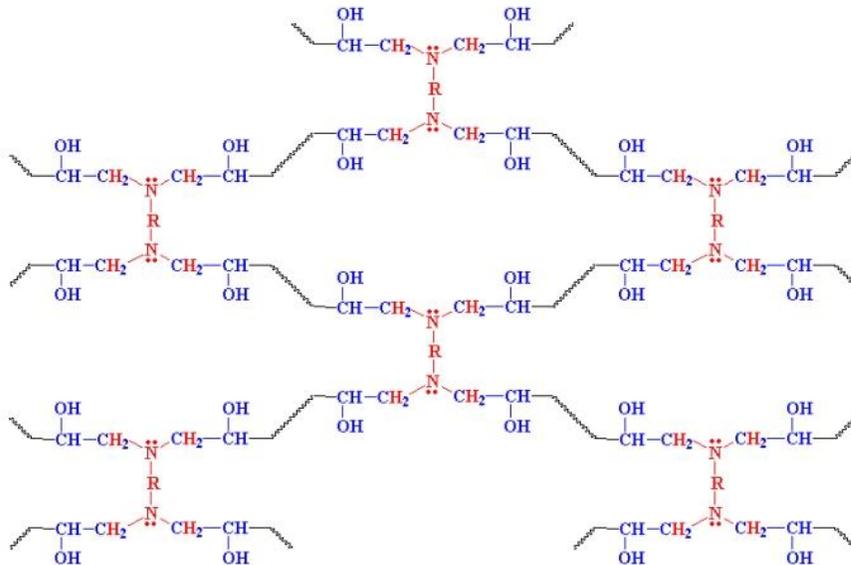
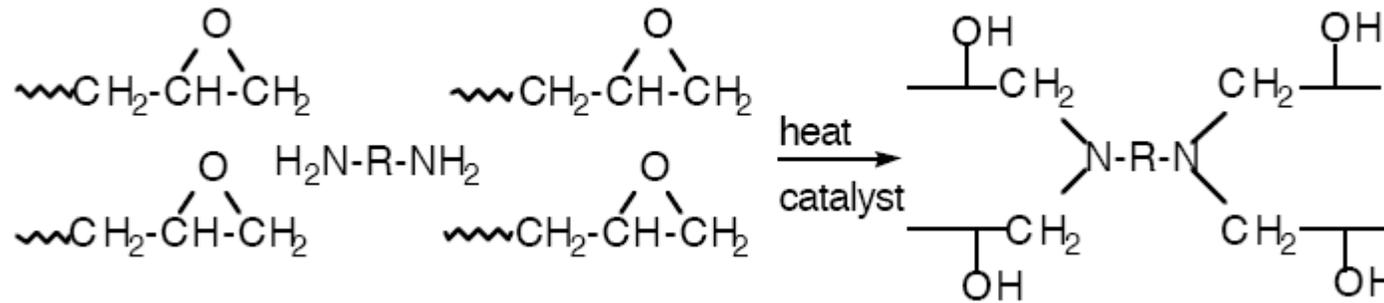
*ossirano*



# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Resine epossidiche.** Anche in questo caso ci sono 2 stadi:

2. Aggiunta di indurente (ammine multifunzionali) e CURA.

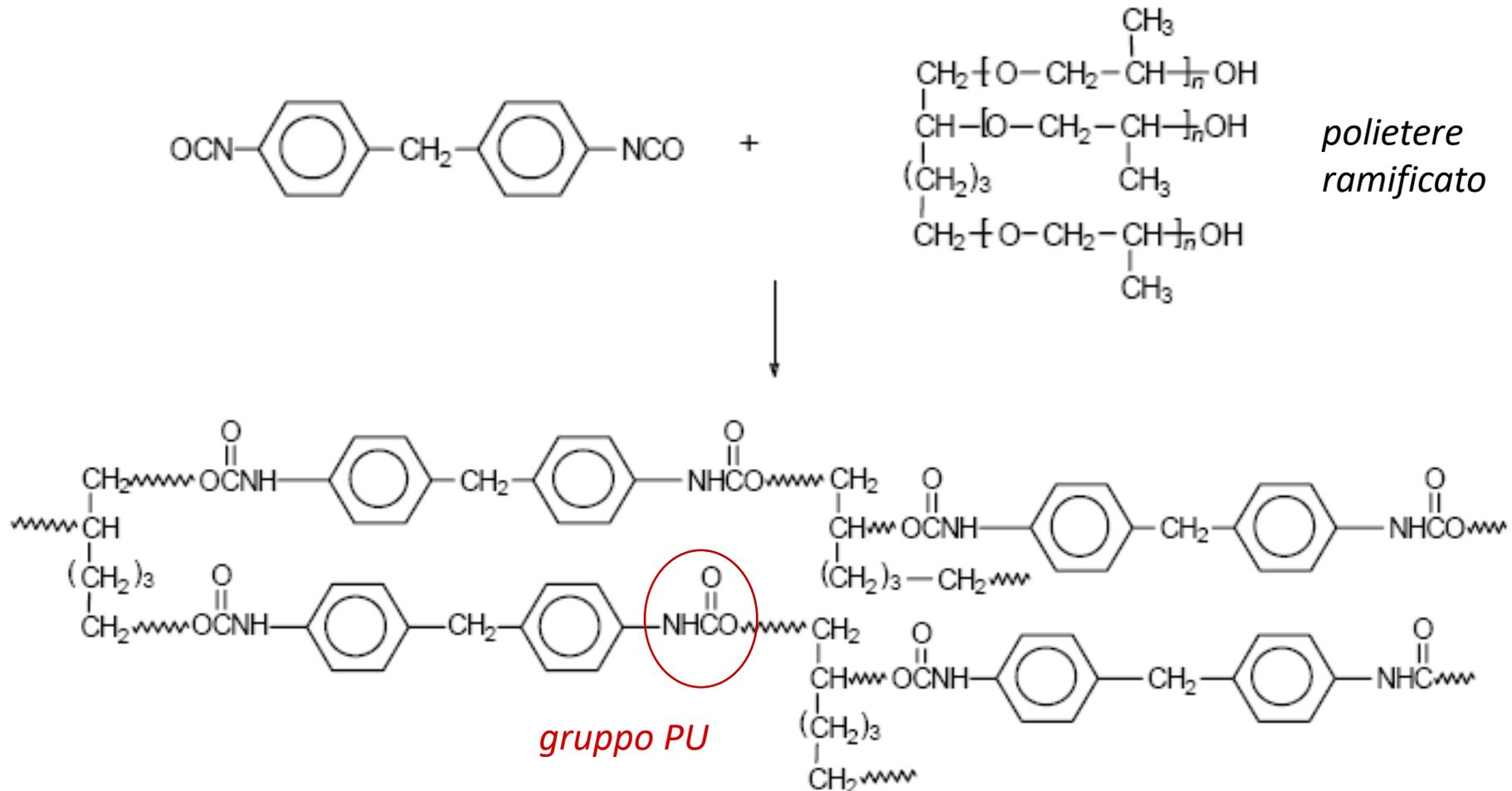


diversi **indurenti** → diversi prodotti  
ammine / poliammidi / resine fenoliche /  
anidridi / isocianati / polimercaptani

basso ritiro durante la cura  
→ adesivi  
→ pitture  
→ **compositi**

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Poliuretani:** elastomeri, schiume rigide e flessibili. Prodotti a partire da diisocianati + prepolimeri ramificati (poliesteri o polieteri).



4-POLIMERIZZAZIONE

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Teoria di Carothers della gelazione:** Metodo per prevedere il punto di gelo.

Ipotesi di bilanciamento stechiometrico dei gfmr

Si definisce  $f_{av}$  = funzionalità media

$$f_{av} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$$

$N_i$ : n° molecole di monomero  $i$  con funzionalità  $f_i$

$N_0$ : n° molecole di monomero iniziali ( $t = 0$ )

$N$ : n° molecole presenti al tempo  $t$

$N$  = molecole NON reagite

n° gfmr iniziali =  $N_0 \cdot f_{av}$

n° gfmr che hanno reagito =  $2(N_0 - N)$  → n° molecole decresce di 1 unità per legame formato da 2 gruppi funzionali che hanno reagito

$$\text{Avanzamento della reazione} = p = \frac{\text{n° gfmr che hanno reagito}}{\text{n° gfmr iniziali}} = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{av}} = \frac{2}{f_{av}} \left(1 - \frac{N}{N_0}\right)$$

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Teoria di Carothers della gelazione:** Metodo per prevedere il punto di gelo.

Ricordando che:  $\bar{x}_n = \frac{N_0}{N}$

$$p = \frac{2}{f_{av}} \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right) \quad \text{ovvero} \quad \bar{x}_n = \frac{2}{2 - f_{av} \cdot p} \quad \text{se } f_{av} = 2 \rightarrow \text{step lineare} \quad \bar{x}_n = \frac{1}{1 - p}$$

se  $f_{av} > 2 \Rightarrow \bar{x}_n \uparrow \uparrow \uparrow$

La gelazione si ha quando  $\bar{x}_n \rightarrow \infty$

$$p_c = \frac{2}{f_{av}}$$

avanzamento critico di reazione

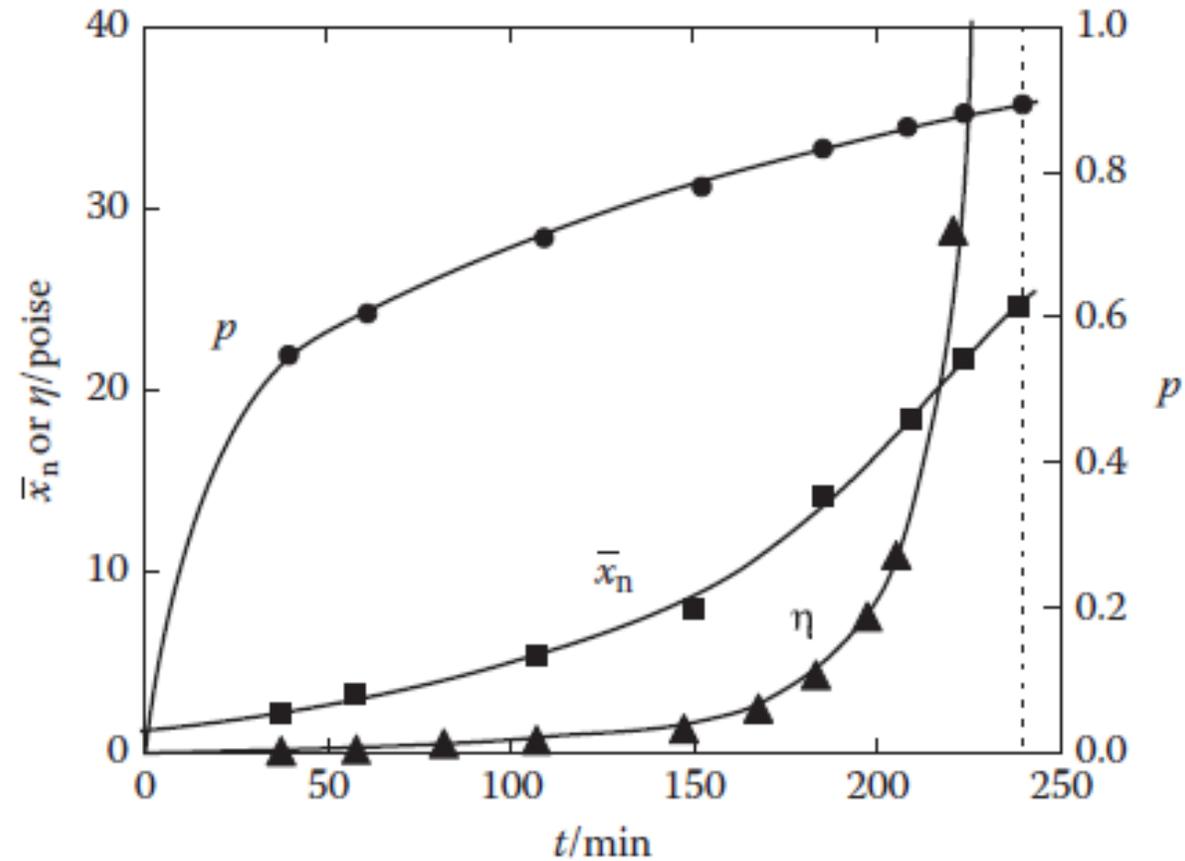
**TABLE 3.4**

Values of  $\bar{x}_n$  for Different Values of  $p$  and  $f_{av}$   
Calculated using Equation 3.23

$f_{av}$	$\bar{x}_n$ at				
	$p=0.50$	$p=0.70$	$p=0.90$	$p=0.95$	$p=0.99$
2.0	2	3.33	10	20	100
2.1	2.10	3.77	18.18	400	Gelled
2.2	2.22	4.35	100	Gelled	Gelled
2.3	2.35	5.13	Gelled	Gelled	Gelled

# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

Teoria di Carothers della gelazione: Metodo per prevedere il punto di gel.



# 1.b Polimerizzazione per stadi (*step*) non lineare

**Teoria di Carothers della gelazione è applicabile a:**

- Poliesteri
- Poliuretani

In questi casi vale il principio dell'eguale reattività dei gruppi funzionali.

**NON è applicabile a:**

- Resine a base di formaldeide  $\Rightarrow$  Si ricorre a modelli statistici
- Resine epossidiche

Il principio dell'eguale reattività dei gruppi funzionali non è soddisfatto poiché la reattività di uno specifico gruppo funzionale viene modificata dal fatto che un altro gruppo funzionale nella stessa molecola può reagire al suo posto.

# 1. Polimerizzazione per stadi (*step*)

## Riassunto - Fattori che influenzano il processo

- Tipo di monomero e stechiometria:  $RA_2 + RB_2$ ,  $RA_2 + RA_2$ ,  $ARB$
- Purezza dei monomeri (per avere  $p$  elevati)
- Catalizzatori / gruppi funzionali autocatalitici
- Rimozione sottoprodotti di condensazione
- Formazione di anelli (reazioni intramolecolari)
- N° di funzionalità ( $f_{av}$ , per la non lineare)

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

La crescita avviene per reazione sequenziale della catena crescente con un monomero.

