

# Materiali Polimerici e Compositi

2 - Polimerizzazione

# Introduzione

Un polimero è una molecola a catena lunga formata da unità ripetitive

$A$

monomero

$A-A$

dimero

$A-A-A$

trimero

$A-A-A-A$

tetramero

$\sim A-A-A-A-A-A \sim$

$\left[ A \right]_n$  polimero

I polimeri commerciali hanno valori di  $n$  tra  $10^4$  e  $10^6$

Le proprietà sono funzione di:

- $A$  natura chimica
- $n$  grado di polimerizzazione

# Condizioni per polimerizzazione

La reazione di polimerizzazione (sintesi polimerica) è possibile se e solo se

A presenta funzionalità, cioè:

- Gruppi funzionali
- Insaturazione

In numero maggiore o uguale a 2!

# Gruppi funzionali

Ossidrile  $\boxed{\text{R-OH // Ar-OH}}$  → alcoli // fenoli

Alcossi  $\boxed{\begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R}' \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{Ar} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Ar} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{Ar} \end{array}}$  → eteri

Formile  $\boxed{\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{Ar}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}}$  → aldeidi

Carbonile  $\boxed{\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}}$  → chetoni

Carbossilico  $\boxed{\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}}$  → acidi carbossilici

Alogenidrico  $\boxed{\text{R-X}}$  → alogenuri (X = F Cl Br I)

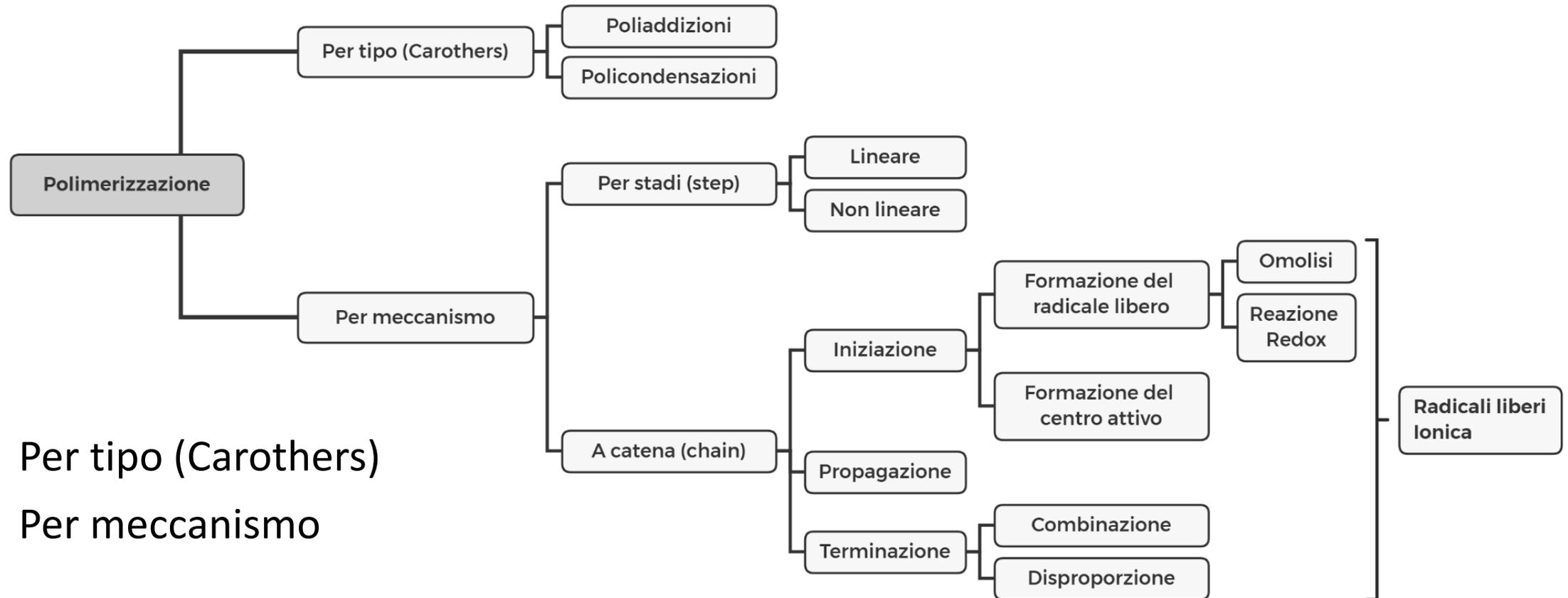
Acilico  $\boxed{\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \end{array}}$  → derivati acilici  
→ alogenuri acilici

Ammidico  $\boxed{\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}}$  → ammidi

Acilossi  $\boxed{\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{R} \end{array}}$  → esteri

Amminico  $\boxed{\begin{array}{c} \text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \\ \text{R} \diagup \ddot{\text{N}}\text{H} \\ \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \ddot{\text{N}} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \ddot{\text{N}} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}}$  → ammine

# Classificazione delle reazioni di polimerizzazione

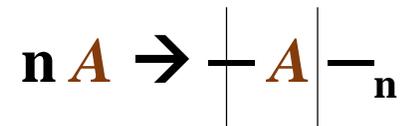


- Per tipo (Carothers)
- Per meccanismo

# Reazioni per tipo (Carothers)

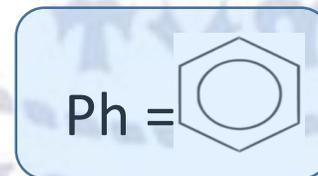
- Poliaddizioni
- Policondensazioni

a) polimerizzazione per addizione (poliaddizione):



**A** monomero con *insaturazione*

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{PE}$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{PP}$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl} \rightarrow \text{PVC}$
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Phcca} \rightarrow \text{PS}$

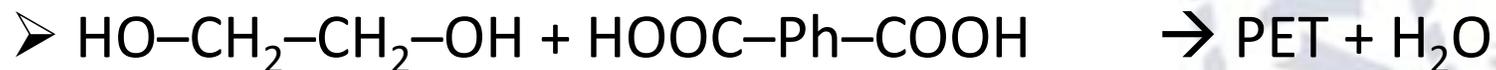


# Reazioni per tipo (Carothers)

b) polimerizzazione per condensazione (policondensazione):

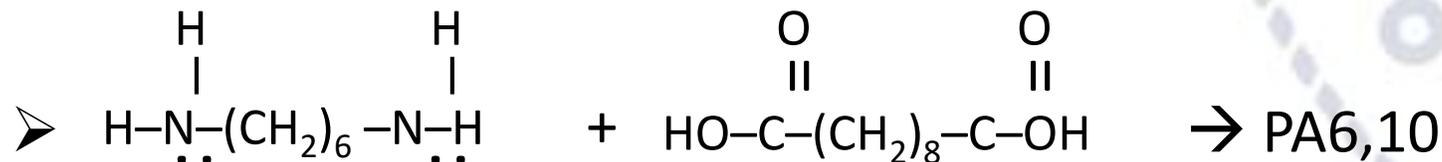


*A, B* monomeri con **2** *funzionalità mutuamente reattive*



glicole etilenico

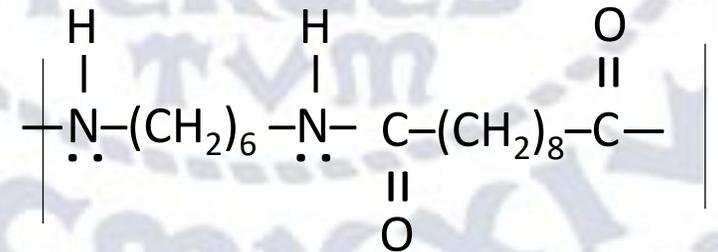
acido tereftalico



esametilen diammina

acido sebacico

poli esametilen sebaciato



# Reazioni per Meccanismo

## 1. crescita per stadi (step)

- La crescita avviene per reazione di DUE qualsiasi specie molecolari presenti

	<b>Polimerizzazione a stadi (step)</b>
<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>	$o-o-o-o-o-o-o + o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o + o-o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o + o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o-o + o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$
...	...

○ = *monomero*  
 - = *legame chimico*

# Reazioni per Meccanismo

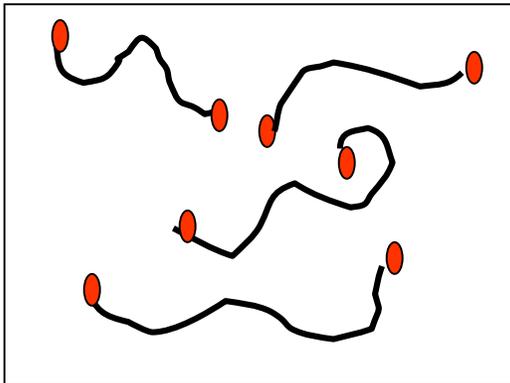
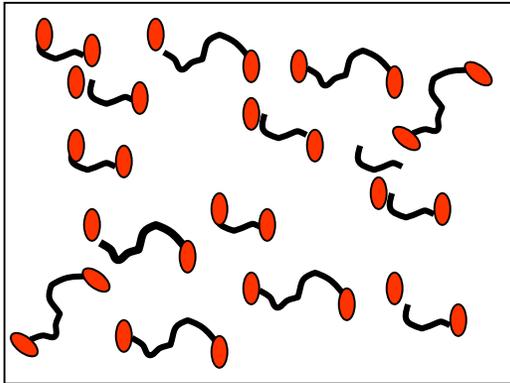
## 2. crescita per catena (chain)

- La crescita avviene per reazione sequenziale della catena crescente con UN monomero; prevede l'intervento di una specie iniziante la catena (iniziatore)

○ = monomero  
- = legame chimico  
| = iniziatore

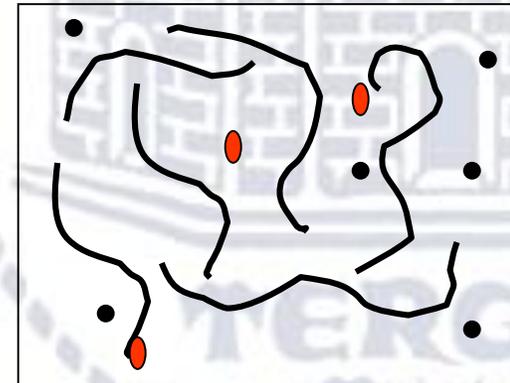
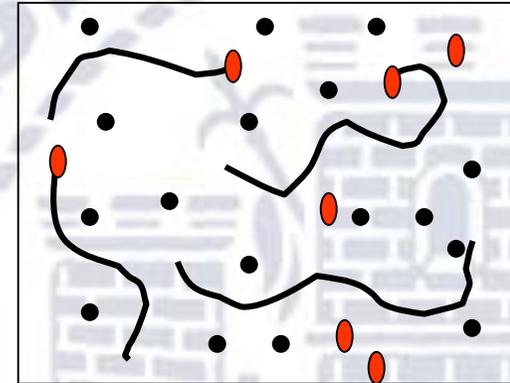
Polimerizzazione a catena (chain)
$I + o \rightarrow I-o$
$I-o + o \rightarrow I-o-o$
$I-o-o + o \rightarrow I-o-o-o$
$I-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o$
$I-o-o-o-o-o-o + o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o-o$
...

a stadi - step



polimeri più corti  $\approx 10^4$  uma

per crescita catena - chain



polimeri più lunghi  $\approx 10^5 \div 10^6$  uma

monomero

Specie attiva

Catena polimerica

# 1. Crescita a stadi (step)

- LINEARE
- NON LINEARE
  
- Polimerizzazione a stadi lineare

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

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

*policondensazioni* : eliminazione di piccole molecole

glicole etilenico + acido tereftalico → estere etilen tereftalato + acqua



la molecola di *estere etilen tereftalato* può ancora reagire:

con monomero → trimero

con dimero → tetramero

formazione di poliestere

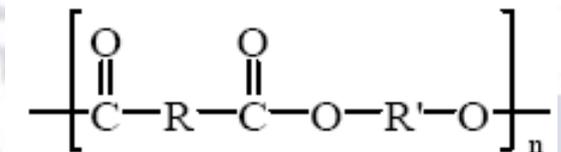
$A = \text{COOH}$        $B = \text{OH}$



Attenzione alla stechiometria!!!