Tale meccanismo prevede l'intervento di una specie iniziante la catena (**iniziatore**).

Polimerizzazione a catena ( <i>chain</i> )
$I + o \rightarrow I-o$
$I-o + o \rightarrow I-o-o$
$I-o-o + o \rightarrow I-o-o-o$
$I-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o-o-o$
...

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi

**Radicale libero**: specie chimica che possiede un elettrone spaiato che la rende molto reattiva (tempo di vita breve).

La polimerizzazione avviene per addizione di un monomero al sito terminale del radicale libero, detto centro attivo. Dopo l'addizione, il centro attivo si trasferisce all'estremità della catena per una nuova addizione.

### b. Polimerizzazione ionica

- i. Cationica
- ii. Anionica

Il centro attivo in questo caso è caratterizzato dalla presenza di una carica ionica (+ o -).

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### Polimerizzazione per radicali liberi e ionica: caratteristiche comuni

- Da monomeri insaturi (con doppi legami)
- La propagazione avviene per aggiunta di un monomero alla volta -> per addizione (no sottoprodotti).
- In genere, danno polimeri lunghi: anche  $\approx 10^5 \div 10^6$ .

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### Polimerizzazione per radicali liberi e ionica: caratteristiche comuni

- Si distinguono 3 stadi distinti:

1. Iniziazione
2. Propagazione
3. Terminazione

Meccanismo: ogni molecola cresce per addizione di un monomero al centro attivo – sito terminale  
(radicale, catione, anione)

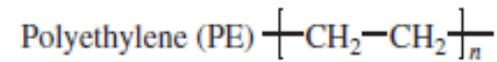
→ trasferimento del centro attivo al sito terminale.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi

Viene solitamente impiegata per la preparazione di polimeri realizzati con monomeri del tipo  $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ .

1. Ethylene  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



Moulded objects, tubing, film, electrical insulation, e.g. 'Alkathene', 'Lupolen'.

4. Styrene  $\text{CH}_2=\text{CH}$

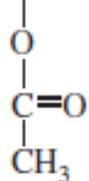


Polystyrene (PS)  $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$

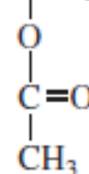


Cheap moulded objects, e.g. 'Styron', 'Hostyren'.  
Modified with rubbers to improve toughness, e.g. high-impact polystyrene (HIPS) and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS). Expanded by volatilization of a blended blowing agent (e.g. pentane) to produce polystyrene foam.

7. Vinyl acetate  $\text{CH}_2=\text{CH}$



Poly(vinyl acetate)  $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$



Surface coatings, adhesives, chewing gum.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi - iniziazione

Per semplicità, la seguente trattazione prende in considerazione un generico monomero vinilico  $\text{CH}_2=\text{CHX}$ .

**Iniziazione:** avviene solitamente in 2 step:

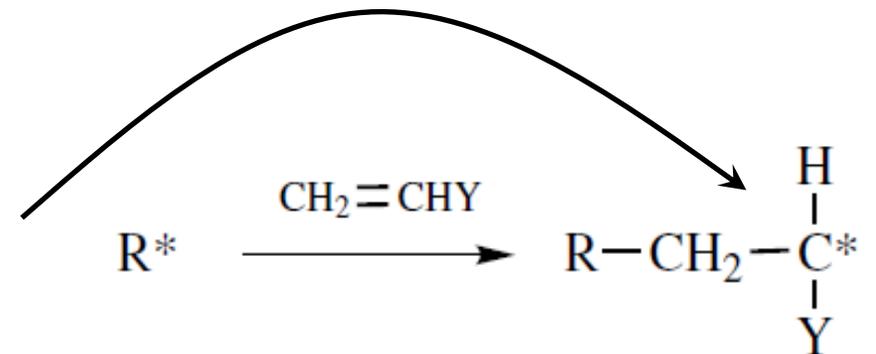
1) formazione del radicale libero

Si parte da un INIZIATORE (I) in grado di produrre il radicale libero ( $\text{R}^*$ )



2) formazione del centro attivo

Il radicale libero reagisce con il monomero creando il centro attivo (\*)

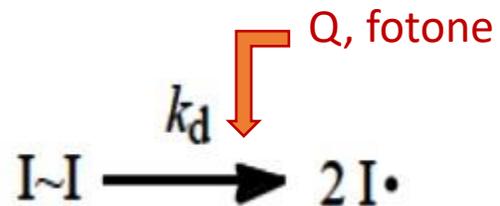


## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Iniziazione – Formazione del radicale libero

La formazione del radicale libero dall'iniziatore (I) può avvenire per:

- Omolisi: rottura di un legame nell'iniziatore in seguito ad uno stimolo esterno. La formazione di RL avviene **solo** durante il tempo di esposizione.
  - Termolisi: Iniziatori con un gruppo termolabile (es. azo composti -N=N-; perossidi -O-O- disolfuri -S-S-) avente bassa T di decomposizione (50 – 100 °C).
  - Fotolisi: La scissione dei legami avviene ad opera di energia radiante (Luce visibile, UV, Raggi  $\gamma$ ).

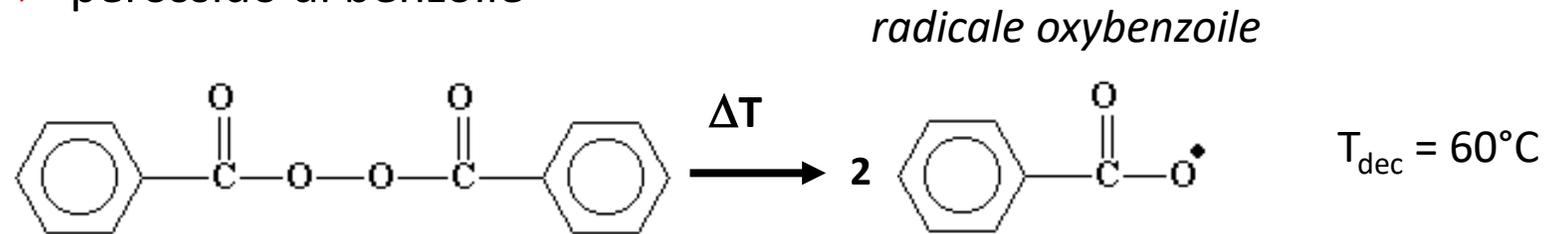


- Reazione redox: trasferimento di un  $e^-$  da altro ione o molecola.

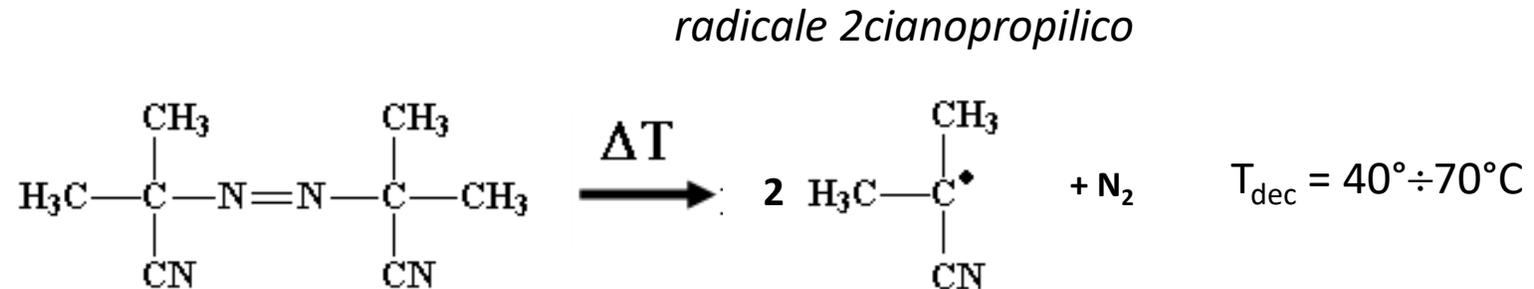
## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Iniziazione – Formazione del radicale libero - Esempi

❖ perossido di benzoile



❖ 2,2'-azobis (2-cianopropano) [azo bis iso butiro nitrile: AIBN]

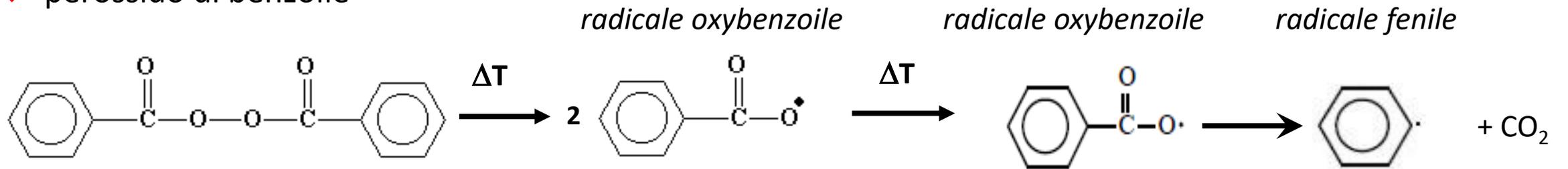


## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Iniziazione – Formazione del radicale libero - Esempi

Alcuni iniziatori possono subire decomposizioni successive con decremento della loro efficienza.

❖ perossido di benzoile

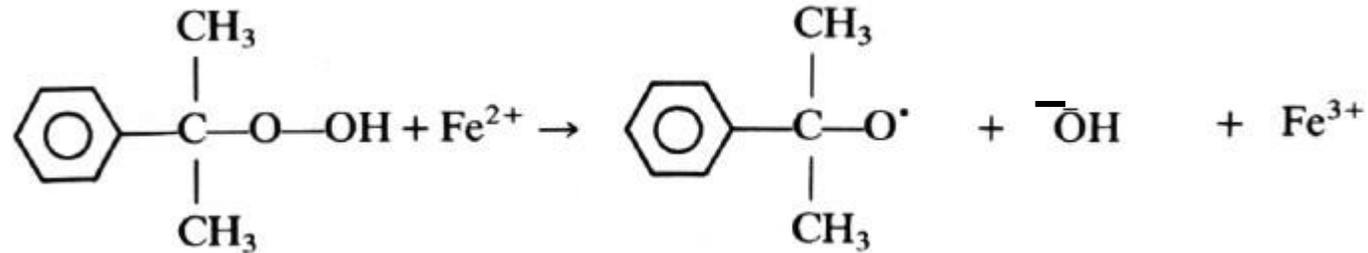


## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Iniziazione – Formazione del radicale libero con reazione redox - Esempi

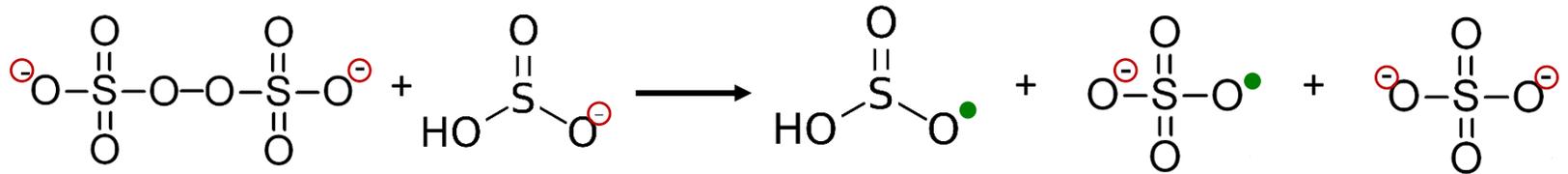
Meccanismo importante quando devo operare a **basse temperature**.

*cumil idroperossido*



*radicale oxicumile*

*ione ossidrilico*



*ione persolfato*

*ione bisolfito*

*radicale bisolfito*

*radical ione solfato*

*ione solfato*

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

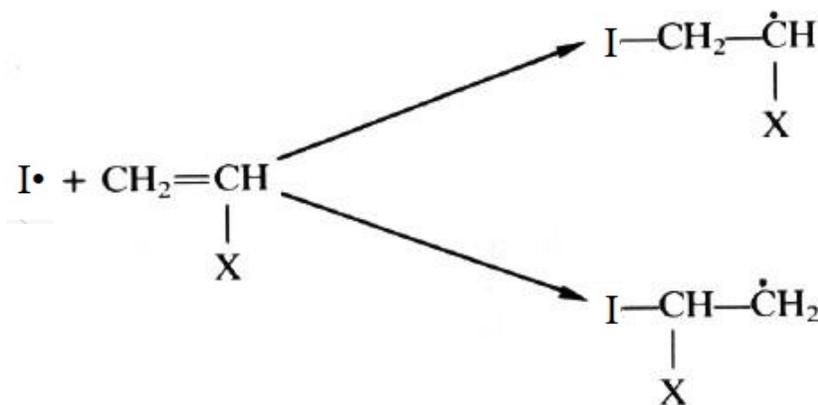
### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Iniziazione – Formazione del centro attivo

Dopo la formazione del radicale libero, si ha il trasferimento del centro attivo sul monomero vinilico  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  che presenta un'insaturazione.

L'iniziatore attacca il **legame  $\pi$**  del carbonio.