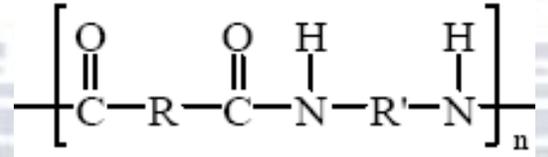
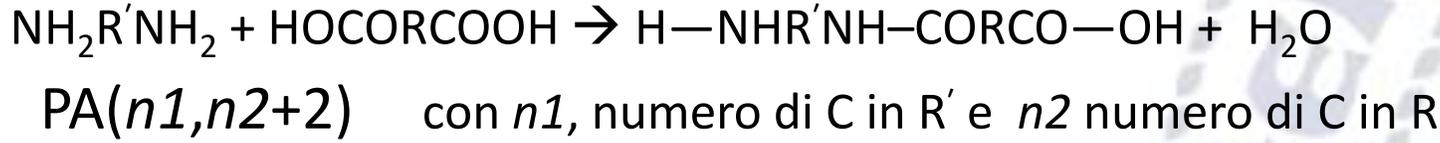


Stechiometria garantita



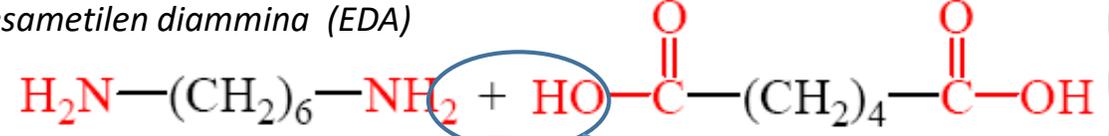
*policondensazioni* : eliminazione di piccole molecole

### formazione di poliammidi

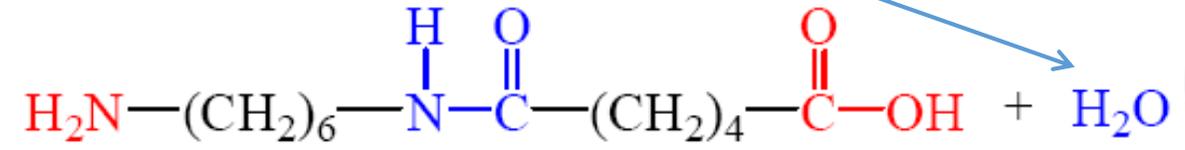


esametilen diammina (EDA)

acido adipico (AA)



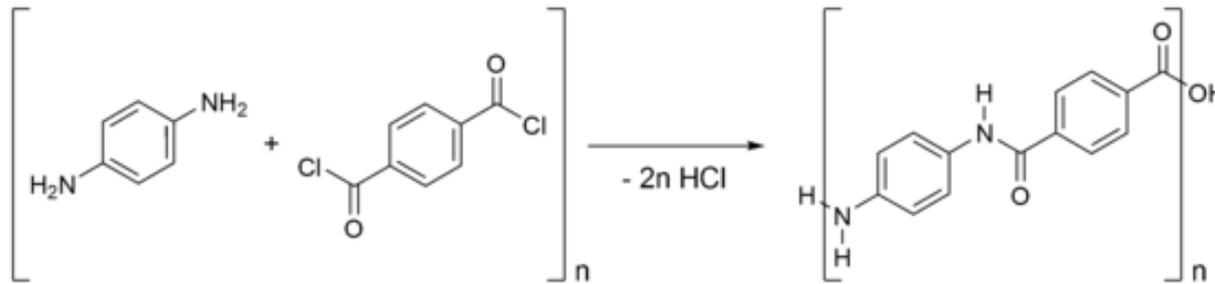
PA6,6 (nylon 6,6)



La molecola ottenuta può reagire ulteriormente, con EDA, con AA, ma anche con altre molecole simili a se stessa, precedentemente formate

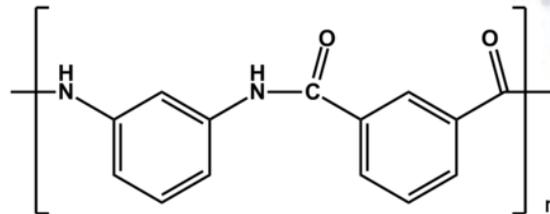
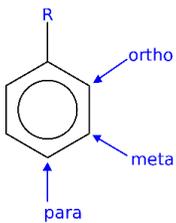
# Poliammidi aramidiche

1,4 fenilendiammina (para fenilen diammina) + cloruro di tereftaloile →



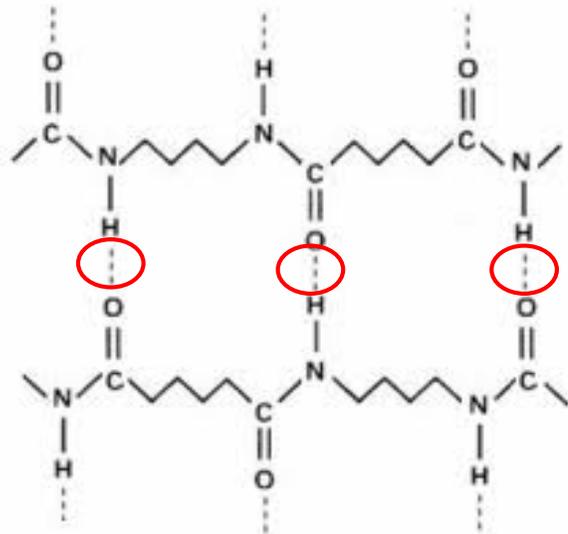
poli p-fenilen tereftal ammide (Kevlar®)

Da meta fenilen diammina → Nomex®

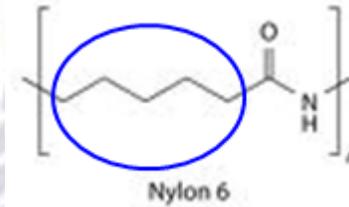


# Poliammidi (PA)

Tutte le PA sono polari e possono formare *legami idrogeno*

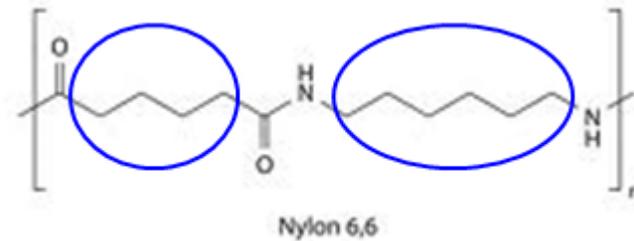


PA6  $T_g=40^\circ\text{C}$



$T_m=220^\circ\text{C}$

PA6,6  $T_g=57^\circ\text{C}$



$T_m=265^\circ\text{C}$

Nelle PA<sub>x</sub> e PA<sub>x,y</sub> ci sono tratti di catena *morbidi*, con più stati conformazionali  $\Rightarrow$  bassa stabilità dei legami idrogeno!

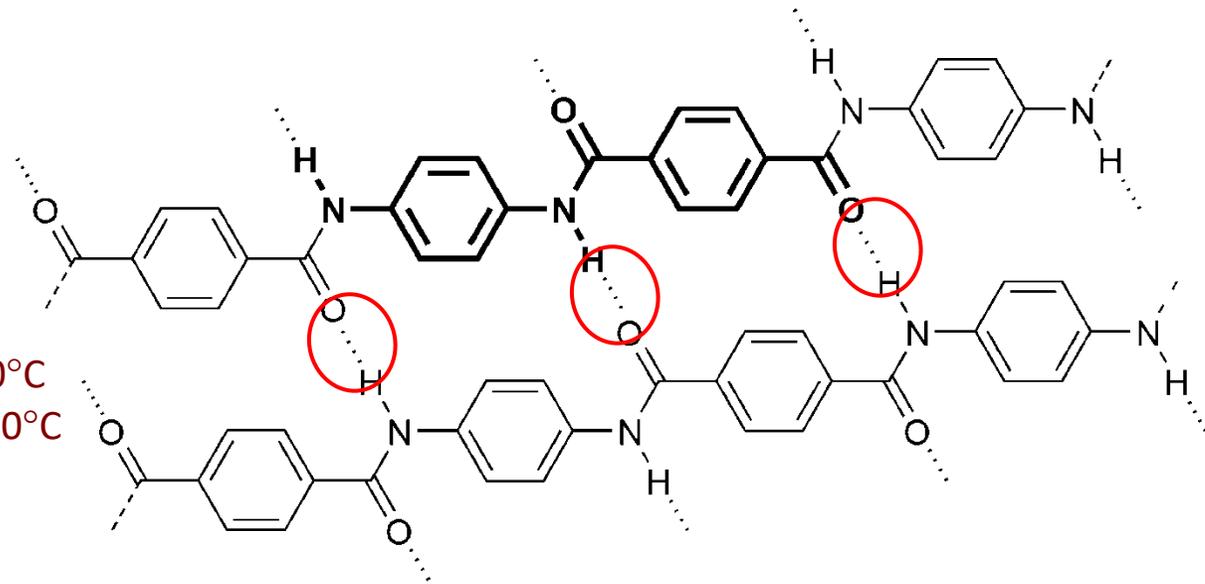
Diverse  $T_g$  e  $T_m$

# Poliammidi aramidiche

Causa la rigidità della catena ci sono meno stati conformazionali  
→ i legami idrogeno sono più stabili e la struttura è più regolare

Kevlar  $T_g=340^\circ\text{C}$   
Nomex  $T_g=230^\circ\text{C}$

PA6  $T_g=40^\circ\text{C}$   
PA6,6  $T_g=57^\circ\text{C}$



Kevlar  $T_d=590^\circ\text{C}$   
Nomex  $T_d=440^\circ\text{C}$

PA6  $T_m=220^\circ\text{C}$   
PA6,6  $T_m=265^\circ\text{C}$

Grande resistenza meccanica a trazione: a parità di peso è 5 volte più resistente dell'acciaio; grande resistenza al calore e alla fiamma, decomposizione a  $\sim 500^\circ\text{C}$  senza passare per lo stato fuso

Produzione di fibre da cui poi si fabbricano tessuti e **compositi**

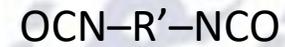
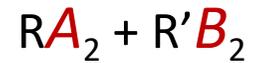
***policondensazioni* : eliminazione di piccole molecole**

<b>POLIMERO</b>	<b>UNITA' RIPETENTE</b>	<b>MONOMERO</b>
Poliammidi	-NH-R-NH-CO-R'-CO-	NH <sub>2</sub> -R-NH <sub>2</sub> , ClOC-R'-COCl
Policarbonati	-Ar-O-CO-O-	HO-Ar-OH, COCl <sub>2</sub>
Poliesteri	-R-O-CO-R'-CO-O-	HO-R-OH, HOOC-R'-COOH
Polieteri	-Ar-O-	Ar-OH
Polisilossani	-O-SiR <sub>2</sub> -	HO-SiR <sub>2</sub> -OH
Polisolfoni	-Ar-SO <sub>2</sub> -Ar-	Cl-Ar-Cl, K <sup>+</sup> -O-SO <sub>2</sub> -O-K <sup>+</sup>
Polisolfuri	-Ar-S-	Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SH
Poliuree	-NH-R'-NH-CO-NH-R-NH-CO-	O=C=N-R-N=C=O, NH <sub>2</sub> -R'-NH <sub>2</sub>
Poliuretani	-O-R'-O-CO-NH-R-NH-CO-	O=C=N-R-N=C=O, HO-R'-OH
Fenolo-Formaldeide	-Ar-CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH, H-CHO
Urea-Formaldeide	-NH-CO-NH-CH <sub>2</sub> -	H-CHO, NH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>

**Tab.2.1 Unità strutturale e monomero dei principali polimeri di condensazione.**

*poliaddizioni* : senza formazione di altre molecole

## Poliuretani



di isocianati

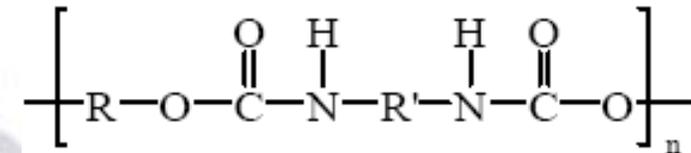
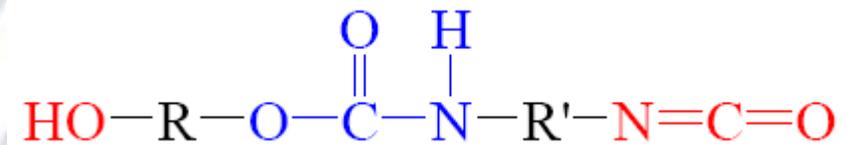


dioli

+



acido cianidrico	HCN	→	ione cianuro CN <sup>-</sup> (nitrile)
acido cianico	HCNO	→	ione cianato CNO <sup>-</sup>
	H-O-C≡N	{	-O-C≡N} {O=C=N <sup>-</sup> }



Le reazioni procedono **SE** 2 gfmr collidono

⇒ la reattività è funzione della frequenza di collisione dei gfmr

Crescendo la 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, cioè aumenta la probabilità di reazione tra gfmr per ogni incontro.