L'addizione può avvenire in 2 modi:



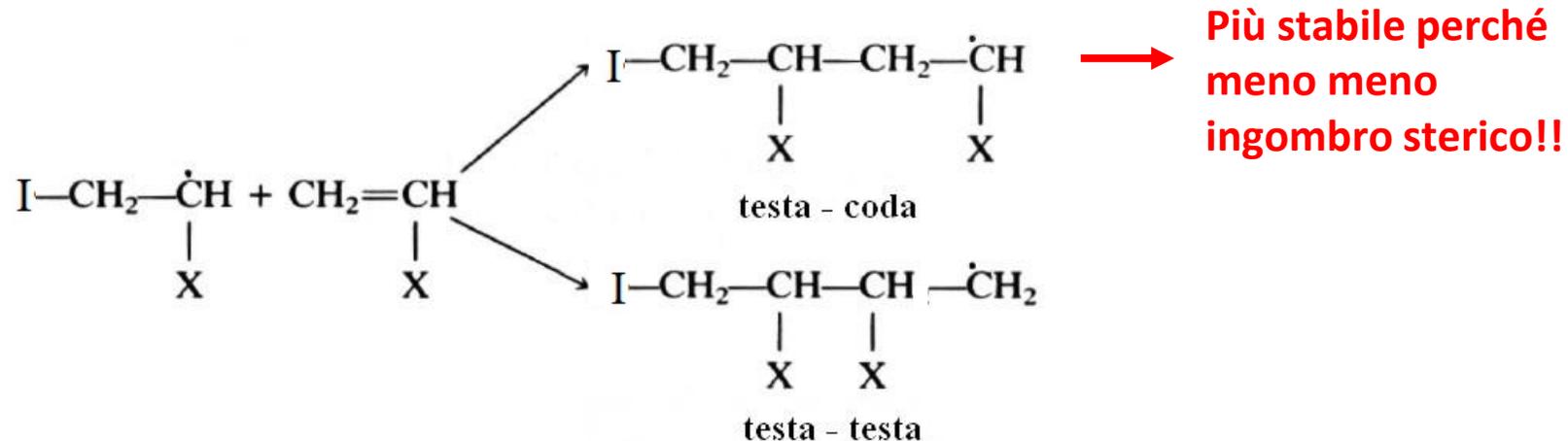
→ Più stabile perché  
meno meno  
ingombro sterico!!

Non tutti i radicali liberi formati sono destinati a reagire con il monomero a causa di reazioni secondarie (i radicali liberi sono molto reattivi...).

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Propagazione

**Propagazione:** crescita della catena polimerica per addizione del monomero al centro attivo e successivo trasferimento dello stesso (tempo nell'ordine dei millisecondi).

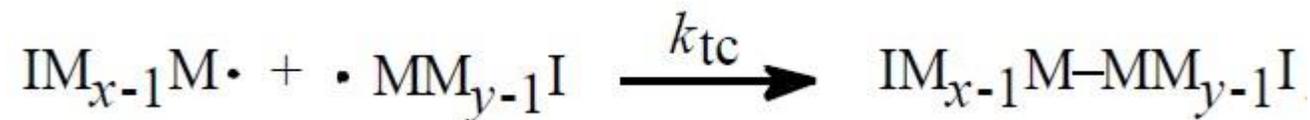
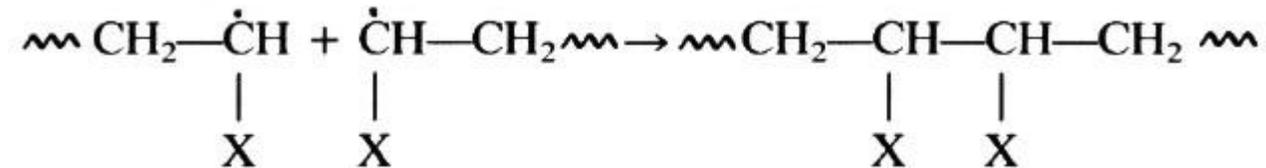


## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Terminazione

La terminazione può avvenire secondo i seguenti meccanismi:

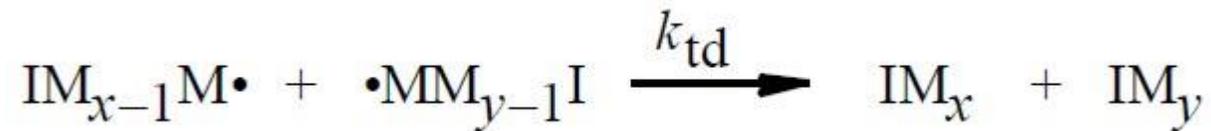
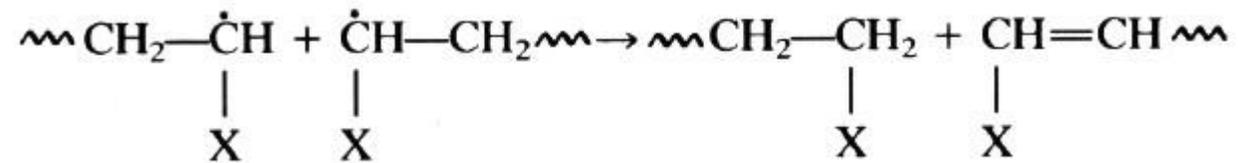
- Combinazione: reazione tra 2 catene polimeriche (testa – testa). L'iniziatore rimane a ciascuna estremità delle catene polimeriche.



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Terminazione

- Disproporzione: un atomo di H viene sottratto da una catena ad un'altra. L'iniziatore rimane ad una sola estremità delle catene polimeriche.



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

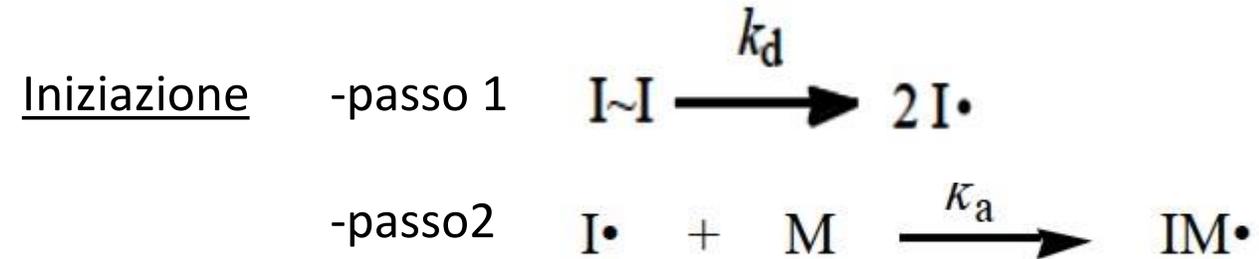
### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Terminazione

- In genere avvengono entrambe le reazioni, in misura diversa a seconda del polimero e delle condizioni di processo:
- PS: prevale la combinazione
- PMMA: prevale la disproporzione (soprattutto  $T > 60^{\circ}\text{C}$ ).

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

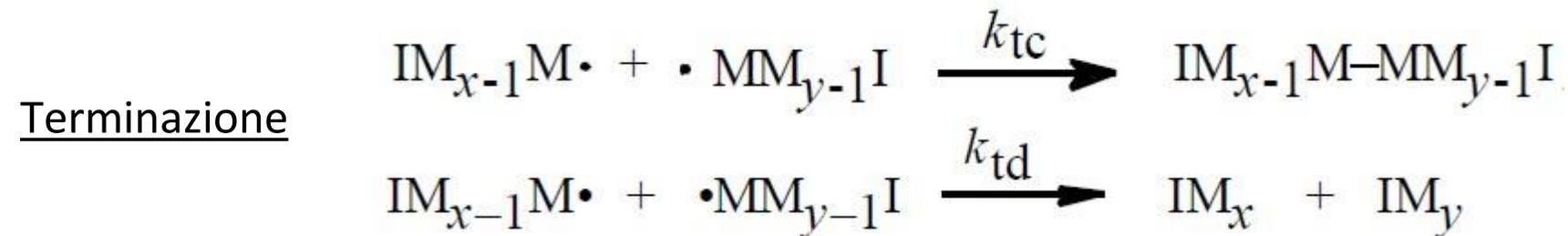
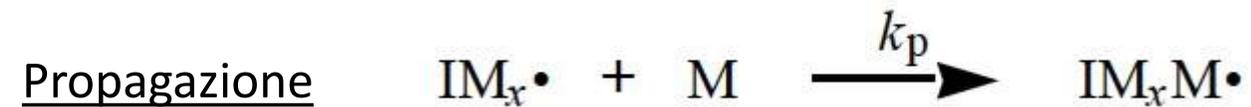
### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Cinetica

Ricapitolando:



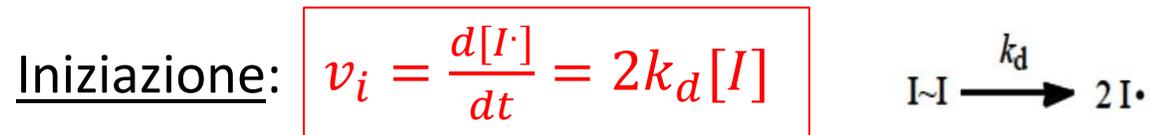
Formazione radicale libero: **lenta**  
(passo limitante)

Creazione centro attivo: **veloce**



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Cinetica



$[M]$  consumato nell'iniziazione trascurabile (rispetto alla propagazione)

La velocità di propagazione è data da:  $v_p = -\frac{d[M]}{dt}$

$$v_p = k_p[M_1\cdot][M] + k_p[M_2\cdot][M] + \dots + k_p[M_i\cdot][M] + \dots$$

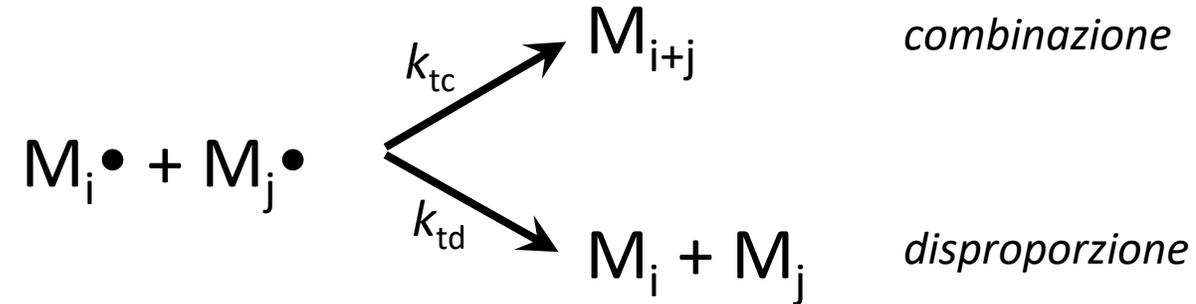
$$= k_p[M] \underbrace{([M_1\cdot] + [M_2\cdot] + \dots + [M_i\cdot] + \dots)}_{\sum_{i=1}^{\infty} [M\cdot_i] = [M\cdot]}$$

$$v_p = k_p[M\cdot][M]$$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Cinetica

Terminazione:



La velocità di terminazione è data:  $v_t = - \frac{d[M \cdot]}{dt} = 2k_{tc}[M \cdot][M \cdot] + 2k_{td}[M \cdot][M \cdot] = 2 [M \cdot]^2 \underbrace{(k_{tc} + k_{td})}_{k_t}$

Il fattore 2 e l'uso della concentrazione  $[M \cdot]$  si deve al fatto che 2 catene di qualsivoglia lunghezza vengono consumate in 1 reazione di terminazione:

$$v_t = 2k_t[M \cdot]^2$$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Cinetica

All'inizio della polimerizzazione ( $t = 0$ ):  $v_i \gg \gg v_t$

In fase di propagazione:  $[M^\bullet]$  aumenta rapidamente e quindi anche  $v_t$  aumenta finché si raggiunge lo stato stazionario:  $v_i = v_t$

Se ciò non si verificasse, la reazione andrebbe fuori controllo!

Le condizioni di stato stazionario sono definite dalla:

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = - \frac{d[M^\bullet]}{dt}$$

Sostituendo dalle precedenti:

Ovvero:  $[M^\bullet] = \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2}$

$$\begin{array}{c} \downarrow \qquad \qquad \downarrow \\ v_i = 2k_t [M^\bullet]^2 \end{array}$$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Cinetica

Ricordando come avviene la fase di propagazione:  $v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M\cdot][M]$

si può definire un'espressione generale della **velocità di polimerizzazione in stato stazionario** come funzione del consumo del monomero [M]:

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M\cdot][M] = k_p[M] \left( \frac{v_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ovvero:  $v_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} v_i^{1/2} [M]$   **$v_p = \text{rate of polymerization!}$**

Dipende dalla terminazione

Dipende dall'iniziazione

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Grado di polimerizzazione

Il grado di polimerizzazione medio numerico si può esprimere come:

$$\bar{x}_n = \frac{\text{n° moli } M \text{ consumato per unità di } t}{\text{n° moli } P \text{ formatosi per unità di } t}$$

n° moli M consumate per unità di t:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^\bullet]$$

n° moli P formatosi per unità di t:

$$\frac{d[M_n]}{dt} = k_{tc}[M^\bullet]^2 + 2k_{td}[M^\bullet]^2$$

↓  
Si forma 1 molecola di polimero!

↓  
Si formano 2 molecole di polimero!

- La formula in precedenza era diversa perché l'avevamo vista come consumo di catene con centro attivo, non come formazione di polimero!