Il bilancio netto è che la *reattività dei gfmr* è *indipendente* dalla *dimensione molecolare* e **dipende**  
**ESCLUSIVAMENTE** dalla loro **concentrazione**!

# Teoria di Carothers

Predire la massa molecolare  $M$  di polimeri preparati via step

applicabile a reazioni del tipo:  $RA_2+RB_2 - ARB - RA_2$

con stechiometria **ESATTA**

stechiometria garantita!!!!

Posto:

$N_0$ : n° di molecole iniziali

$N$ : n° di molecole rimanenti dopo un tempo  $t$  di reazione

$N$ = molecole NON reagite

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

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N}$$

$= 1 \rightarrow$  non c'è polimerizzazione

$= \infty \rightarrow$  polimerizzazione completa

Se il numero di gfr è uguale (stechiometria corretta), la probabilità che ogni gruppo funzionale inizialmente presente abbia reagito al tempo  $t$ , è data da:

$$p = \frac{n^\circ \text{gfr}}{n^\circ \text{gf}_0} \quad \text{avanzamento della reazione}$$

gfr: *gruppi funzionali che hanno reagito*  
gf<sub>0</sub>: *gruppi funzionali inizialmente presenti*

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

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

Per avere proprietà fisiche buone  $\bar{x}_n > 100 \Rightarrow p \geq 0,99$

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

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

- Monomeri ad alta purezza
- Reazioni molto efficienti

# Importanza della stechiometria esatta

Reazione  $RA_2+RB_2$

sia  $RB_2$  in eccesso

rapporto reagenti

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

$r < 1$

$$N_A = r \cdot N_B$$

$N_0 = n^\circ$  molecole iniziali

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

avanzamento della reazione (rispetto l'agente limitante  $\rightarrow A$ )

$$p = \frac{N_A - n^\circ A \text{ non reagito}}{N_A}$$

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

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

# Importanza della stechiometria esatta

⇒ n° di molecole non reagite al tempo  $t$  ( $N$ )

$$N = \frac{N_{A \text{ non reagito}} + N_{B \text{ non reagito}}}{2}$$

$$N_{A \text{ non reagito}} = r \cdot N_B (1-p)$$

$$N_{B \text{ non reagito}} = N_B (1-p \cdot r)$$

$$N = \frac{r \cdot N_B (1-p) + N_B (1-p \cdot r)}{2}$$

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

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

SE stechiometria **ESATTA**  $r = 1$



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

SE  $r < 1$  (eccesso di B)

per  $p \rightarrow 1$

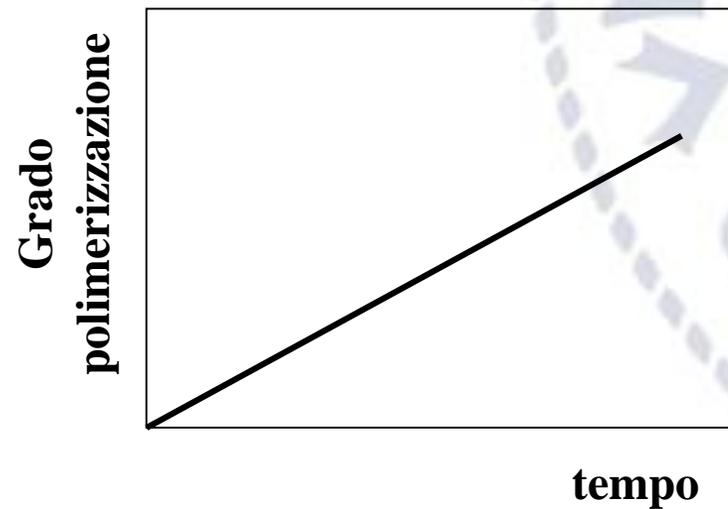
$$\bar{x}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad \text{e per } r \rightarrow 0 \quad \bar{x}_n \rightarrow 1$$

$\bar{x}_n$			
r \ 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  
↓

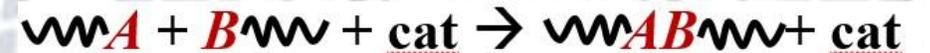
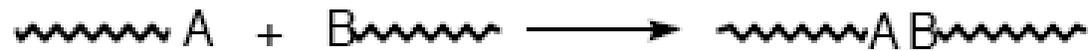
r = 0,99 significa un eccesso di B dello 0,5% molare!

I gruppi reattivi vengono consumati nel tempo



# Cinetica

La maggior parte delle reazioni step sono bimolecolari



ipotesi: equireattività *gfmr*

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

$k = k'[cat]$        $v = k[A][B]$       se  $r=1 \rightarrow [A] = [B] = C$

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

$C = C_0$  per  $t=0$

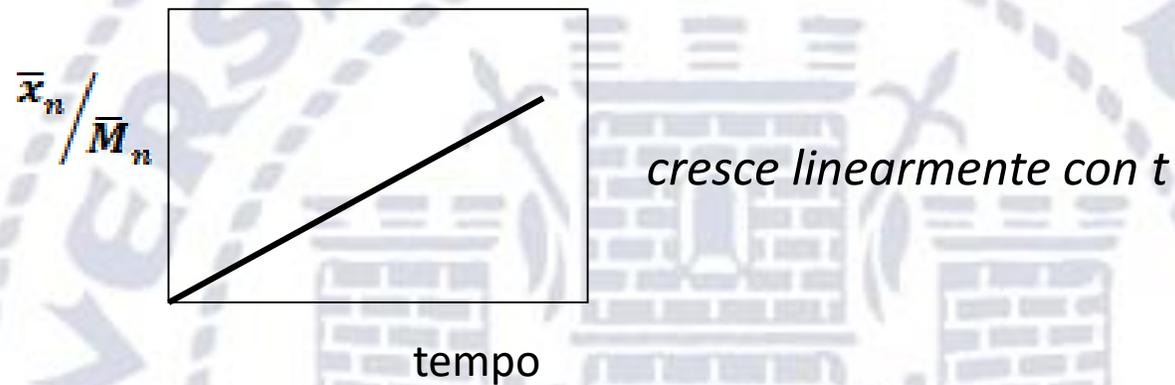
$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \qquad \frac{C_0}{C} - 1 = ktC_0$$

MA

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

# Cinetica

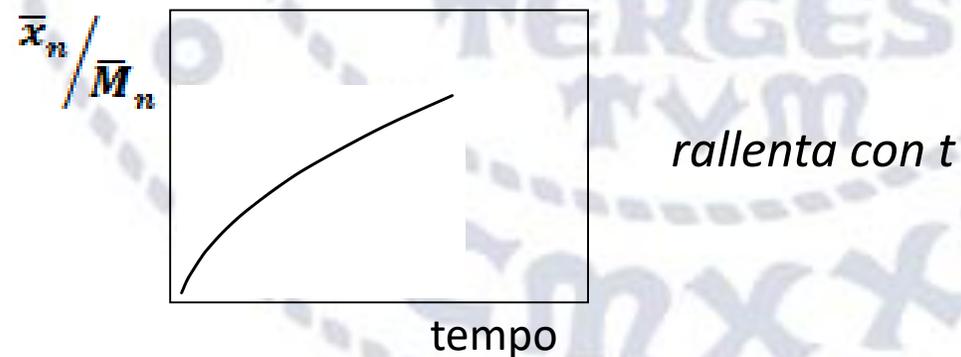
$$\bar{x}_n = ktC_0 + 1 \quad \bar{M}_n = \bar{M}_0(ktC_0 + 1)$$



Se A è autocatalizzante

$$v = k''[A][B][A] \quad \text{da cui} \quad -\frac{dC}{dt} = k''C^3 \quad \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = 2k''t \quad \frac{1}{(1-p)^2} - 1 = 2k''tC_0^2$$

$$\bar{x}_n = \sqrt{(2k''tC_0^2 + 1)}$$



Tutto ciò nell'assunzione che la controreazione (*depolimerizzazione*) sia *trascurabile*

**SI** per molte poliaddizioni

**NO** per policondensazioni reversibili

⇒ rimozione dei sottoprodotti

La determinazione delle costanti cinetiche  $k$  si fa *sperimentalmente*

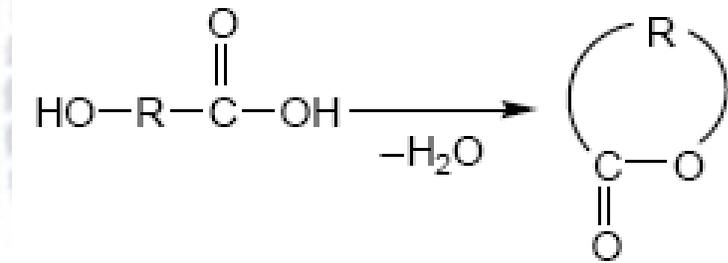
# Complicazioni

Nel caso di poliesteri (monomero = A-R-B)

si possono avere **reazioni intramolecolari** con formazione di anelli chiusi

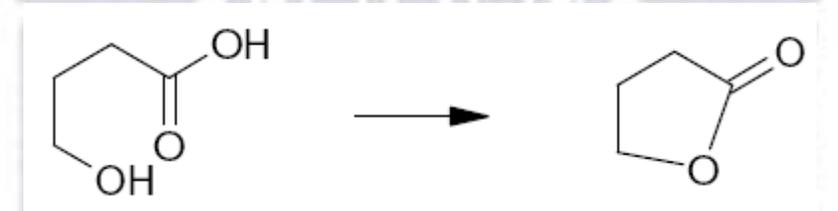
Tale possibilità dipende dalla lunghezza di R, ovvero dal numero di C in R:

- 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



# Complicazioni

Reazioni intramolecolari con formazione di anelli chiusi



Autocondensazione di acidi  $\omega$ -idrossi carbossilici

$\text{HO}-(\text{CH}_2)_i-\text{COOH}$  se  $i = 3$  si ottiene solo l'anello chiuso (lattone)

Se  $i = 4$  formazione di polimero (poliestere) e di lattone

se  $i = 5$  formazione prevalente di polimero + lattone

La formazione di anelli è negativa!