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Grado di polimerizzazione

In stato stazionario, il grado di polimerizzazione medio numerico può quindi essere espresso come:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M][M^\bullet]}{k_{tc}[M^\bullet]^2 + 2k_{td}[M^\bullet]^2}$$

Ricordando che:  $[M^\bullet] = \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2}$

Allora: 
$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{\left(\frac{v_i}{2}\right)^{1/2} \underbrace{\left(\frac{k_{tc}}{\sqrt{k_t}} + \frac{2k_{td}}{\sqrt{k_t}}\right)}_{\sqrt{k_t} \left(1 + \frac{k_{td}}{k_t}\right)}}$$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Grado di polimerizzazione

Posto  $q = k_{td}/k_t$  ( $q = 0$  solo combinazione,  $q = 1$  solo disproporzione), il grado di polimerizzazione medio numerico risulta:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{\left(\frac{v_i}{2}\right)^{1/2} k_t^{1/2} (1 + q)}$$

Ricordando che la velocità di iniziazione è proporzionale alla concentrazione di iniziatore:

$$v_i = \frac{d[I\cdot]}{dt} = 2k_d[I]$$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Grado di polimerizzazione

Si ottiene:

$$\bar{x}_n \propto \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad v_p \propto [M][I]^{1/2}$$

- Aumentando [M] crescono sia la velocità di propagazione che il grado di polimerizzazione.
- Aumentando [I] cresce la velocità di propagazione ma diminuisce il grado di polimerizzazione.
- All'avanzare della reazione sia [M] che [I] decrescono spingendo la reazione a fermarsi.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Grado di polimerizzazione

Valori di costanti cinetiche  $k_d$  per alcuni iniziatori:

Initiator	Solvent	$T$ (°C)	$k_d$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Benzoyl peroxide	Benzene	30	$4.80 \times 10^{-8}$	116
		70	$1.38 \times 10^{-5}$	
	Toluene	30	$4.94 \times 10^{-8}$	121
		70	$1.10 \times 10^{-5}$	
AIBN	Benzene	40	$5.44 \times 10^{-7}$	128
		70	$3.17 \times 10^{-5}$	
	Toluene	70	$4.00 \times 10^{-5}$	121

AIBN = *azo bis iso butiro nitrile*

La velocità di decomposizione dipende da:

- da  $T$
- dal solvente utilizzato

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Grado di polimerizzazione

Valori di costanti cinetiche  $k_p$  e  $k_t$  per alcuni sistemi:

Monomer	T (°C)	$k_p$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$k_t$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) × 10 <sup>-6</sup>
Styrene	25	44	48
	30	55	51
	60	176	72
Vinyl acetate	25	1012	59
Vinyl chloride	25	3130	2300
Vinylidene chloride	25	6.6	0.175
Acrylonitrile	25	52	5
Ethylene*	83	470	1050
Methyl methacrylate	40	513	47

Le velocità di Propagazione e Terminazione dipendono da:

- T

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Autoaccelerazione

$$v_p \propto [M][I]^{1/2}$$

Quando [M] è ancora alta, la velocità  $v_p$  può crescere molto rapidamente. (autoaccelerazione, effetto Trommsdorff-Norrish o effetto gelo).

Le polimerizzazioni radicaliche sono esotermiche.

Se la dissipazione di calore non è adeguata → **esplosione**

⇒ Per limitare il pericolo di autoaccelerazione:

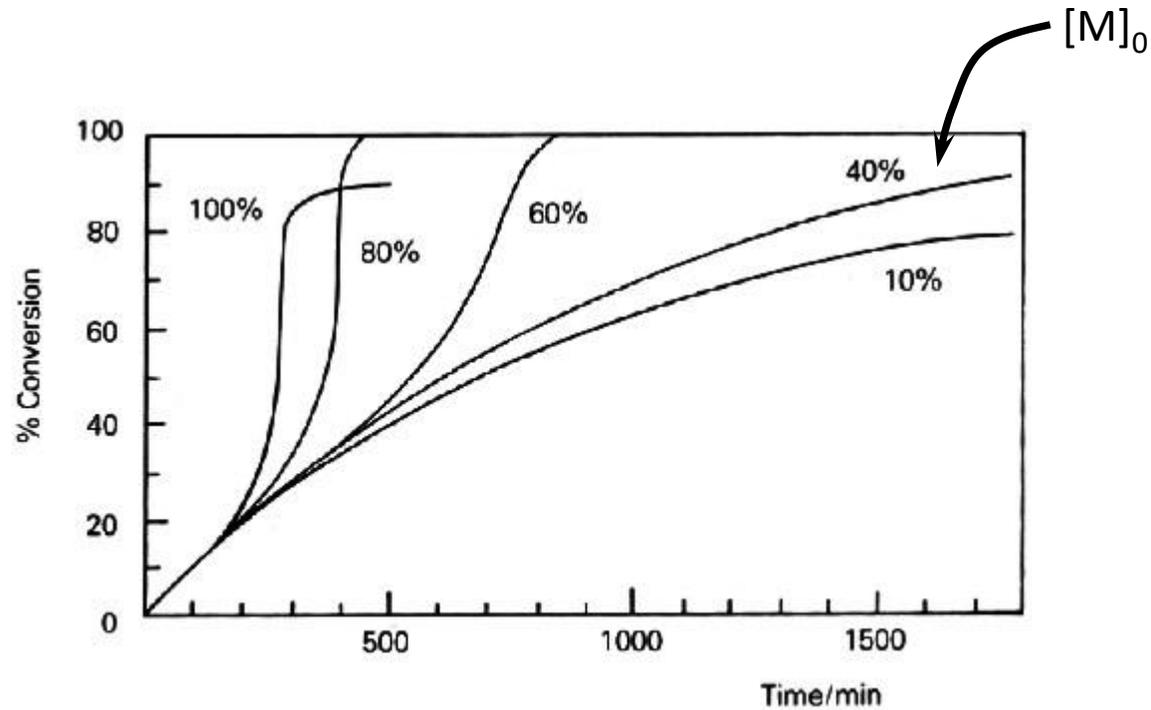
- Fermare la reazione prima di raggiungere la viscosità critica
- Lavorare in presenza di solventi (reazioni di trasferimento)

Monomer	Heat of Polymerization (kcal/gmol)
Methyl Styrene	-8.4
Methyl Methacrylate	-13.5
Styrene	-16.7
Vinylidene Chloride	-18
Methyl Acrylate	-18.8
Isobutene	-12.3
Vinyl Acetate	-21
Isoprene	-17.8
1,3-butadiene	-17.4
Vinyl Chloride	-22.9
Tetrafluoroethylene	-37.2
Propylene	-20.5
Ethylene	-22.7

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Autoaccelerazione

Esempio: polimerizzazione di MMA -> PMMA.



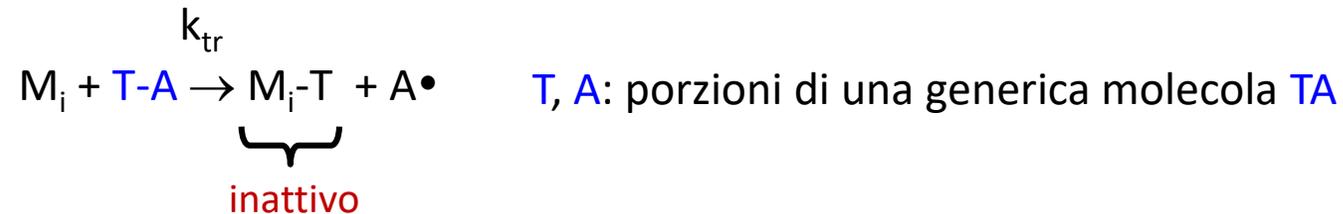
$v_p$  è proporzionale alla pendenza della curva

$$v_p \propto [M][I]^{1/2}$$

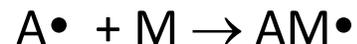
## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Reazioni di trasferimento catena (*transfer*)

Il grado di polimerizzazione misurato sperimentalmente è spesso minore a quello stimato, a causa di reazioni secondarie che possono interessare monomero, iniziatore o solvente.



Il radicale  $A^\bullet$  può iniziare nuovamente la polimerizzazione se e solo se la reazione è veloce.



➤ Posso utilizzare opportuni agenti chimici per regolare il processo!

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Reazioni di trasferimento catena (*transfer*)

Maggiore è il rapporto  $k_{tr}/k_p$ , più efficace è il trasferimento catena, minore risulterà il grado di polimerizzazione.

	Compound	Bond cleaved (T-A)	Transfer constant ( $k_{tr}/k_p$ )
Monomero Iniziatore	Styrene	H—C(Ph):CH <sub>2</sub>	$7 \times 10^{-5}$
	Benzoyl peroxide	PhCOO—OOCPh	$5 \times 10^{-2}$
Solvente	Benzene	H—Ph	$1.8 \times 10^{-6}$
	Toluene	H—CH <sub>2</sub> Ph	$1.2 \times 10^{-5}$
	Chloroform	H—CCl <sub>3</sub>	$5 \times 10^{-5}$
	Carbon tetrabromide	Br—CBr <sub>3</sub>	2.2
	Dodecyl mercaptan	H—SC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	14.8

➤ La scelta del solvente diventa un fattore importante nel processo di produzione!

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Reazioni di trasferimento catena (*transfer*)

Se il trasferimento non coinvolge un agente chimico, ma direttamente il polimero (reazioni intramolecolari), **si possono formare ramificazioni (branched)**, senza che queste alterino il grado di polimerizzazione.



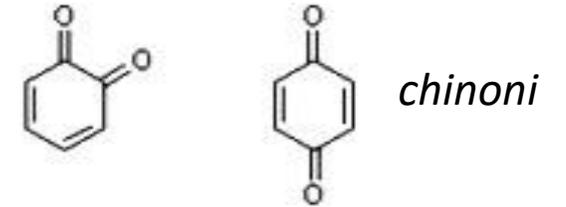


## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Inibitori e ritardanti

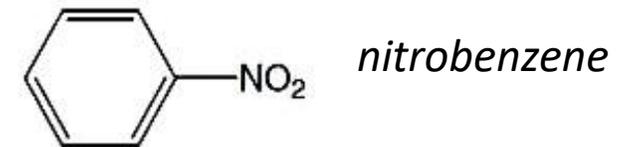
#### Inibitori

Sostanze che reagiscono in modo efficiente con i centri attivi per dare altre specie (radicaliche o non) incapaci di ri-iniziare la polimerizzazione



#### Ritardanti

Sostanze che reagiscono in modo meno efficiente con i centri attivi per dare altre specie (radicaliche o non) capaci di ri-iniziare la polimerizzazione, ma più lentamente



#### Autoinibizione

Trasferimento catena al monomero e formazione di una molecola stabile



Bassa velocità di polimerizzazione  $\bar{x} < 20 \rightarrow$  oligomeri

*monomeri alilici*

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Inibitori e ritardanti

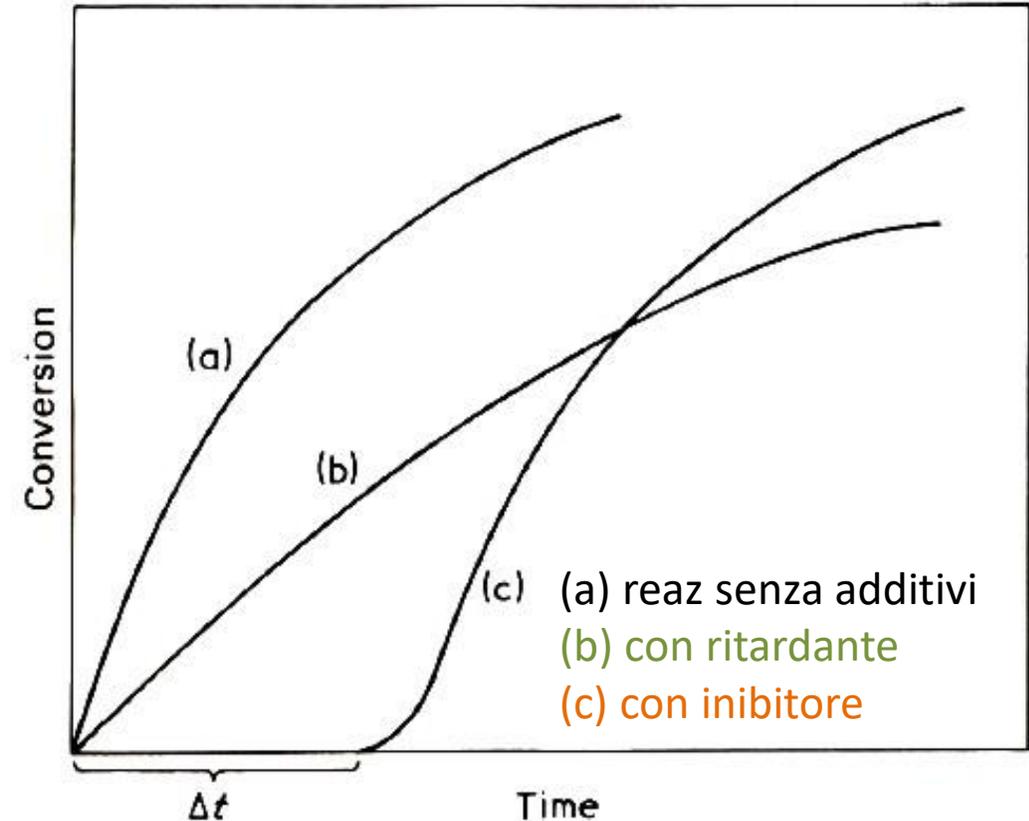
O<sub>2</sub> può essere sia ritardante che **inibitore**

Le polimerizzazioni RL sono condotte in atm inerte!

**OK** aggiunta di **Inibitori** ai monomeri (in piccole quantità)  
evita la polimerizzazione durante il trasporto / immagazzinamento

**MA** necessità di purificazione prima dell'uso (non sempre possibile)

- [I] ↑
- utilizzo di inibitore che sia inattivo senza O<sub>2</sub>



$\Delta t$  = tempo di induzione = tempo di consumo dell'inibitore

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Distribuzione di massa molare

- ◆ Terminazione x combinazione
- ◆ Terminazione x disproporzione
- ◆ Transfer
- ◆ Formazione anelli

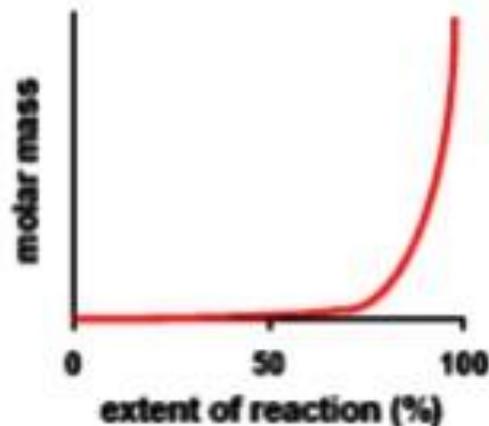
distribuzione + stretta

distribuzione + larga

distribuzione + larga

distribuzione + larga

#### Polimerizzazione per stadi (step)



#### Polimerizzazione a catena (*chain*)



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Effetti della temperatura

iniziazione

$$v_i = 2k_d[I]$$

propagazione

$$v_p = k_p[M^\bullet][M]$$

terminazione

$$v_t = 2k_t[M^\bullet]^2$$

La temperatura ha influenza esplicita su tutte le cinetiche (Arrhenius), quindi sia sulla velocità che sul grado di polimerizzazione:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

*Dove a seconda della reazione  $k$ ,  $A$  e  $E_{att}$  assumeranno i pedici:  
 $d$ : decomposizione;  
 $p$ : propagazione;  
 $t$ : terminazione*

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Effetti della temperatura

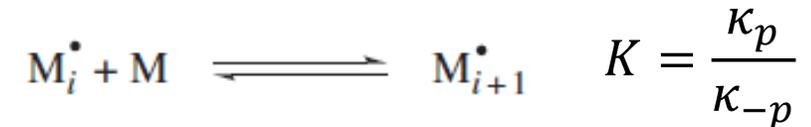
L'aumento di T causa:

- un aumento di  $[M\bullet]$  ovvero ci sono più catene che crescono;
- un aumento del consumo di monomero
- un aumento della probabilità di terminazione
- un decremento del grado di polimerizzazione dovuto anche al prevalere del fenomeno di trasferimento catena
- un aumento della **depropagazione** (reazione inversa), ritenuta finora trascurabile.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Effetti della temperatura

Consideriamo la depropagazione dal punto di vista termodinamico:



In condizioni di equilibrio:  $\Delta G_p = \Delta G_p^\circ + RT \ln K_p = 0$  e  $\Delta G_p^\circ = -RT \ln K_p$

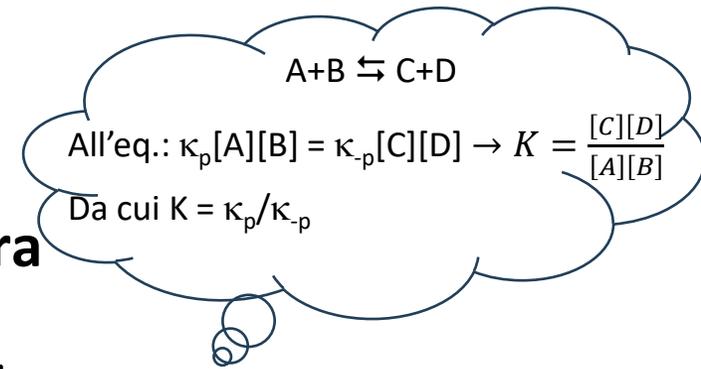
La costante di equilibrio  $K_p$  viene espressa dalla:

$$K_p = \frac{[M^\bullet]_{eq}}{[M^\bullet]_{eq}[M]_{eq}} = [M]_{eq}^{-1}$$

E quindi:  $\Delta G_p^\circ = +RT \ln [M]_{eq}$

$[M]_{eq}$  è la concentrazione del monomero all'equilibrio.

↑  
 $k_p$  è assunto essere indipendente da  $i$



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Effetti della temperatura

Ricordando che:  $\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0$

Trovo che:  $\Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = RT \ln [M]_{eq}$  e  $\ln [M]_{eq} = \frac{\Delta H_p^0}{RT} - \frac{\Delta S_p^0}{R}$

Dove:

$\Delta H_p^0$ : entalpia di propagazione standard (-50 ÷ -100 kJ/mol) formazione di un legame  $\sigma$  al posto di uno  $\pi$  → **Esotermica!**

-> se prevale  $\Delta H_p^0$  allora è favorita la propagazione

$\Delta S_p^0$ : entropia di propagazione standard poiché la propagazione aumenta il grado di ordine del sistema.

-> se prevale  $\Delta S_p^0$  allora è favorita la depropagazione

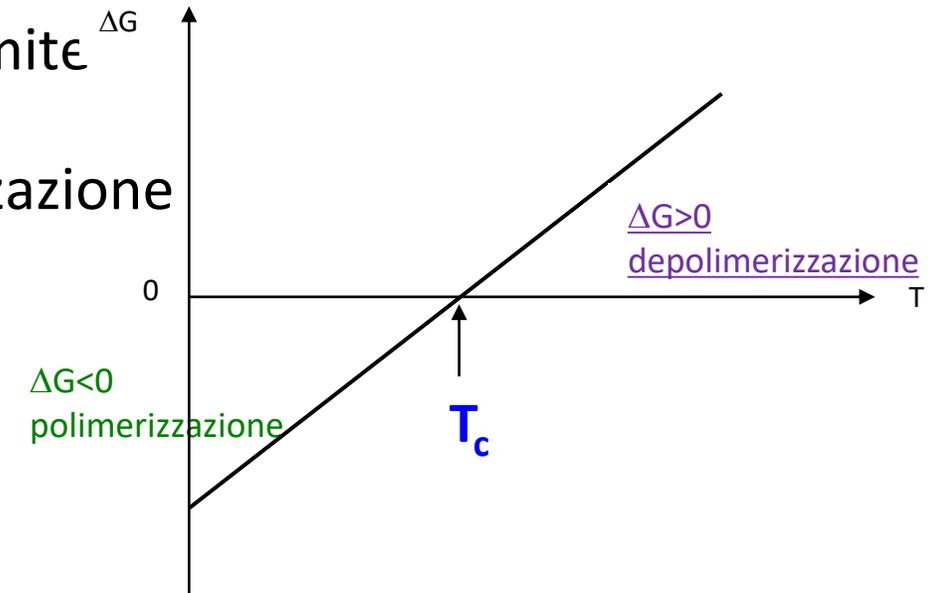
## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Effetti della temperatura

**All'aumentare di T il termine entalpico diminuisce e prevale la reazione inversa!**

Per ogni sistema, esisterà quindi una temperatura limite detta **ceiling temperature** oltre la quale la polimerizzazione non avviene:

$$T_c = \frac{\Delta H_p^\circ}{\Delta S_p^\circ + R \ln\{[M]_{\text{bulk}}\}}$$



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Effetti della temperatura

Alcune valori di *ceiling temperature*: attenzione al controllo di T per alcuni monomeri!

<i>Monomero</i>	<i>- ΔH [kJ/mol]</i>	<i>T<sub>c</sub> [°C]</i>
stirene	69	310
MMA	55	220
etilene	94	400
propilene	69	300
α metil stirene	35	61
isobutilene	48	50

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Metodi industriali

- Polimerizzazione in massa (*bulk*)
- Polimerizzazione in soluzione
- Polimerizzazione in sospensione
- Polimerizzazione in emulsione

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Polimerizzazione in massa (*bulk*)

- Il monomero (liquido) e l'iniziatore (solubile nel monomero) sono introdotti insieme in un reattore.

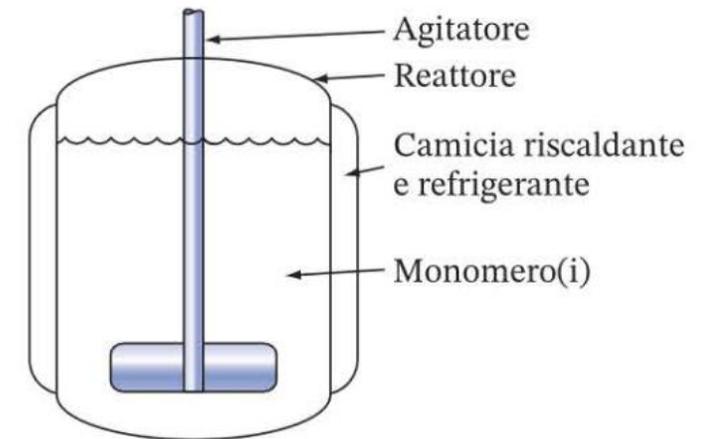
- Utilizzando  $[M]_0$  elevata si ottengono  $\Rightarrow v_p$  e  $x_n$  elevati

- **PROBLEMI**

- di agitazione (aumento rapido di viscosità)
- di trasferimento calore (autoaccelerazione)
- limitare  $x \rightarrow$  recupero M non reagito (per ragioni economiche)
- eventuale insolubilità del polimero in M  $\rightarrow$  precipitazione (c.p.: PAN, PVC)

- **VANTAGGI**

- alto peso molecolare  $\overline{M}_n$
- alta purezza



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Polimerizzazione in massa (*bulk*)

Esempio: produzione di lastre trasparenti di PMMA.

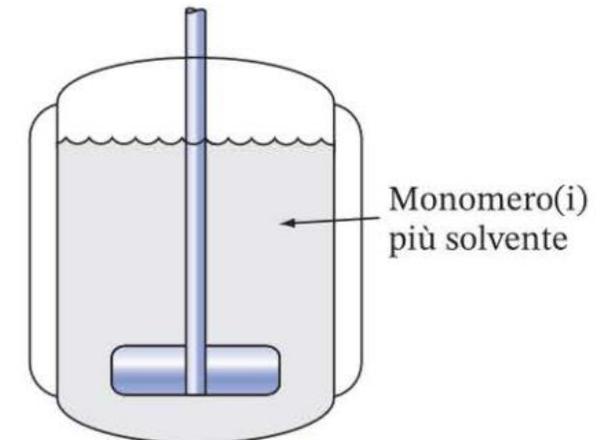
Si lavora in due stadi

- polimerizzazione parziale sino ad ottenere una soluzione viscosa
  - colata della soluzione viscosa in stampo e completamento della reazione.
- si riducono i problemi dovuti al trasferimento di calore e alla contrazione volumetrica in raffreddamento.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Polimerizzazione in soluzione

- Il monomero viene sciolto in un solvente non reattivo contenente un iniziatore.
- Il calore prodotto dalla reazione viene assorbito dal solvente in modo da far procedere la reazione più lentamente
- **PROBLEMI**
  - $[M]$  bassa  $\Rightarrow v_p$  e  $x_n$  minori
  - solvente può dare reazioni di trasferimento catena (*transfer*)
  - separazione del polimero: per evaporazione del solvente o precipitazione del polimero
- **VANTAGGI**
  - viscosità bassa  $\Rightarrow$  agitazione più semplice
  - trasferimento di calore più semplice



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Polimerizzazione in sospensione

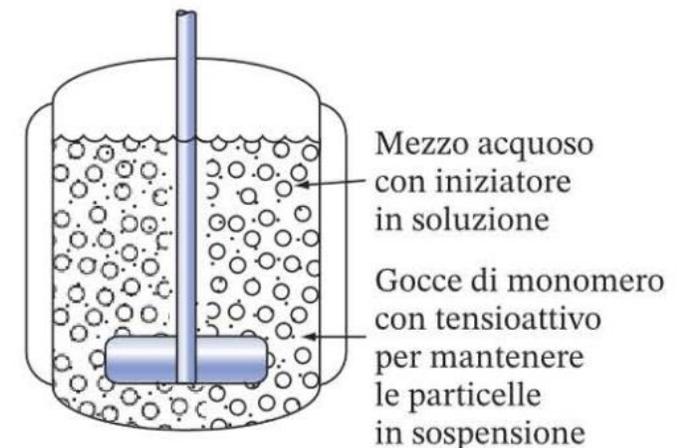
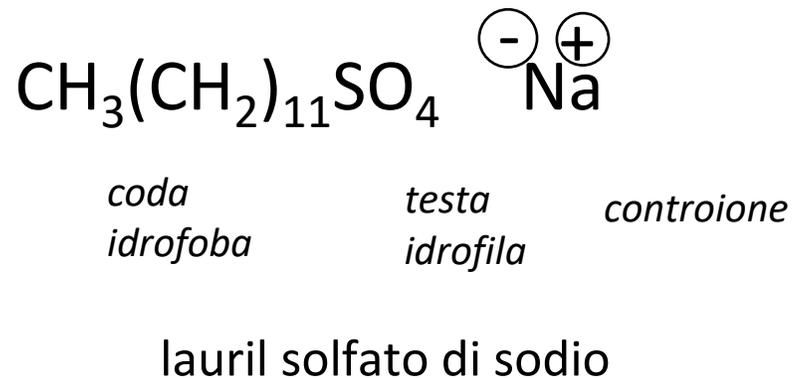
- Il monomero (insolubile in acqua) viene miscelato con l'iniziatore (insolubile in acqua) e disperso in soluzione acquosa
- Il calore viene assorbito dall'acqua
- Dopo la polimerizzazione il prodotto viene separato ed essiccato
- Usato per produrre polimeri vinilici come PVC, polistirene, poliacrilonitrile, PMMA
- **VANTAGGI**
  - viscosità bassa, agitazione più semplice
  - alta Area superficiale 1 goccia = 1 reattore (scambio termico)



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Polimerizzazione in emulsione

- Il monomero liquido (insolubile in acqua) viene aggiunto ad una soluzione acquosa dove è presente l'iniziatore (solubile in acqua, ma non nel monomero).
- Miscelazione.
- Aggiunta di stabilizzanti: surfattanti anionici (molecole di catene idrofobe R- con gruppi di testa anionico-idrofilo + controione)



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

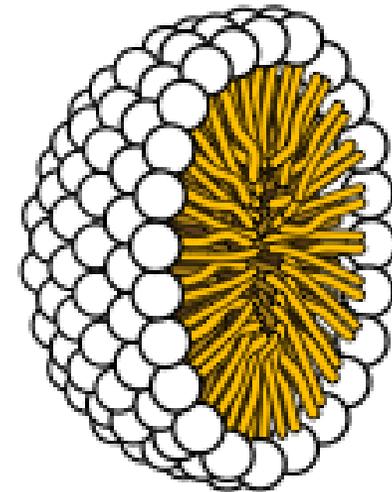
### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Polimerizzazione in emulsione

I surfattanti hanno bassa solubilità in acqua: sopra una certa concentrazione le molecole si aggregano in micelle.