- altera la distribuzione di M
- diminuisce  $M_{\max}$

Molte polimerizzazioni step vengono condotte in bulk (alta concentrazione di monomeri per favorire reazioni bimolecolari rispetto le unimolecolari) per evitare la formazione di anelli

# Complicazioni e Soluzioni

- POLIESTERI - reazioni di scambio esterico o transesterificazioni

La reazione di produzione del PET da esterificazione diretta di  
acido tereftalico + glicole etilenico

solido



liquido



presenta problemi dovuti all'acido tereftalico:

- ➔  $T_m$  alta (402°C)
- ➔ sublima a 300°C prima di fondere
- ➔ ha bassa solubilità nel glicole

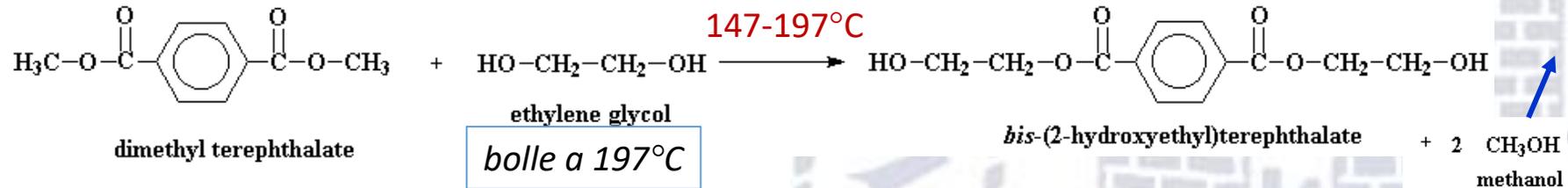
La polimerizzazione si fa quindi con un processo a due stadi



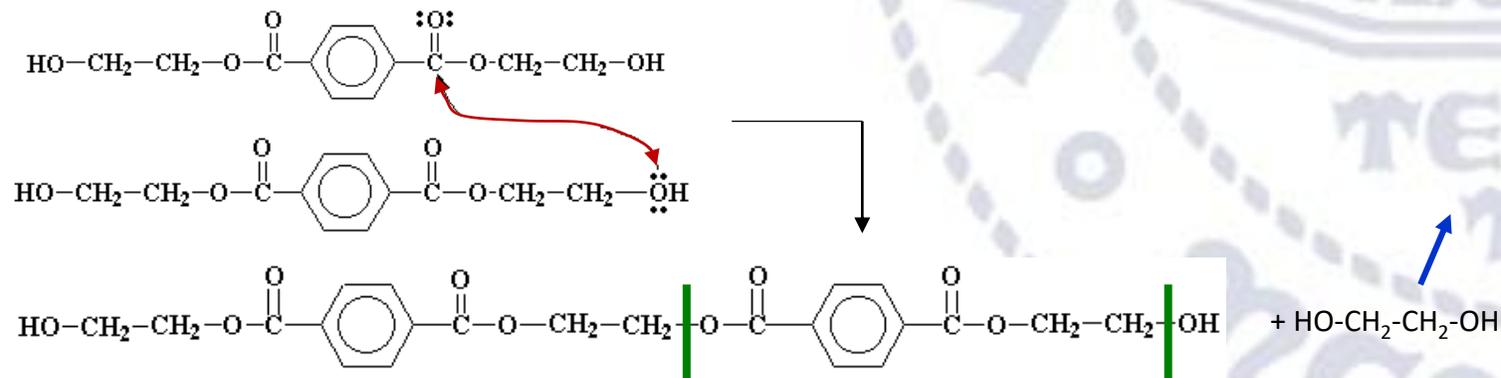
1. formazione di bis(2-idrossi etil) tereftalato a partire dal dimetiltereftalato

a) dimetiltereftalato + glicole etilenico in eccesso

$T_m = 142^\circ\text{C}$



2. aumento della temperatura a  $277^\circ\text{C}$  per rimuovere il glicole in eccesso

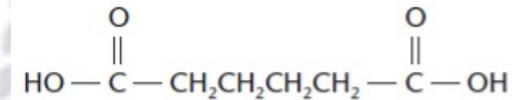
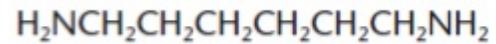


# Complicazioni e Soluzioni

- POLIAMMIDI - da diammine + biacidi

polimerizzazione *in fuso*

Nylon 6,6: **esametilendiammina** + **acido adipico**



⇒  $T_m$  39°C

⇒  $T_m$  151°C

⇒  $T_{eb}$  199°C

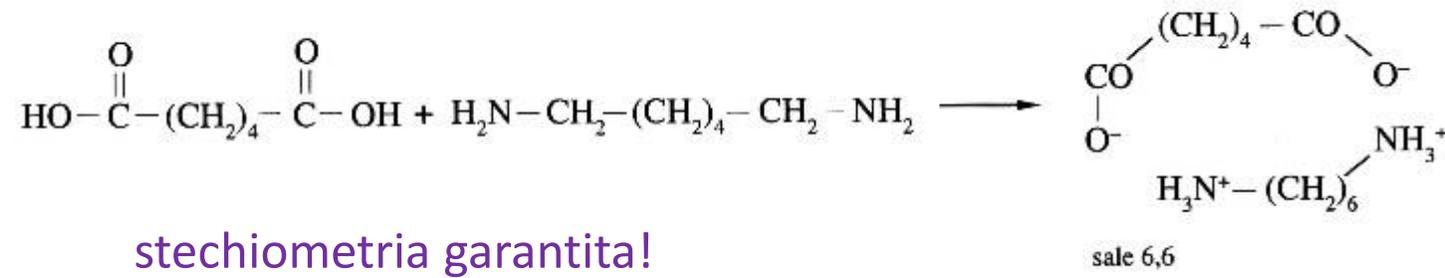
problemi:

1. temperatura di lavoro (>270°C)
2. stechiometria

La polimerizzazione si fa quindi con un processo a due stadi

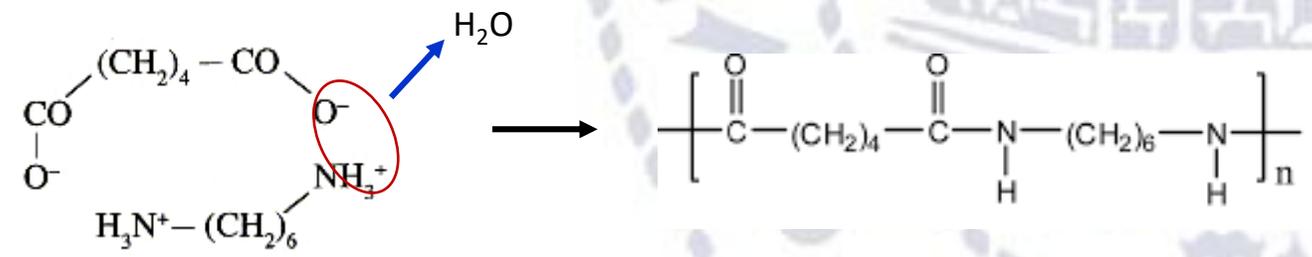


1. reazione a bassa T per formare esametilen diammonio adipato (*sale*)



*stechiometria garantita!*

2. aumento della temperatura a 277°C *sotto vuoto* ⇒ polimerizzazione per deidratazione



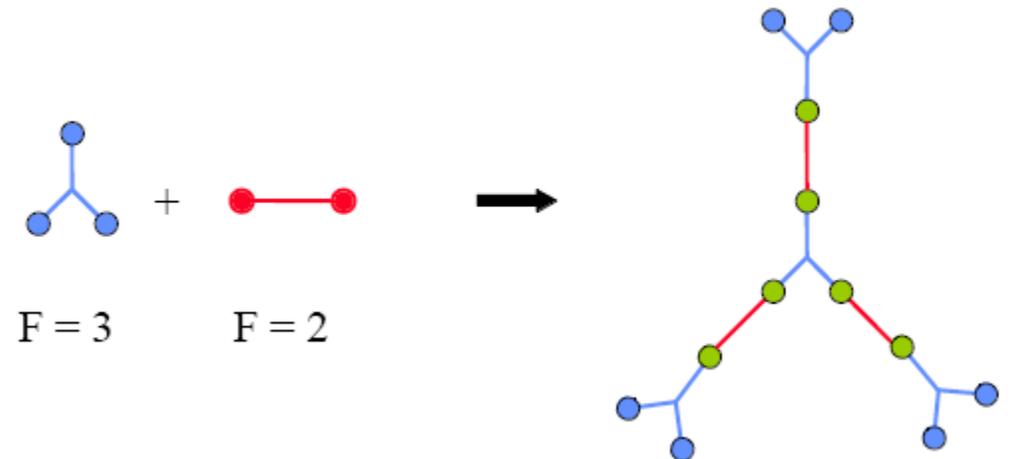
La polimerizzazione avviene alla temperatura desiderata

# Polimerizzazione a stadi – non lineare

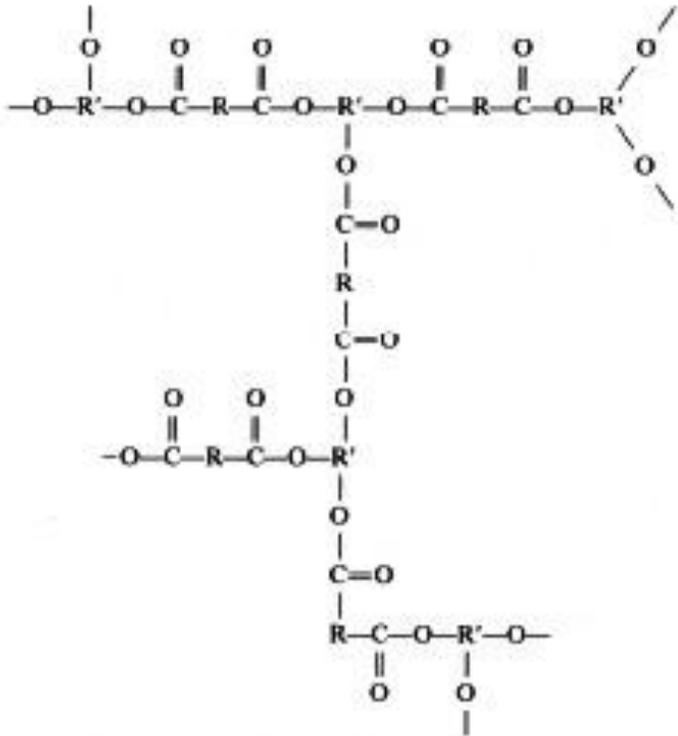
Avviene per reazioni binarie tra i gruppi funzionali mutuamente reattivi (*gfmr*) presenti nel monomero

Monomeri con funzionalità >2

Primi stadi: formazione di un polimero ramificato  
M cresce molto rapidamente



al procedere della reazione si ha formazione di struttura reticolata



Si definisce:

**punto di gelo:** quando si forma la prima struttura reticolata

**Gelazione:**

fenomeno per cui si ha improvvisa variazione delle caratteristiche della miscela reagente da liquido viscoso → a gelo solido



# IUPAC definition

**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.

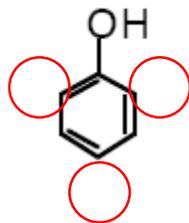
# Resine a base di formaldeide

In 2 stadi:

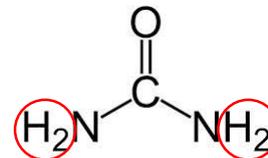
1. Formazione di PREPOLIMERO a basso M (solido o liquido)
2. Forzatura del prepolimero in stampo riscaldato → completamento della reticolazione = **CURA**

il co-reagente deve avere funzionalità >2

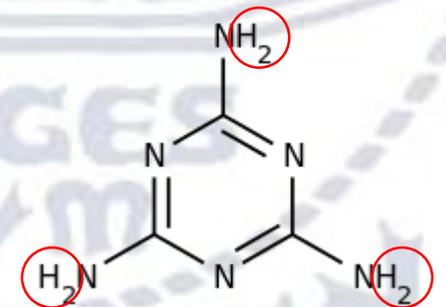
fenolo: f=3



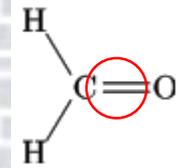
urea: f=4



melamina: f=6

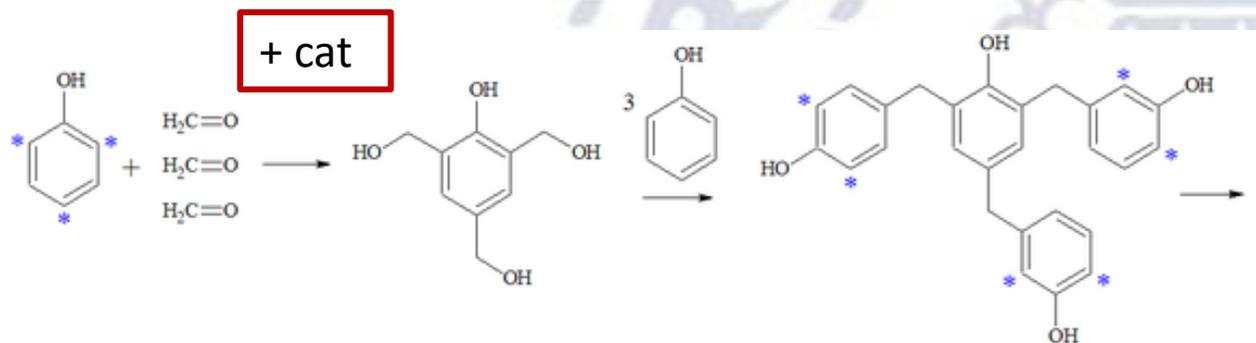


formaldeide, bifunzionale

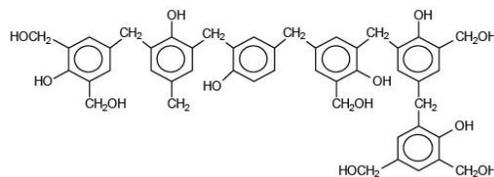


# Resine a base di formaldeide: fenolo-formaldeide

a seconda di come si conduce la reazione si formano due prodotti diversi



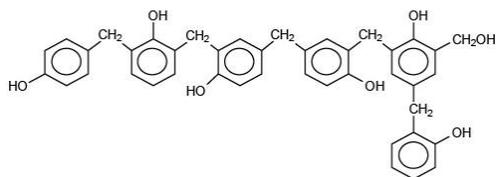
Catalisi basica con eccesso di formaldeide: il prepolimero contiene molti gruppi metiloli ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ )



$\rightarrow$  calore  $\Rightarrow$  reticolazione

RESOLI

Catalisi acida con eccesso di fenolo: il prepolimero contiene pochi gruppi metiloli ( $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$ )

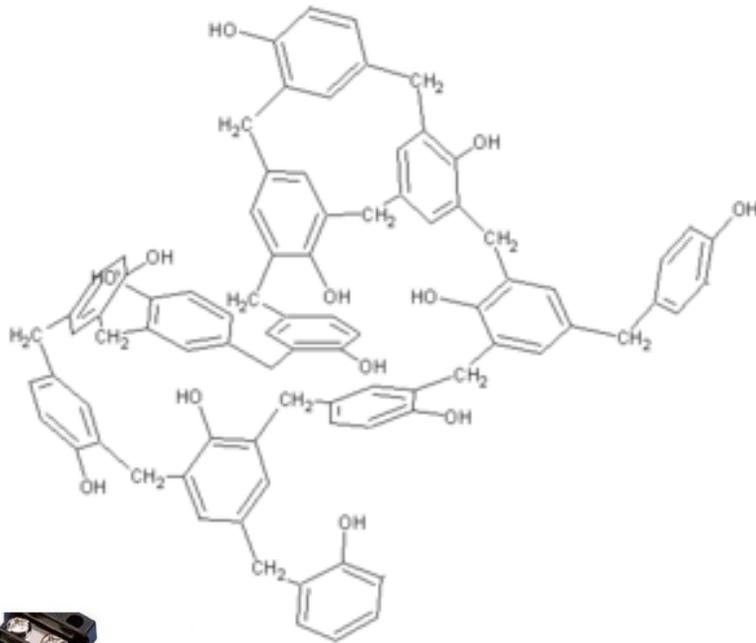


termoplastico: non reticola!

NOVOLACCHE

$\rightarrow$  asciugatura  $\rightarrow$  granulatura  $\rightarrow$  mix (riempitivi, coloranti...) + **indurenti**  
(esametilentetrammina)  $\rightarrow$  in stampo per cura

# Resine a base di formaldeide: fenolo-formaldeide



RESOLI

bakelite

Leo Baekeland -1906



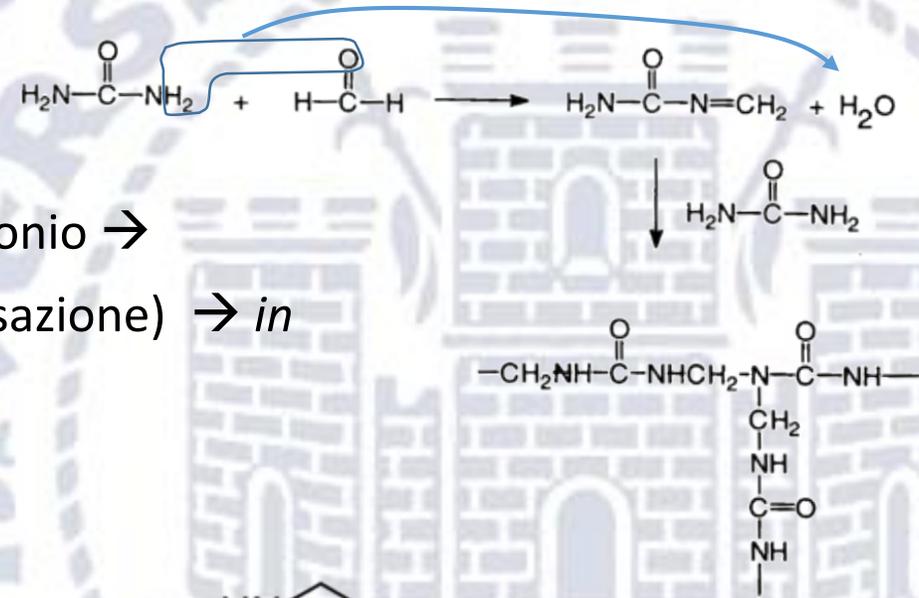
# Resine a base di formaldeide

## urea-formaldeide

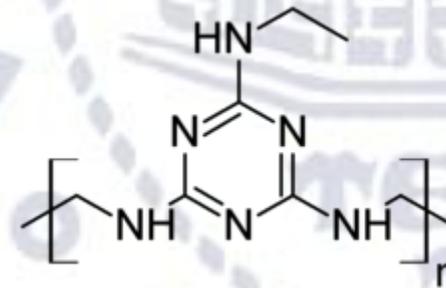
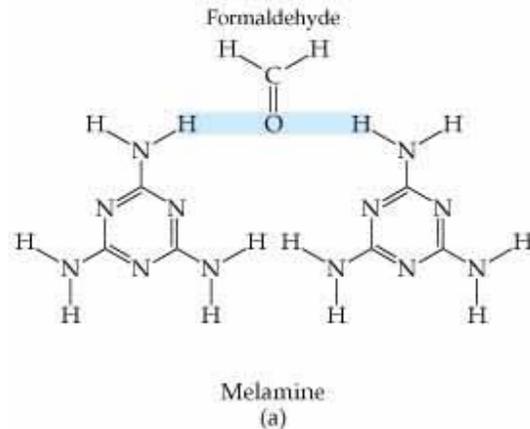
*prepolimero*: si ferma la reazione portando a pH basico

→ mix (riempitivi, coloranti...) + **indurenti** (solfammati di ammonio → decompongono dando ambiente acido che catalizza la condensazione) → *in*

*stampo caldo per cura*



## melamina-formaldeide



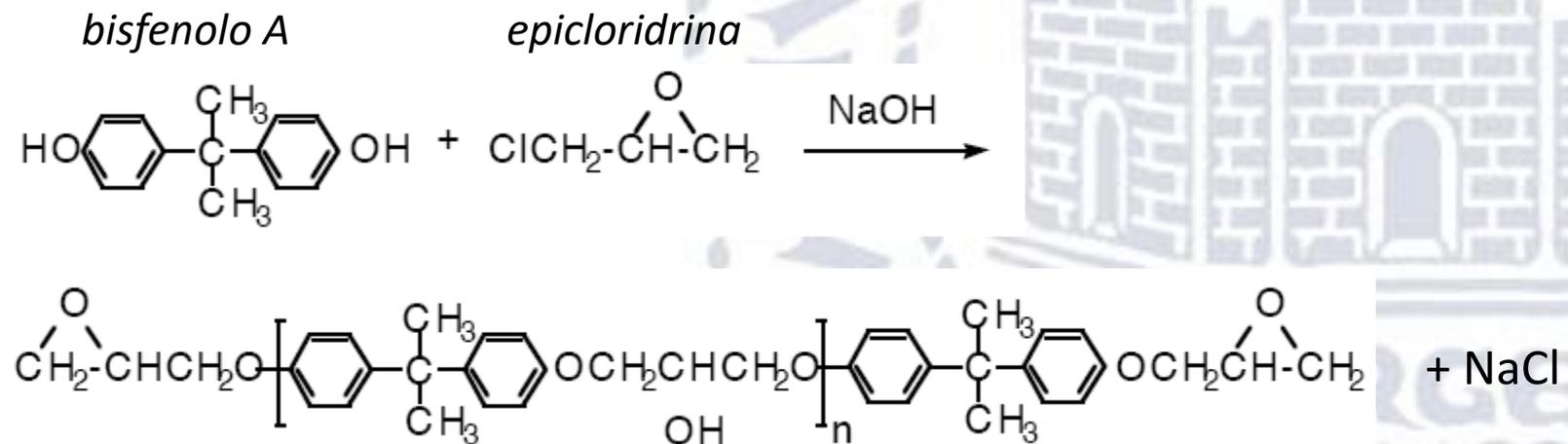
formica

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

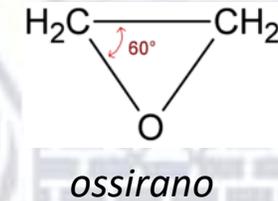
# Resine epossidiche

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

monomeri base: bisfenolo A + epicloridrina

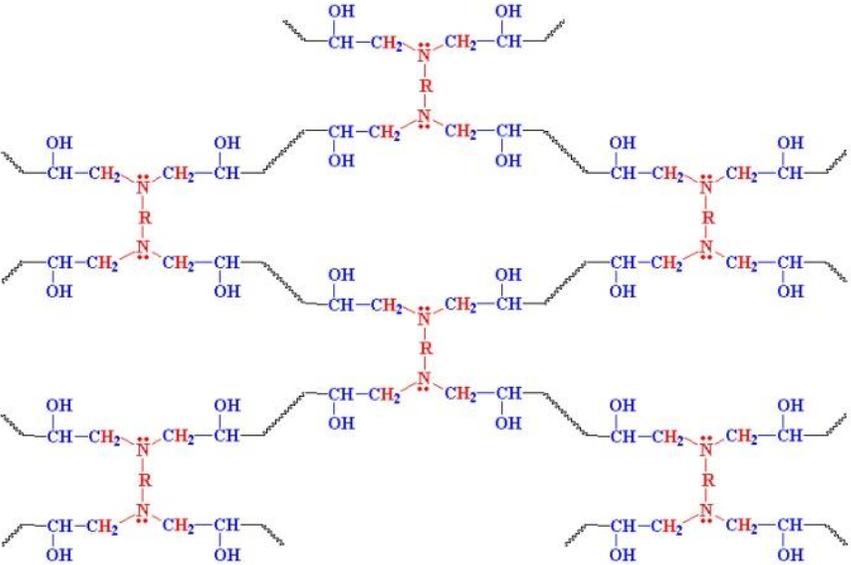
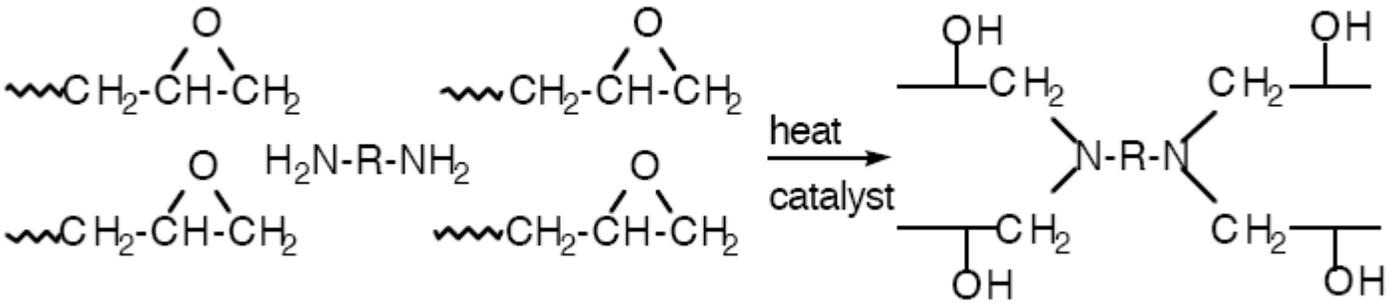


prepolimero con  $n=1, 2, \dots$  si passa da liquido ( $n=1$ ) a solido ( $n>1$ )