Le micelle possono assorbire al loro interno sostanze *insolubili* in acqua (idrofobe).

Esempio: lattice.

Il prodotto è una dispersione colloidale stabile di particelle di polimero ( $\Phi=0,005 - 1\mu\text{m}$ ) in  $\text{H}_2\text{O}$ .



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi – Polimerizzazione in emulsione

- **PROBLEMI**

- dispersione degli stabilizzanti
- separazione del polimero: per coagulazione (+sali) o per spray-drying
- contaminazioni di sali inorganici

- **VANTAGGI**

- $\eta$  bassa, agitazione semplice  $\rightarrow$  facile trasferimento di Q
- alta  $[M]_p$
- controllo della morfologia

- **USI**

- direttamente come lattice (vernici, adesivi, schiume x tappeti)
- dopo separazione  $\rightarrow$  gomme sintetiche

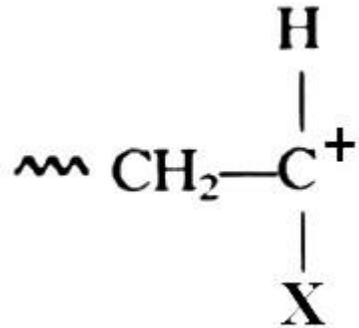
## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica

Il centro attivo in questo caso è caratterizzato dalla presenza di una carica ionica (+ o -).

Monomeri con gruppi funzionali che possono stabilizzare il centro attivo (ione).

- i. Cationica
- ii. Anionica



la reazione procede se **X** è capace di donare  $e^-$  o di delocalizzare la carica  $\oplus$  (cationica)

ovvero se X è capace di sequestrare  $e^-$  o di delocalizzare la carica  $\ominus$  (anionica)

Un monomero che polimerizza  $\oplus$  non è detto lo possa fare anche  $\ominus$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica

Monomers	Type of Initiation		
	Radical	Cationic	Anionic
Ethylene	+	-	+
1-Alkyl alkenes ( $\alpha$ -olefins)	-	-	+
1,1-Dialkyl alkenes	-	+	-
1,3-Dienes	+	+	+
Styrene, $\alpha$ -methyl styrene	+	+	+
Halogenated alkenes	+	-	-
Vinyl esters ( $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ )	+	-	-
Acrylates, methacrylates	+	-	+
Acrylonitrile, methacrylonitrile	+	-	+
Acrylamide, methacrylamide	+	-	+
Vinyl ethers	-	+	-
<i>N</i> -Vinyl carbazole	+	+	-
<i>N</i> -Vinyl pyrrolidone	+	+	-
Aldehydes, ketones	-	+	+

○ teoricamente possibili, ma praticamente NO causa reazioni secondarie

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica

- Differenze tra polimerizzazione per radicali liberi e ionica:

- La velocità di propagazione ionica in genere è >>> di quella radicalica perché

$$[M^\bullet]_{\text{ion}} \gg \gg [M^\bullet]_{\text{RL}} \quad (10^4 \div 10^6 \text{ !!!!})$$

- **Influenza del controione** su stereochimica (=configurazione degli atomi all'interno della molecola) e velocità di propagazione.
- **Importanza del solvente** (polarità e abilità di solvatare il controione).
- La terminazione non può avvenire per reazione di 2 centro attivi aventi carica uguale.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica – CATIONICA

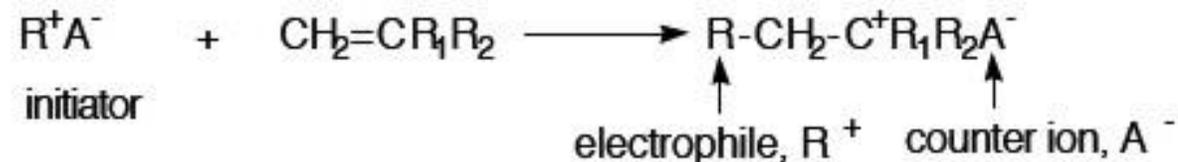
**Iniziazione:** adozione di un protone ( $R^+$ ) al monomero ( $M$ ) e creazione del centro attivo  $\oplus$ . Iniziatori:

- acidi protonici ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ )  $\Rightarrow R^+ = H^+$      $M + H^+ \rightarrow MH^+$

**NO** HCl, perché  $Cl^- + MH^+ \rightarrow MHCl$  **stabile**

- acidi di Lewis ( $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ) + co-catalizzatore ( $H_2O$ , acido, alogenuro organico).  $BF_3 + H_2O$  (trace)  $\rightleftharpoons H^+ (BF_3OH)^-$

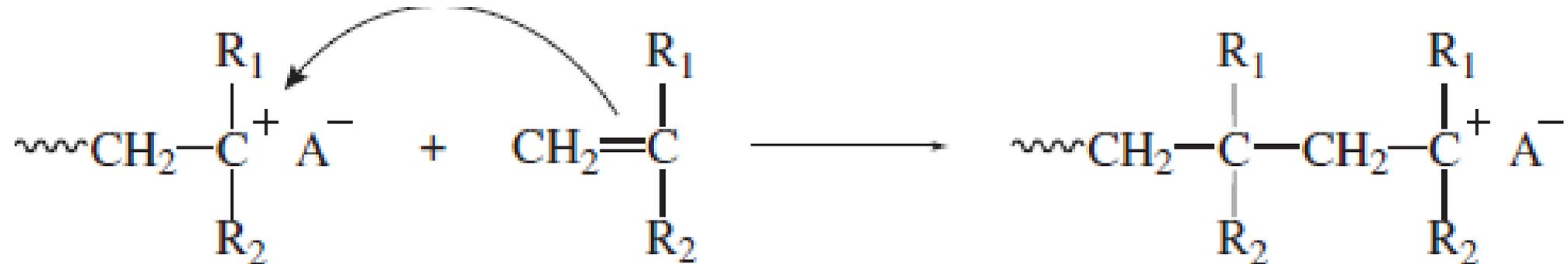
In generale:



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica – CATIONICA

**Propagazione**: per le stesse ragioni già discusse nella polimerizzazione per radicali liberi, la propagazione avviene con meccanismo testa-coda (*head-to-tail*).



## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

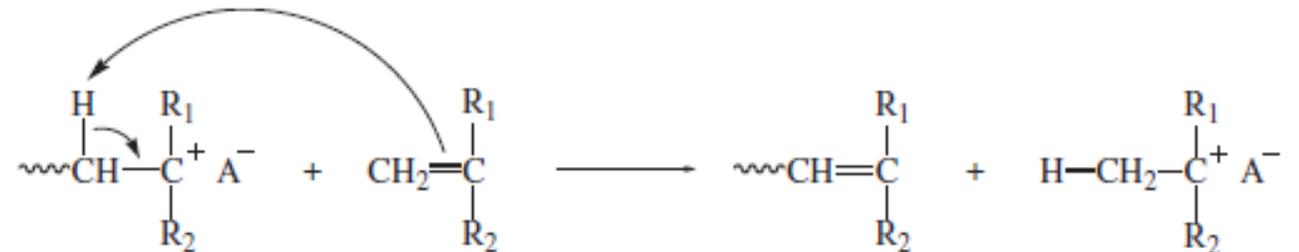
### b. Polimerizzazione ionica – CATIONICA

Terminazione: può avvenire per

- riarrangiamento del doppietto elettronico:



- trasferimento catena al monomero



oppure ad altre sostanze (H<sub>2</sub>O) o al polimero stesso (ramificazioni).

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione CATIONICA – Cinetica

L'esatto meccanismo della p. cationica dipende da:

- tipo di iniziatore
- struttura del monomero
- natura del solvente
- solubilità del polimero nel mezzo → reazioni eterogenee.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione CATIONICA – Cinetica

Ricapitolando:



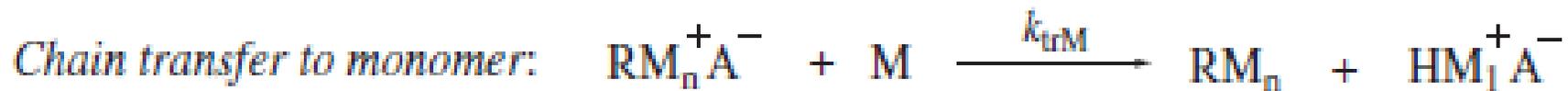
$$v_i = k_i [R^+ A^-] [M]$$



$$v_p = k_p [M^+] [M]$$



$$v_t = k_t [M^+]$$



$$[M^+] = \sum_{n=1}^{\infty} [RM_n^+]$$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione CATIONICA – Cinetica

In stato stazionario si ha che:

$$\frac{d[M^+]}{dt} = k_i[R^+A^-][M] - k_t[M^+] = 0$$

Esplicitando  $[M^+]$ :

$$[M^+] = \left(\frac{k_i}{k_t}\right) [R^+A^-][M]$$

e sostituendo l'espressione di pagina precedente per  $v_p$ :

$$v_p = \frac{k_i k_p}{k_t} [R^+A^-][M]^2$$

$v_p$  = rate of polymerization = velocità di polimerizzazione in stato stazionario!!

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione CATIONICA – Cinetica

Come già fatto per la polimerizzazione radicalica possiamo definire il grado di polimerizzazione medio numerico:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p [M][M^+]}{k_t [M^+] + k_{trM} [M^+][M]}$$

Oppure in assenza di reazioni di trasferimento:  $(\bar{x}_n)_0 = \frac{k_p}{k_t} [M]$

**Effetto della T:** come visto per la polimerizzazione radicalica, anche in questo caso all'aumentare della T si ha un decremento del grado di polimerizzazione dovuto anche al prevalere del fenomeno di trasferimento catena.

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### a. Polimerizzazione per radicali liberi vs. CATIONICA

Confronto tra cinetiche:

**Radicalica**

$$\bar{x}_n \propto \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

$$v_p \propto [M][I]^{1/2}$$

**CATIONICA**

$$\bar{x}_n \propto [M]$$

$$v_p \propto [R^+A^-][M]$$

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica – ANIONICA

Tale meccanismo è caratterizzato dall'assenza di una vera e propria fase di terminazione perchè:

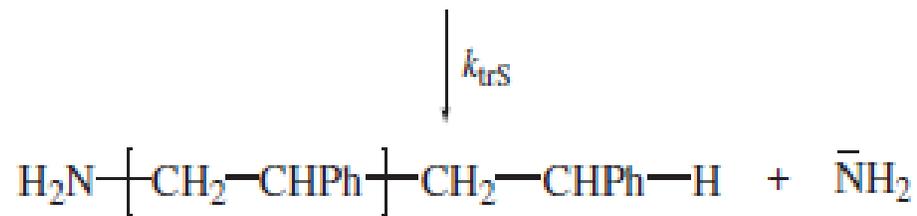
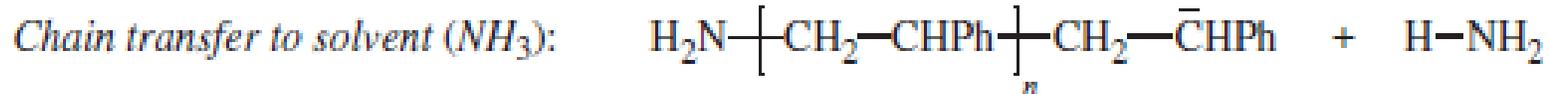
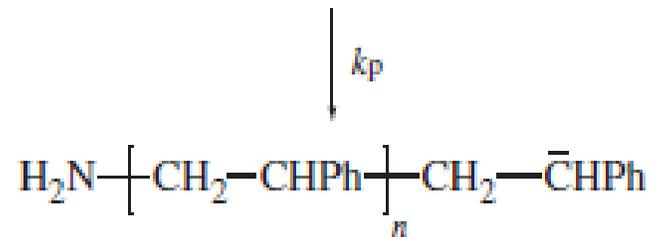
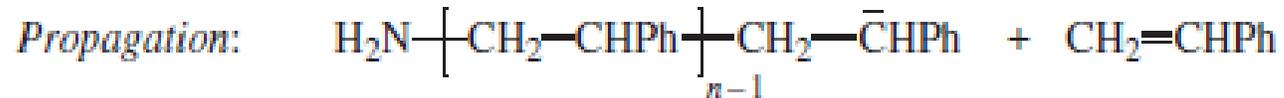
- il ri-arrangiamento della coppia ionica è energeticamente sfavorito (*formazione di idruri*)
- i controioni (*metalli I o II gruppo*) NON hanno tendenza a combinarsi con i centri attivi carboanionici.

Le catene continuano a mantenere terminali ATTIVI anche dopo il consumo totale di M → POLIMERI VIVI (*living polymers*).

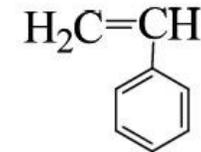
La reazione termina solamente attraverso trasferimento catene ad altre specie (solvente).

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica – ANIONICA - Esempio: Polistirene



2-<sup>a</sup>Polimerizzazione



M : stirene

S : ammoniaca liquida NH<sub>3</sub>

I : ammidie potassica KNH<sub>2</sub>

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

### b. Polimerizzazione ionica – ANIONICA - Esempio: Polistirene

Sempre con riferimento alle condizioni di stato stazionario:

$$v_p = k_p \frac{k_i}{k_{tr}} \frac{[I^-]}{[NH_3]} [M]^2$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p}{k_{tr}} \frac{[M]}{[NH_3]}$$

Date: - le energie in gioco

-  $[NH_3]$  alta

⇒ la reazione di transfer è competitiva con la propagazione

⇒ ottenimento di PS a basso M anche operando a T basse!!