# Resine epossidiche

2. aggiunta di **indurente** (*ammine multifunzionali*) e **CURA**



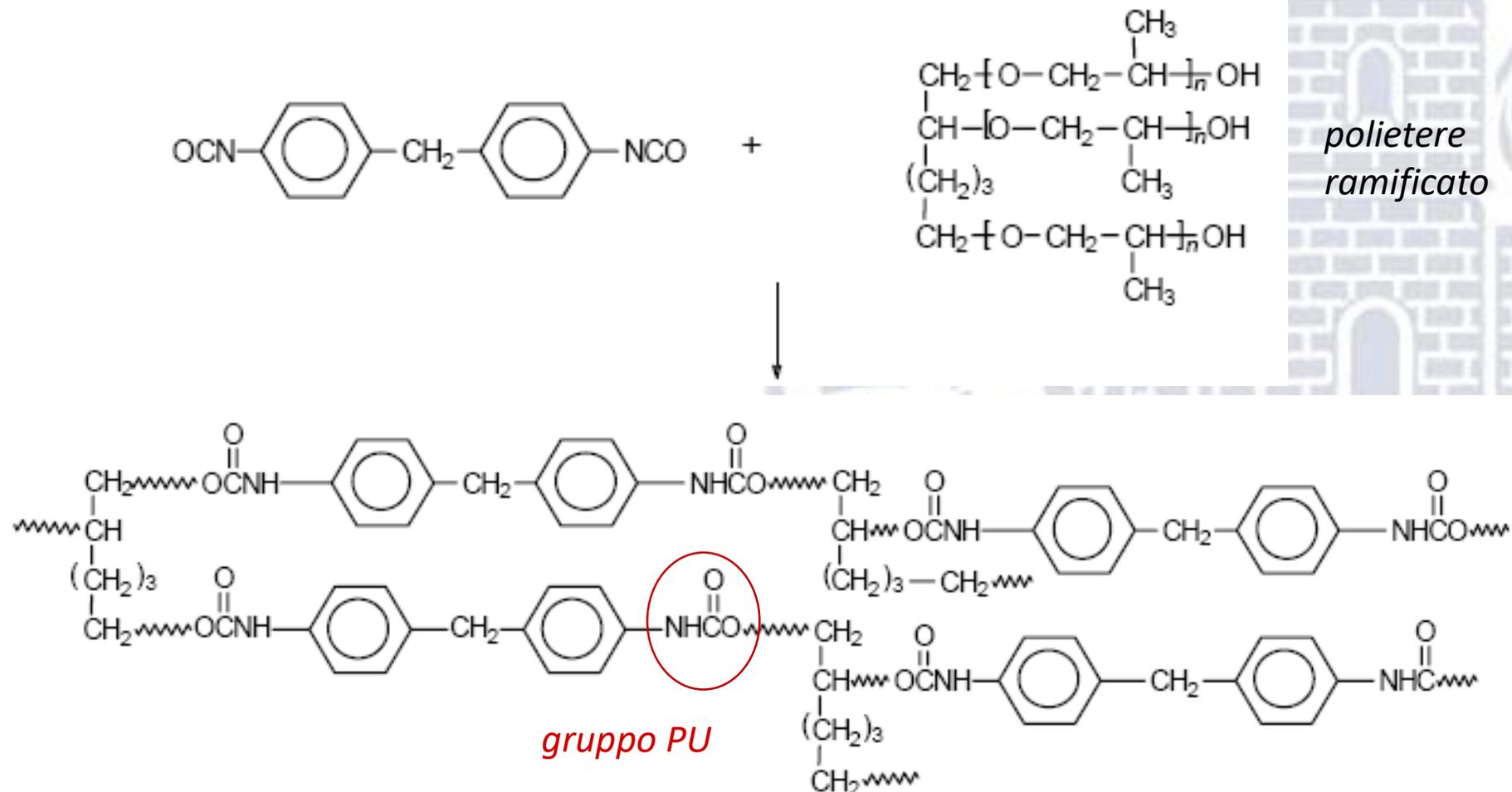
diversi **indurenti** → diversi prodotti  
ammine / poliammidi / resine fenoliche /  
anidridi / isocianati / polimercaptani

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



# Poliuretani reticolati

da diisocianati + prepolimeri ramificati (poliesteri o polieteri)



# Teoria di Carothers della gelazione

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

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

$N$  = molecole NON reagite

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

n° gfmr che hanno reagito =  $2(N_0 - N)$

$p$ : progredire della reazione = probabilità che 1 gfmr abbia reagito

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

# Teoria di Carothers della gelazione

ma  $\bar{x}_n = \frac{N_0}{N}$  e quindi  $p = \frac{2}{f_{av}} \left(1 - \frac{1}{\bar{x}_n}\right)$  ovvero  $\bar{x}_n = \frac{2}{2 - f_{av} \cdot p}$   $x_n \geq 0 \Rightarrow p_c: f_{av} \cdot p = 2$

se  $f_{av} = 2 \Rightarrow \bar{x}_n = 1/(1-p) \rightarrow$  step lineare

se  $f_{av} > 2 \Rightarrow \bar{x}_n \uparrow \uparrow \uparrow$  la gelazione si ha quando  $\bar{x}_n \rightarrow \infty$

progressione critica di reazione:  $p_c$   
 $= 2/f_{av}$

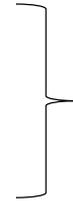
$f_{av}$	$p_c$
2	1
2,1	0,952
2,2	0,909
2,3	0,869

	$\bar{x}_n$		
$f_{av} \setminus p$	0,9	0,95	0,99
2	10	20	100
2,1	18,2	400	<b>G</b>
2,2	100	<b>G</b>	<b>G</b>
2,3	<b>G</b>	<b>G</b>	<b>G</b>

# Teoria di Carothers della gelazione

Teoria applicabile per:

- poliesteri
- poliuretani



reticolati

Teoria non applicabile per:

- resine formaldeidiche
- resine epossidiche



# Reazioni per Meccanismo

## 2. crescita per catena (chain)

- La crescita avviene per reazione sequenziale della catena crescente con un monomero; prevede l'intervento di una specie iniziante la catena (iniziatore)



# Crescita per catena

- Per radicali liberi
- Ionica
  - Cationica
  - Anionica

I monomeri contengono doppi legami:

⇒ 3 legami  $\sigma$  (orbitali  $sp^2$ ) e 1 legame  $\pi$  (orbitale  $p$ )

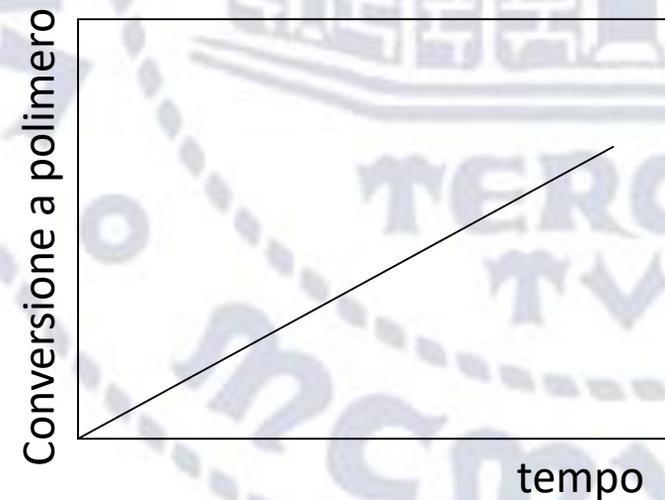
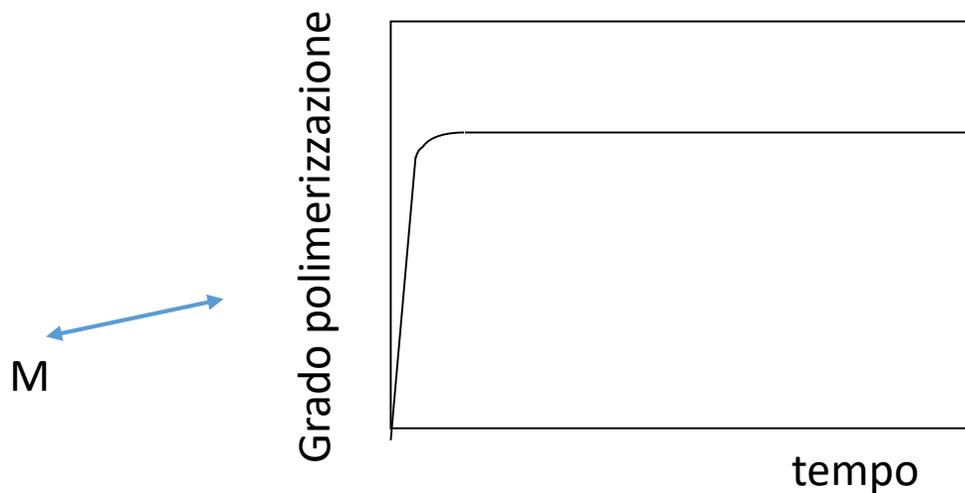
Nel transitorio di reazione l'orbitale  $p$  (legame  $\pi$ ) può contenere:

1 e <sup>-</sup>	carica neutra	→ radicale
0 e <sup>-</sup>	carica positiva	→ catione
2 e <sup>-</sup>	carica negativa	→ anione

Reazioni di poliaddizione  
⇒ non danno sottoprodotti

- ◆ Da monomeri insaturi (con doppi legami)
- ◆ La propagazione avviene per aggiunta di un monomero alla volta
- ◆ In genere, danno polimeri lunghi: anche  $\approx 10^5 \div 10^6$
- ◆ Si differenziano tra loro per la specie attiva (radicale, anione, catione)

- La concentrazione del monomero diminuisce costantemente durante la reazione
- Polimeri ad alto  $M$  si formano in breve tempo -  $M$  cambia poco durante la reazione
- Tempi lunghi di reazione aumentano la resa ma influenzano molto poco  $M$
- La miscela di reazione contiene solo monomero, polimero e circa  $10^{-8}$  parti di catene



Si distinguono 3 stadi distinti:

1. iniziazione
2. propagazione
3. terminazione

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

→ trasferimento del centro attivo al sito terminale

- per radicali liberi
- ionica
  - cationica
  - anionica

# Per radicali liberi

I radicali liberi sono specie neutre con 1 elettrone spaiato  $\Rightarrow$  molto reattive

$\rightarrow$  basso tempo di vita

## 1 iniziazione

2 passi: 1) formazione del radicale libero  
2) formazione del centro attivo

### 1) formazione del radicale libero

Si parte da un INIZIATORE (I) in grado di produrre il radicale libero (R\*)



### 2) formazione del centro attivo

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



## 1) formazione del radicale libero

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

### a) Omolisi

- termolisi
- fotolisi

### b) Reazione redox

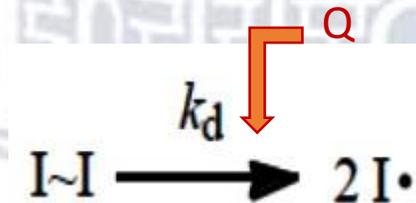
#### a) Omolisi - termolisi

Iniziatori = molecole con un gruppo **termolabile**

Azo composti      -N=N-

Perossidi          -O-O-

Disolfuri      -S-S-



Temperatura di decomposizione:

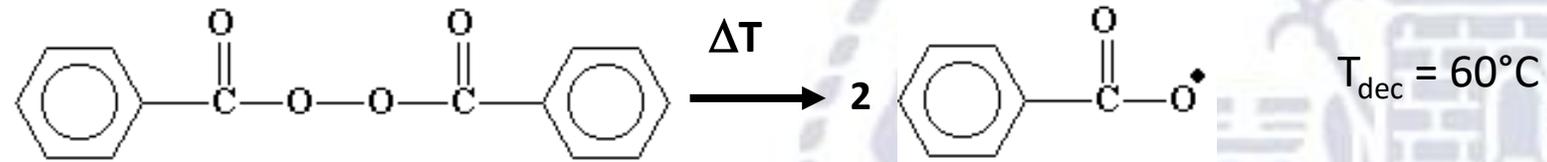
50°÷100°C

# 1) formazione del radicale libero

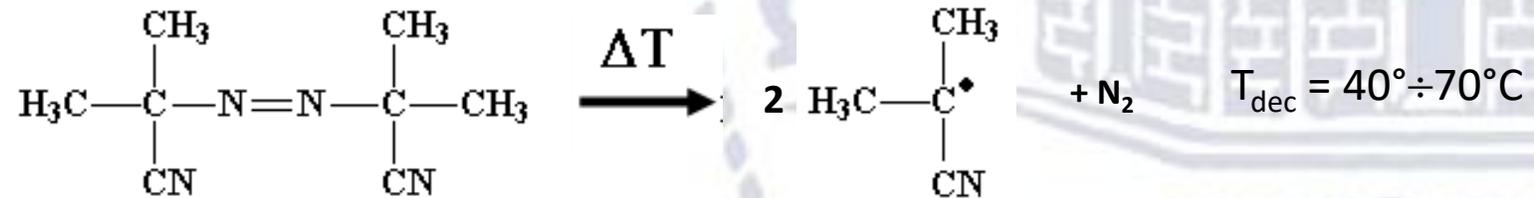
a) Omolisi - termolisi

iniziatori

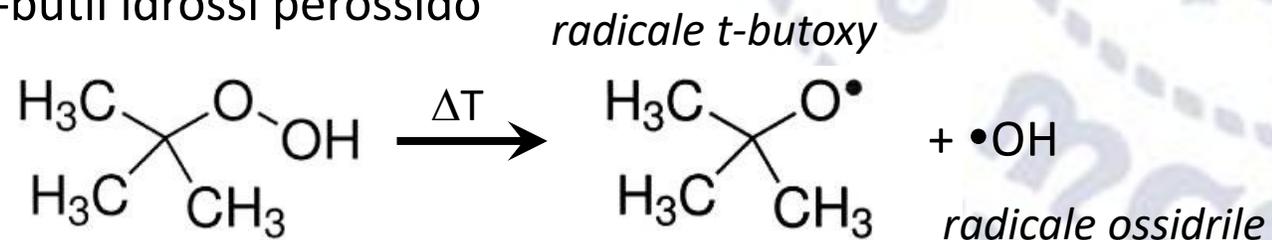
❖ perossido di benzoile



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



❖ t-butil idrossi perossido



1) formazione del radicale libero

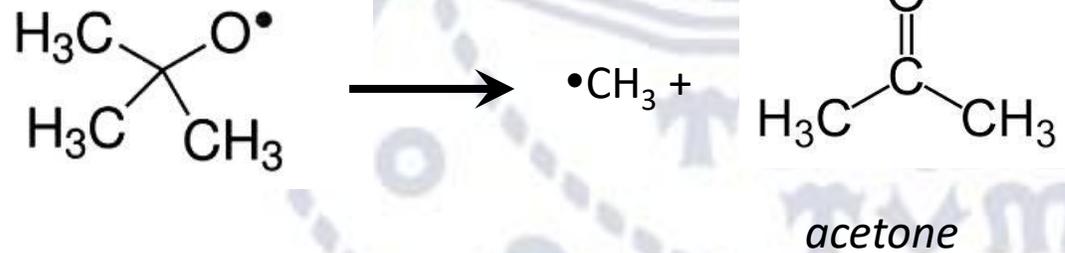
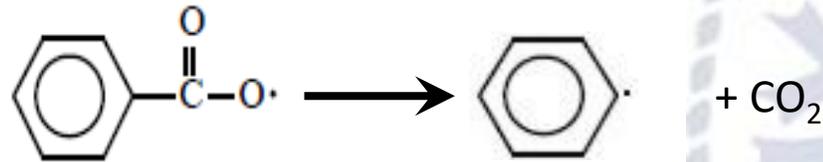
a) Omolisi - termolisi

iniziatori

I radicali formati possono subire ulteriori scissioni:

*radicale oxybenzoile*

*radicale fenile*



Diminuisce l'efficienza dell'iniziatore

## 1) formazione del radicale libero

### a) Omolisi - fotolisi

La scissione dei legami avviene ad opera di energia radiante:

- Luce visibile
- UV
- Raggi  $\gamma$

La formazione di RL avviene solo durante il tempo di esposizione

La velocità di decomposizione / formazione RL è data da:

$$v_d = 2\phi f I_{abs} = 2 \underbrace{f\phi I_0}_{k} \varepsilon [C] \cdot l$$

$$E_a \approx 0$$

Non è descritta dalla legge di Arrhenius

ove:

$\Phi$  = resa quantica

$I_0$  = Intensità luce incidente

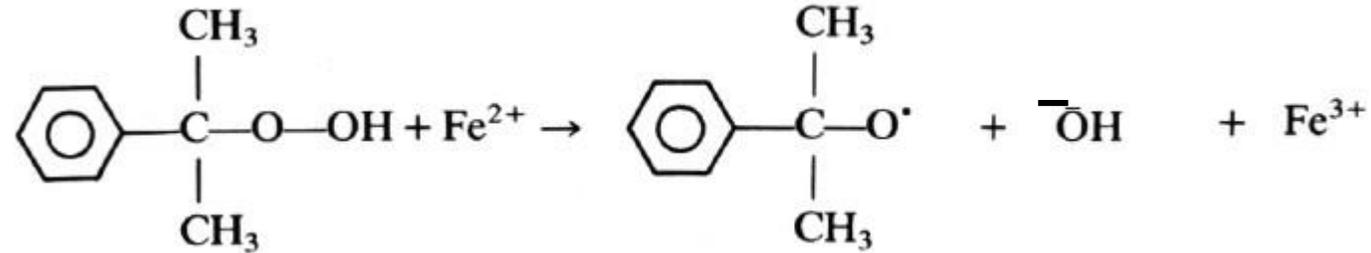
$\varepsilon$  = coefficiente di estinzione

1) formazione del radicale libero

b) Reazione redox

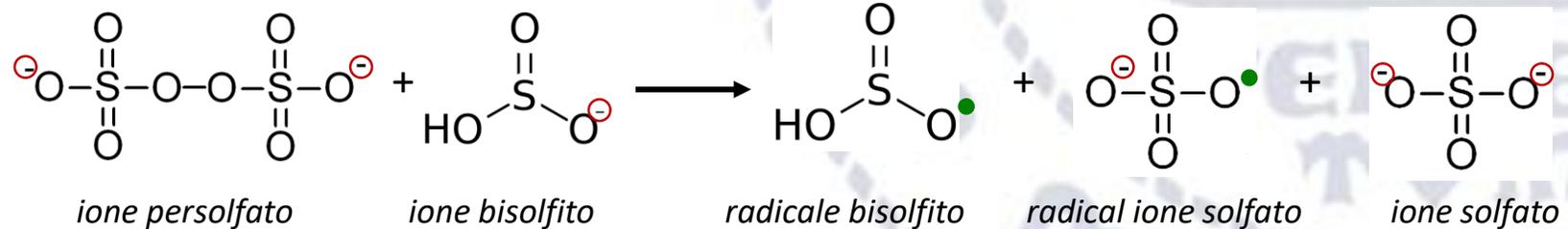
A bassa Temperatura

*cumil idroperossido*



*radicale oxicumile*

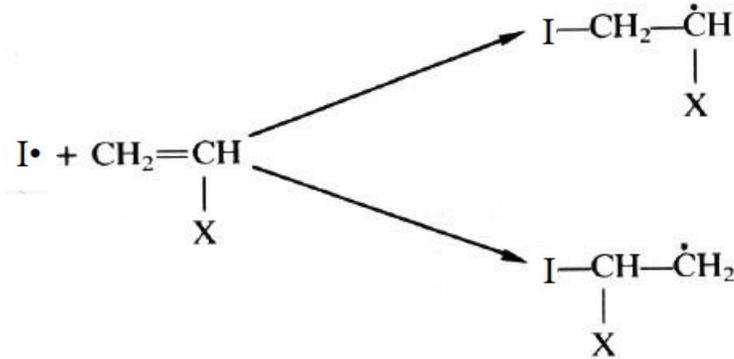
*ione ossidrilico*



2) formazione del centro attivo

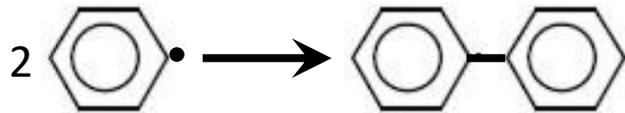
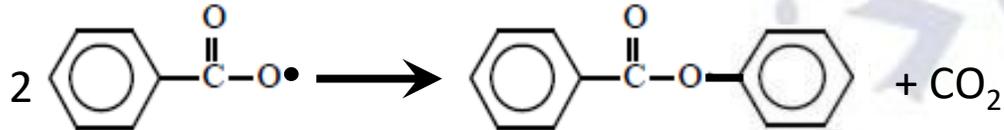
dopo la formazione del RL → secondo passo

Creazione del centro attivo su M



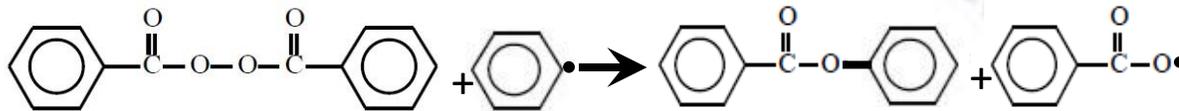
più stabile !!!

Non tutti i RL reagiscono con M



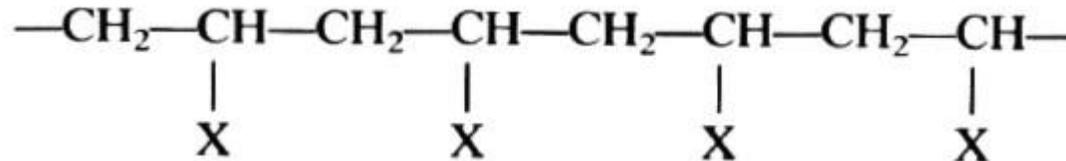
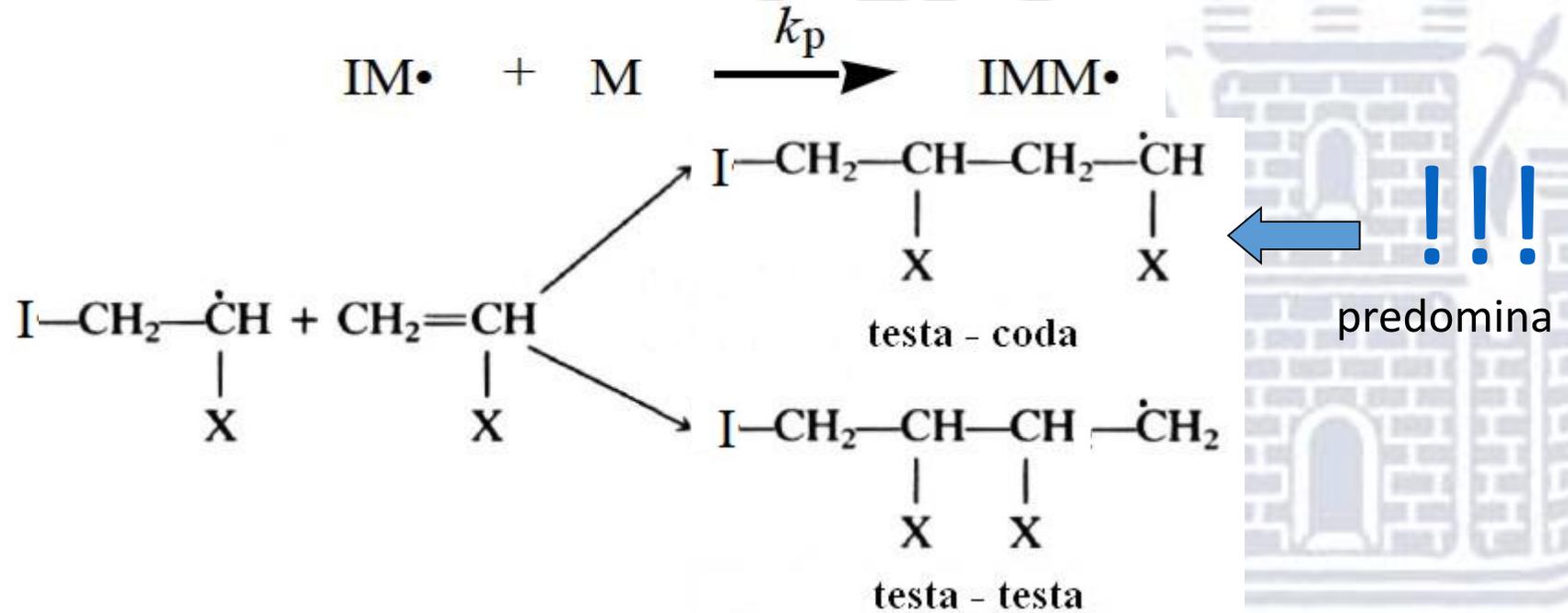
reazioni secondarie!!!