## 2. Polimerizzazione a catena (*chain*)

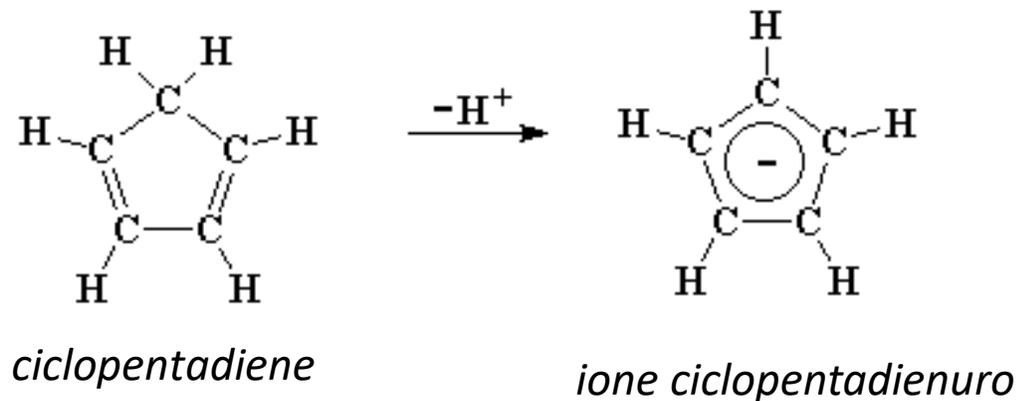
### Riassunto - Fattori che influenzano il processo

- Iniziatore (tipo, concentrazione ed efficienza)
- Tipologia di attivazione (formazione del radicale libero per termolisi, fotolisi, redox)
- Tipologia di propagazione (testa-testa, testa-coda)
- Tipologia di terminazione (combinazione, disproporzione)
- $[M]$ ,  $[M^{\bullet}]$  e dissipazione del calore (controllo della reazione)
- Solvente
- Inibitori e ritardanti
- Temperatura (*ceiling T*)
- Controione

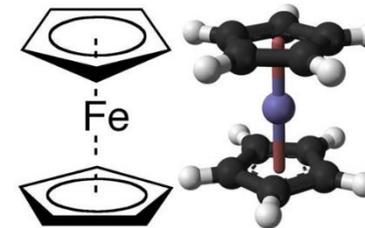
# 3. Altre reazioni di polimerizzazione (cenni)

## Catalisi metallocenica

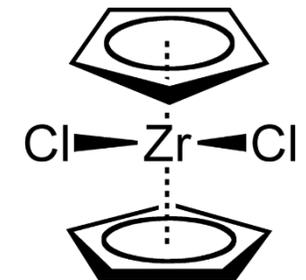
I metalloceni sono una classe di composti organometallici capaci di formare legami covalenti con ioni metallici:



Ferrocene (1951)



Zirconocene: per bilanciare la carica  $\text{Zr}^{4+}$  legherà due ioni  $\text{Cl}^-$



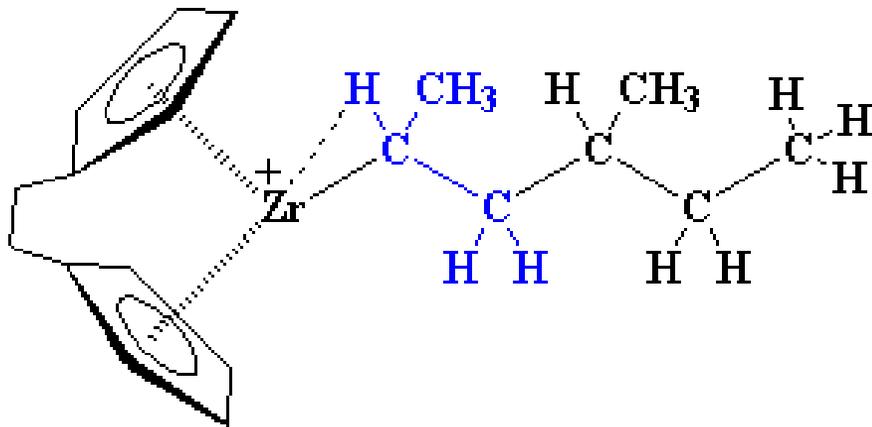
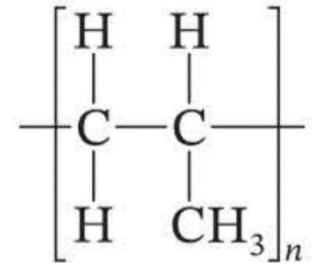
Vengono impiegati per controllare la direzionalità della reazione e creare polimeri molto regolari.

### 3. Altre reazioni di polimerizzazione (cenni)

#### Catalisi metallocenica – Esempio: polipropilene

Monomero propilene: legame  $\pi$  è negativo e sente la carica  $\oplus$  di Zr.

Questo determina l'orientazione della molecola di monomero e la reazione procede sempre in un'unica direzione!



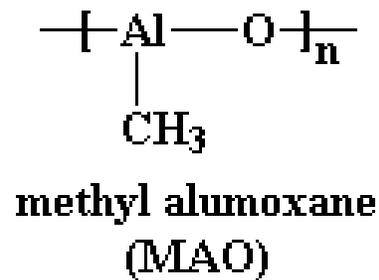
**PP isotattico, coming soon!**

### 3. Altre reazioni di polimerizzazione (cenni)

#### Catalisi metallocenica – Catalizzatori di Ziegler-Natta

Nel 1957 Natta polimerizzò l'etilene usando il titanocene e come co-catalizzatore trietilalluminio, ma il processo era troppo lento.

Negli anni '70 accidentalmente si scopre la catalisi Bis-clorozirconocene / metilalluminossano.



dall'idrolisi del trimetilalluminio



Il MAO tende a sostituire i suoi gruppi metilici con gli ioni cloruro dello zirconocene, ma per avere velocità elevate serviva una concentrazione di Al su Zr di 1000-15000 : 1.

Tale proporzione era inaccettabile sia per costi che per i residui nel prodotto finale.

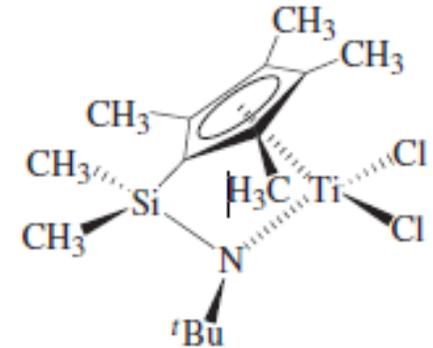
# 3. Altre reazioni di polimerizzazione (cenni)

## Catalisi metallocenica – Catalizzatori di Ziegler-Natta

Il problema si è risolto usando composti non basati sull'alluminio bensì sul titanio.

PE metallocenico (mPE) presenta proprietà superiori a PE standard per:

- proprietà di sinterizzazione
- resistenza a impatto
- resistenza a frattura da stress ambientale
- resistenza a creep a lungo termine
- miglior finitura superficiale
- migliore brillantezza del colore



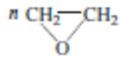
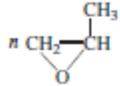
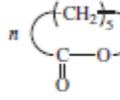
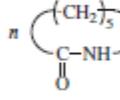
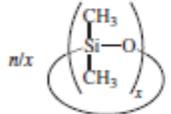
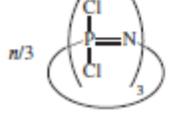
➤ **Riduzione spessore e costo dei prodotti stampati mantenendo le stesse proprietà meccaniche.**

# 3. Altre reazioni di polimerizzazione (cenni)

## Ring-opening polymerization

Alcuni polimeri possono essere sintetizzati sia attraverso una polimerizzazione per stadi (*step*) sia a partire dai corrispondenti monomeri avente struttura ciclica.

TABLE 7.1  
Some Important Ring-Opening Polymerizations

Monomer		Polymer
$n$  Ethylene oxide	$\longrightarrow$	$\left[ \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \right]_n$ Poly(ethylene oxide)
$n$  Propylene oxide	$\longrightarrow$	$\left[ \text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O} \right]_n$ Poly(propylene oxide)
$n$  Caprolactone	$\longrightarrow$	$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-C(=O)-} \right]_n$ Polycaprolactone
$n$  Caprolactam	$\longrightarrow$	$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-NH-C(=O)-} \right]_n$ Polycaprolactam (nylon 6)
$n/x$  Normally <i>either</i> hexamethylcyclotrisiloxane, D <sub>3</sub> (x=3) <i>or</i> octamethylcyclotetrasiloxane, D <sub>4</sub> (x=4)	$\longrightarrow$	$\left[ \text{-(CH}_3\text{)}_2\text{Si-O-} \right]_n$ Poly(dimethylsiloxane)
$n/3$  Hexachlorocyclotriphosphazene	$\longrightarrow$	$\left[ \text{-(Cl)}_2\text{P=N-} \right]_n$ Poly(dichlorophosphazene)

# 4. Copolimerizzazione

## Introduzione

Per ottenere prodotti maggiormente rispondenti alle richieste prestazionali, si può:

- a) Mescolare polimeri diversi -> **BLEND** o MISCELE
- b) Creare copolimeri -> **COPOLIMERIZZAZIONE.**

La copolimerizzazione può avvenire:

1. Crescita per stadi (*step*)
2. Crescita a catena (*chain*)

# 4. Copolimerizzazione

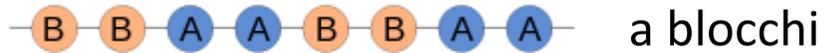
## Crescita per stadi (*step*)

La distribuzione delle sequenze delle diverse unità ripetitive determina le proprietà finali del materiale!!!

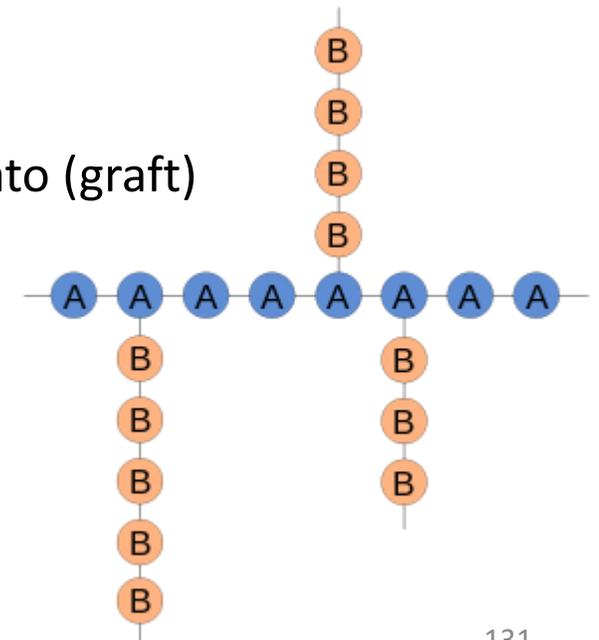
La distribuzione dipende dalle reattività dei gruppi funzionali:

- Uguale reattività -> copolimeri random
- Diversa reattività -> copolimeri a blocchi: reagisce prima il monomero che ha i gruppi funzionali più reattivi.

La lunghezza delle sequenze omopolimeriche dipende dalla differenza di reattività ed aumenta con essa.



innestato (graft)



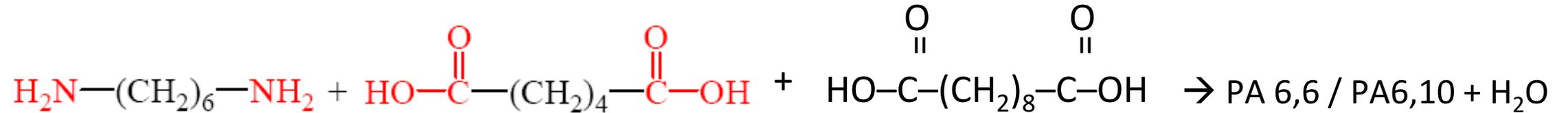
# 4. Copolimerizzazione

## Crescita per stadi (*step*)

Esempio: copolimero di poliammidi

### - Copolimero random:

esametilen diammina (EDA) + acido adipico (AA) + acido sebacico → Copolimero PA 6,6 e PA 6,10



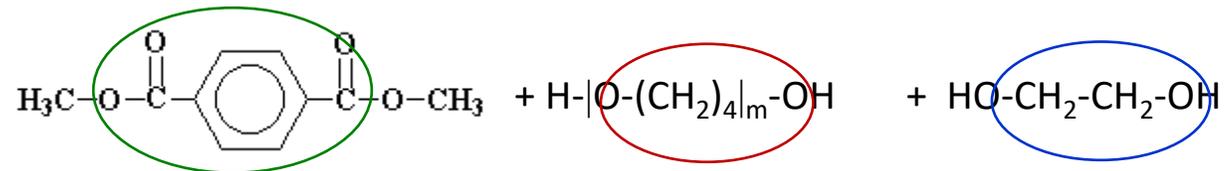
# 4. Copolimerizzazione

## Crescita per stadi (*step*)

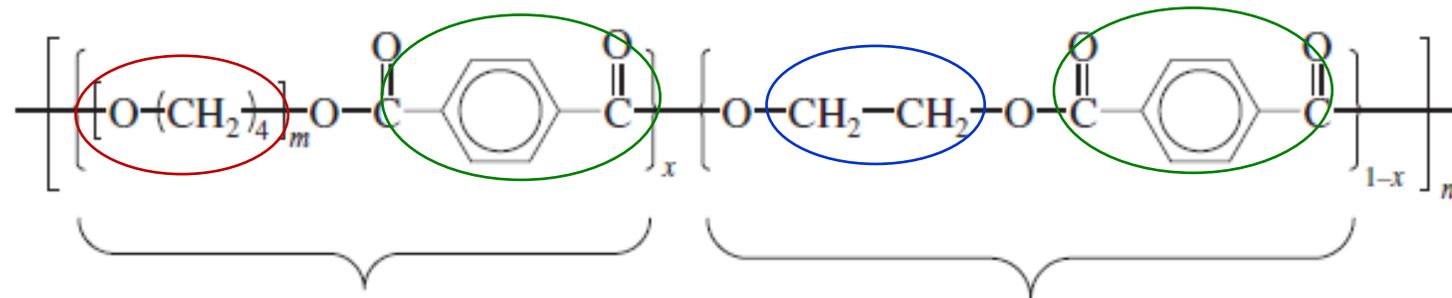
Esempi: copolimero di polietere / polistere

### - Copolimero a blocchi:

dimetil tereftalato + poli(oxytetrametilene) diolo + glicole etilenico



→ poli (poli(oxytetrametilene)-**block**-poli(etilentereftalato))



*morbido* Polyether-based repeat unit  
(block or segment)

Polyester repeat unit  
(block or segment)

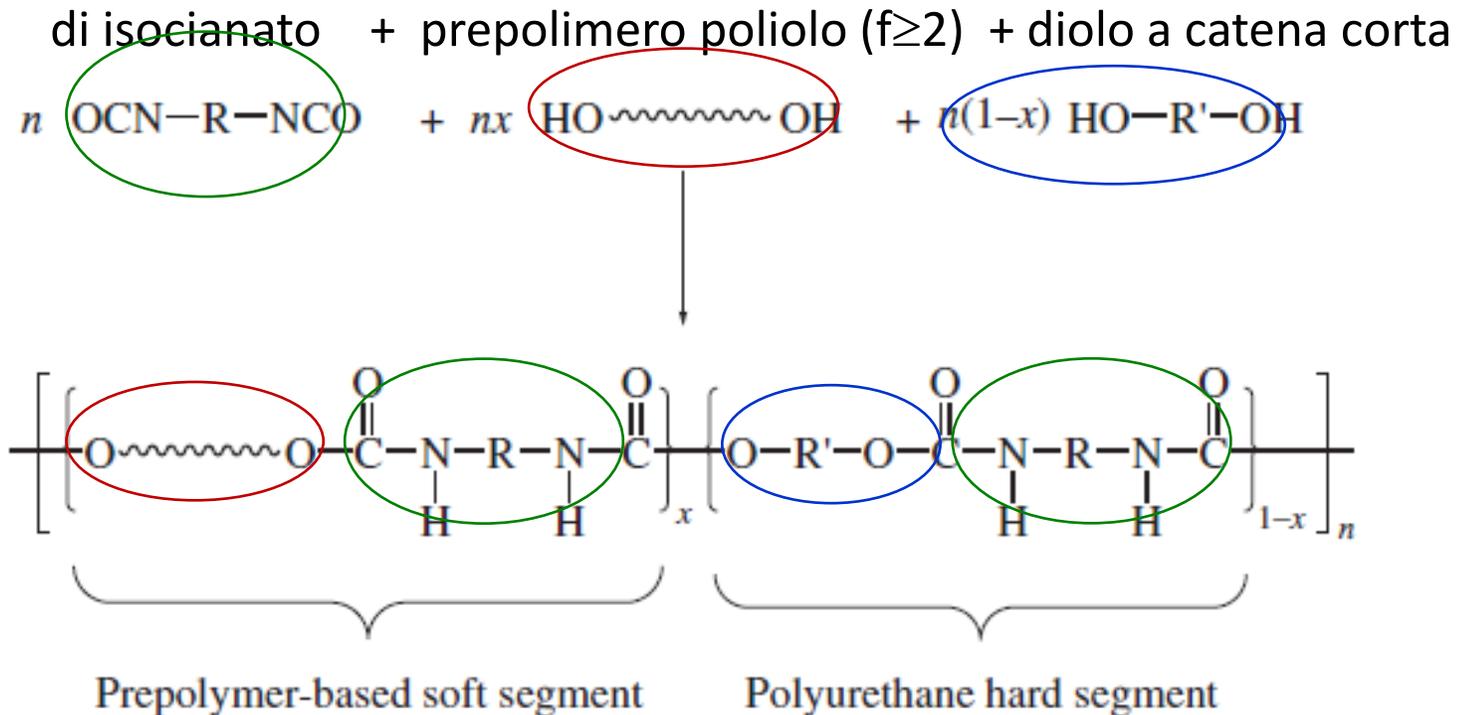
cristallino, *rigido*

# 4. Copolimerizzazione

## Crescita per stadi (*step*)

Esempi: copolimero di poliuretani (elastomeri commerciali)

### - Copolimero a blocchi:



# 4. Copolimerizzazione

## Crescita a catena (*chain*)

Come avviene per crescita per stadi (*step*):

- la reattività dei gruppi funzionali determina la sequenza delle unità ripetitive;
- il più reattivo reagisce prima.

A differenza della crescita per stadi (*step*), il modello cinetico (modello cinetico di reazione a terminale) può essere definito con maggiore precisione.

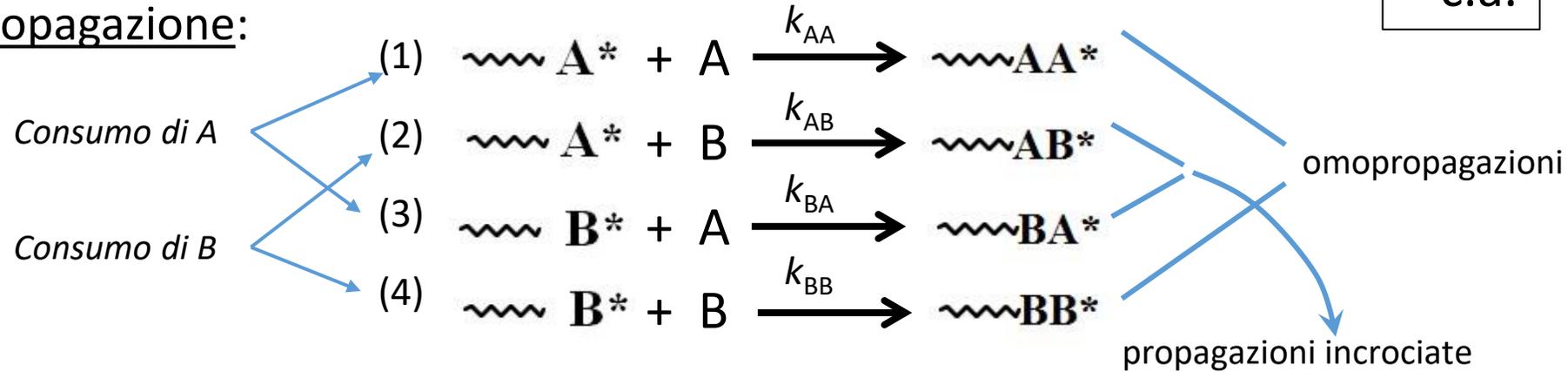
Il modello si basa sulle seguenti ipotesi:

- la reattività di un centro attivo (c.a.) dipende SOLO dall'unità terminale monomerica su cui si trova
- la quantità di M consumato per reazioni diverse dalla propagazione è trascurabile
- le molecole di copolimero formato sono ad alto  $\bar{M}_n$

# 4. Copolimerizzazione

## Crescita a catena (*chain*) - Cinetica

Propagazione:



velocità di consumo di A

Dalla (1) e dalla (3)

$$-\frac{d[\mathbf{A}]}{dt} = k_{AA}[\mathbf{A}^*][\mathbf{A}] + k_{BA}[\mathbf{B}^*][\mathbf{A}]$$

velocità di consumo di B

Dalla (4) e dalla (2)

$$-\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = k_{BB}[\mathbf{B}^*][\mathbf{B}] + k_{AB}[\mathbf{A}^*][\mathbf{B}]$$

# 4. Copolimerizzazione

## Crescita a catena (*chain*) - Cinetica

Propagazione: per ogni tempo  $t$  il rapporto tra A e B incorporati nella catena di copolimero è dato da:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] k_{AA} \frac{[A^*]}{[B^*]} + k_{BA}}{[B] k_{BB} + k_{AB} \frac{[A^*]}{[B^*]}} \quad \frac{[A^*]}{[B^*]} \text{ determinato dalle condizioni di stato stazionario}$$

**stato stazionario:**

velocità di formazione c.a. = velocità consumo c.a.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad \frac{d[B^*]}{dt} = 0 \quad \text{non c'è accumulo di centro attivo}$$

$$A^*: \text{formazione } (v_1 + v_3) - \text{consumo } (v_1 + v_2) = v_3 - v_2 \quad \frac{d[A^*]}{dt} = k_{BA}[B^*][A] - k_{AB}[A^*][B] = 0$$

$$\text{da cui } \frac{[A^*]}{[B^*]} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}} \frac{[A]}{[B]}$$

# 4. Copolimerizzazione

## Crescita a catena (*chain*) - Cinetica

Propagazione: definendo i rapporti di reattività in funzione delle costanti  $r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}$   $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$

e sostituendo:  $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] r_A [A] + [B]}{[B] [A] + r_B [B]}$   $\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] k_{AA} \frac{[A^*]}{[B^*]} + k_{BA}}{[B] k_{BB} + k_{AB} \frac{[A^*]}{[B^*]}}$

Esprimendo in frazione molare

$$f_A = \frac{[A]}{[A] + [B]} \quad f_B = 1 - f_A \quad \text{nella MISCELA di co-monomeri}$$

$$F_A = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]} \quad F_B = 1 - F_A \quad \text{nel COPOLIMERO all'istante } t$$

Otengo l'equazione di composizione del copolimero

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + 2 f_A f_B + r_B f_B^2}$$

I rapporti di reattività  $r_A$  e  $r_B$  controllano per ogni  $t$

- composizione
- sequenza

# 4. Copolimerizzazione

## Crescita a catena (*chain*) - Cinetica

$r_A > 1$  -> A tende a reagire con A

$r_A < 1$  -> A tende a reagire con B

$r_A = r_B = 0$  → alternati

$r_A = r_B = 1$  → random

Negli altri casi avremo copolimeri a blocchi e anche ad innesti con lunghezza dei blocchi tanto maggiore quanto maggiore è la differenza tra  $r_A$  e  $r_B$

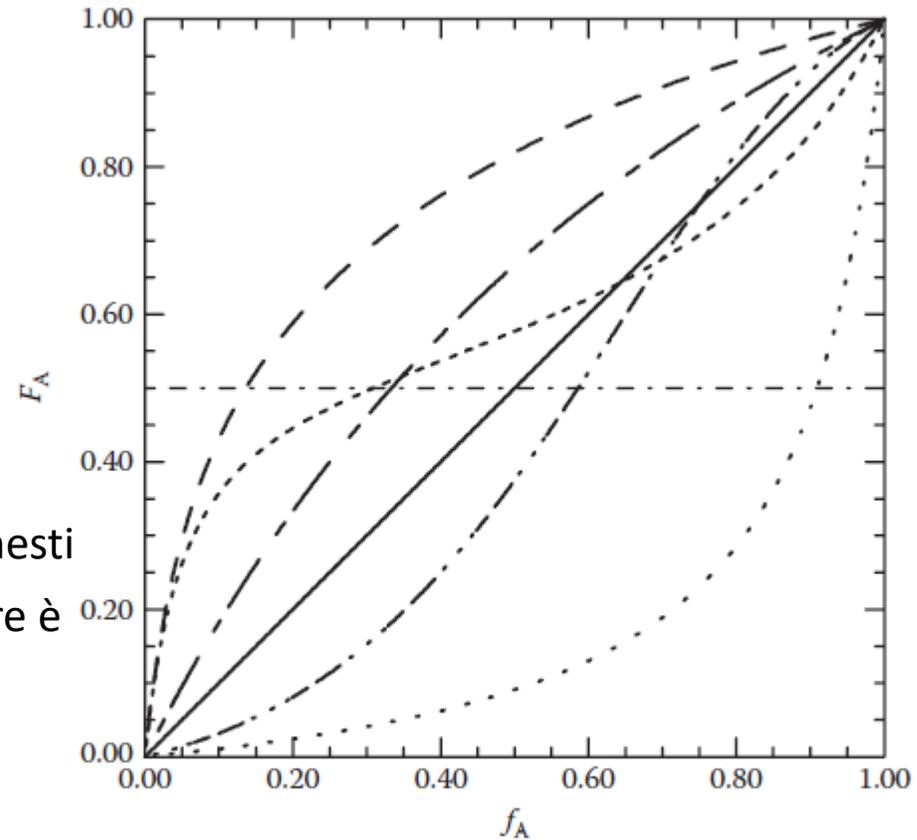
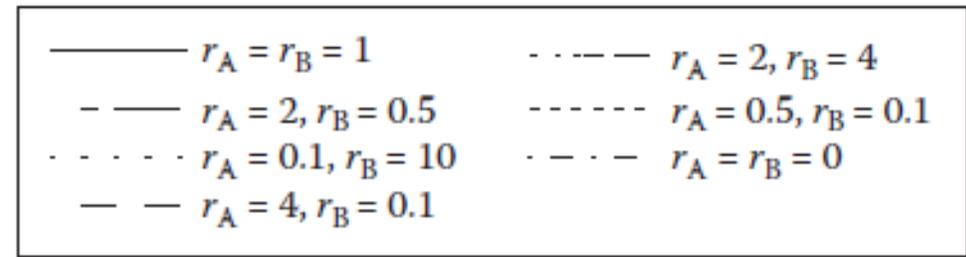


FIGURE 9.1 Plots of Equation 9.7 showing the variation of copolymer composition  $F_A$  with comonomer composition  $f_A$  for different pairs of  $r_A, r_B$  values.

# 4. Copolimerizzazione

## Esempi di copolimeri

### Copolimerizzazione RL

SBR *gomma Stirene-Butadiene*

ABS *terpolimero Acrilonitrile-Butadiene-Stirene*

EVA *copolimero Etilene-VinilAcetato*

NBR *copolimero acrilonitrile-Butadiene (gomma nitrilica)*

### Copolimerizzazione ionica

gomma butilica (blocchi)      unico di importanza industriale

### Copolimerizzazione Ziegler-Natta

EPDM      Etilene+Propilene+ dieni non coniugati

LLDPE      etilene +  $\alpha$ -olefine (in piccole quantità) (C4, C6, C8)