perdita netta di iniziatore



## 2 propagazione

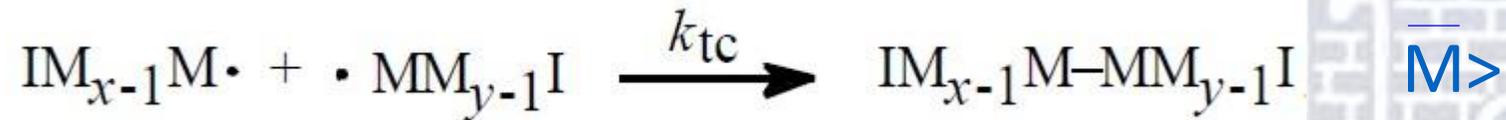
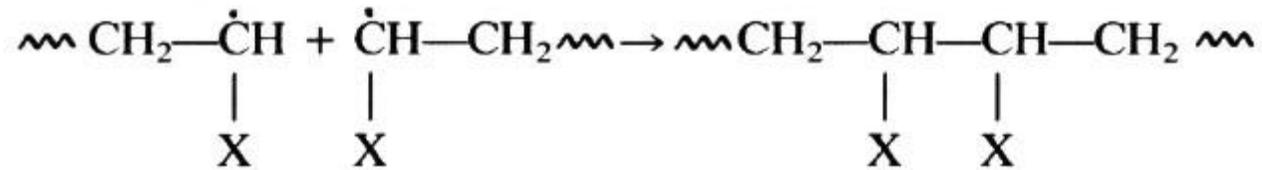
Reazione del centro attivo con M e trasferimento centro attivo nel sito terminale



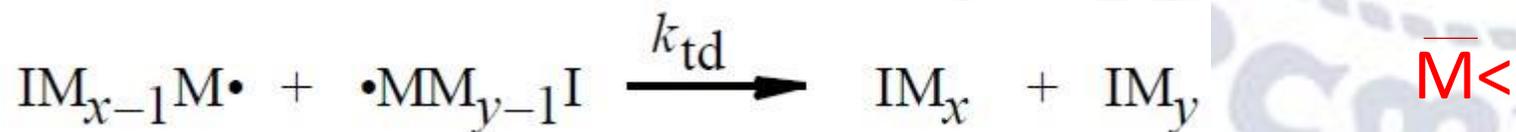
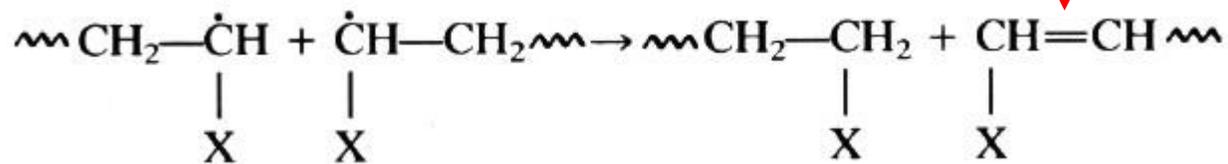
### 3 terminazione

Reazione bimolecolare tra centri attivi di catene crescenti:

#### 1. Reazione di combinazione



#### 2. Reazione di disproporzione



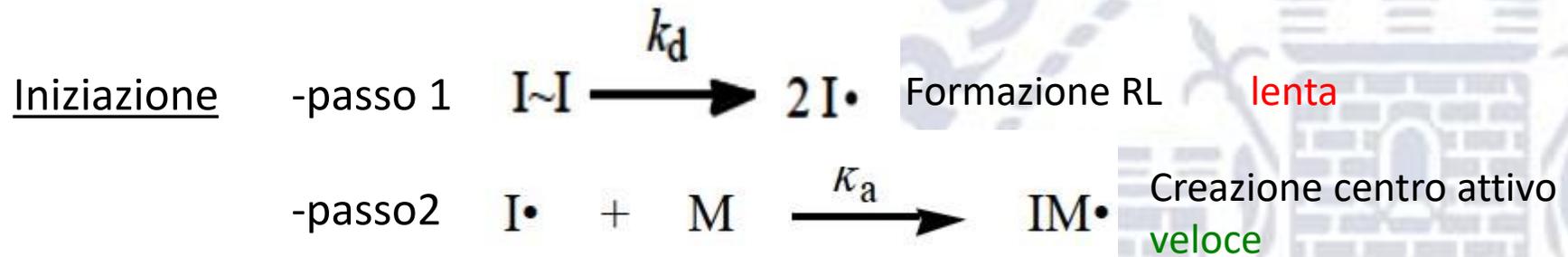
In genere avvengono *entrambe le reazioni*, con pesi diversi a seconda del polimero e delle condizioni di processo:

PS                      prevale la combinazione

PMMA                 a 60°C prevale la disproporzione

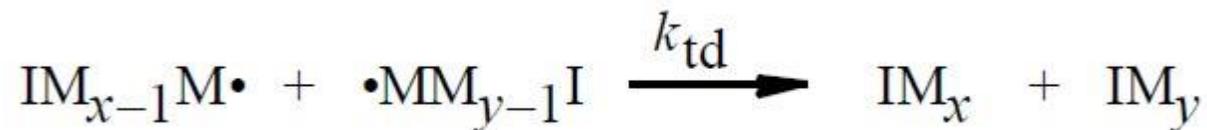
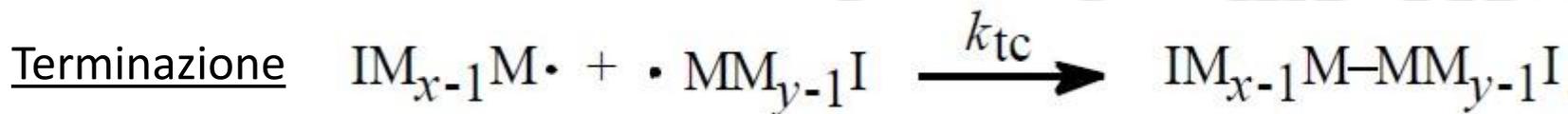
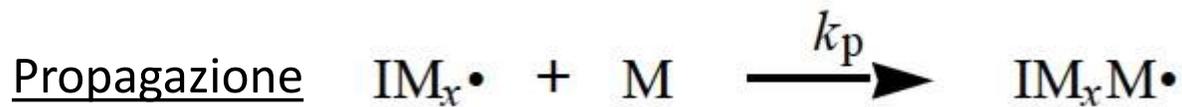
# CINETICA

Riassunto delle reazioni



Quindi la velocità di iniziazione è data da  $v_i = d[I\cdot]/dt$   
*passo 1 limitante!*

$$v_i = 2k_d[I]$$



Propagazione



Ipotesi

- sia  $k_p$  indipendente da  $x$
- sia  $[\text{M}]$  consumato nell'iniziazione trascurabile (rispetto la propagazione)

La velocità di propagazione è data da

$$v_p = -\frac{d[\text{M}]}{dt}$$

$$v_p = k_p[\text{M}_1\bullet][\text{M}] + k_p[\text{M}_2\bullet][\text{M}] + \dots + k_p[\text{M}_i\bullet][\text{M}] + \dots$$

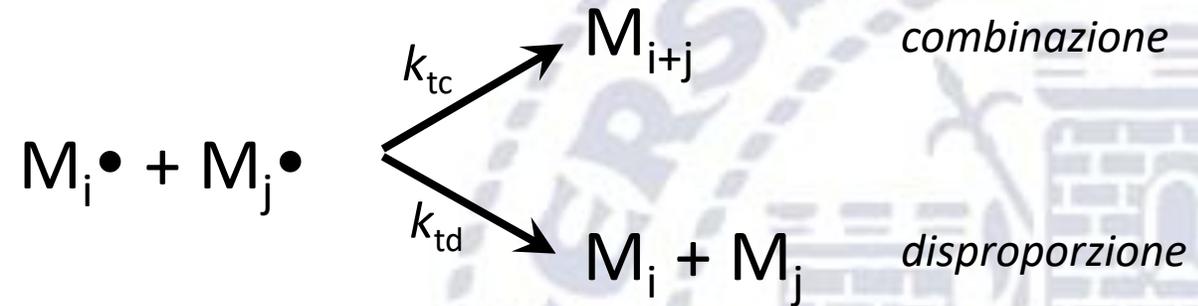
$$= k_p[\text{M}]([\text{M}_1\bullet] + [\text{M}_2\bullet] + \dots + [\text{M}_i\bullet] + \dots)$$



$$[\text{M}\bullet]$$

$$v_p = k_p[\text{M}\bullet][\text{M}]$$

### Terminazione



La velocità di terminazione è data da  $v_t = -\frac{d[M^\bullet]}{dt}$

$$v_t = 2k_{tc}[M^\bullet][M^\bullet] + 2k_{td}[M^\bullet][M^\bullet]$$

$$= 2 [M^\bullet]^2 \underbrace{(k_{tc} + k_{td})}_{k_t}$$

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

Al tempo  $t = 0 + dt$   $v_i \gg \gg v_p$

Se  $[M^\bullet]$  continuasse a crescere senza un limite, la reazione andrebbe fuori controllo! (esplosione)  $\Rightarrow$

Condizioni di stato stazionario:

$$v_i = v_t$$

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

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

Ovvero dev'essere:  $v_i = 2k_t[M^\bullet]^2$

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

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

da cui  $v_p = k_p[M] \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2}$

$$v_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} v_i^{1/2} [M]$$

$$v_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} v_i^{1/2} [M] \quad \text{Dipende dall'iniziazione e dalla terminazione!}$$

Iniziazione:

- termolisi

$$v_i = 2k_d[I] \cdot f$$

$f$ : efficienza dell'iniziatore

$f = 0,3 \div 0,8$  (x reazioni secondarie)

$$v_p = k_p \left( \frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

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

- fotolisi

$$v_i = 2\phi f I_{abs} = 2 \underbrace{f\phi I_0}_{k} \varepsilon [I] \quad \text{qui } \varepsilon = \text{assorbanza/cammino}$$

$$v_p = k_p \left( \frac{\phi \varepsilon I_0}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M]$$

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

Il grado di polimerizzazione medio numerico si può esprimere come:

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

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  $\frac{d[M_n]}{dt} = k_{tc}[M^\bullet]^2 + 2k_{td}[M^\bullet]^2$  da reaz. di terminazione

quindi  $\bar{x}_n = \frac{k_p[M][M^\bullet]}{k_{tc}[M^\bullet]^2 + 2k_{td}[M^\bullet]^2}$  ma  $[M^\bullet] = \left(\frac{v_i}{2k_t}\right)^{1/2}$  da condizioni S.S.

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

$$\sqrt{k_t} \left( 1 + \frac{k_{td}}{k_t} \right)$$

posto  $q = k_{td}/k_t \rightarrow 0 \leq q \leq 1$

terminazione solo per  
combinazione ( $q = 0$ ) o solo per  
disproporzione ( $q = 1$ )



Il grado di polimerizzazione medio numerico risulta:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{\left(\frac{v_i}{2}\right)^{1/2} k_t^{1/2} (1+q)} \quad \text{a seconda del tipo di iniziazione}$$

I. termolisi  $\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{(1+q)(k_t f k_d)^{1/2} [I]^{1/2}}$

I. fotolisi  $\bar{x}_n = \frac{k_p[M]}{(1+q)(k_t \phi \epsilon I_0)^{1/2} [I]^{1/2}}$

In entrambi i casi si ha

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

e

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

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

## Valori di costanti cinetiche 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	$4.94 \times 10^{-8}$	
		70	$1.10 \times 10^{-5}$	
AIBN	Benzene	40	$5.44 \times 10^{-7}$	128
		70	$3.17 \times 10^{-5}$	
	Toluene	70	$4.00 \times 10^{-5}$	

La velocità di decomposizione dipende

- da T
- dal solvente utilizzato

*AIBN = azo bis iso butiro nitrile*

## Valori di costanti cinetiche 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

Propagazione e terminazione

Le velocità di Propagazione e Terminazione dipendono

- da T

\* in benzene

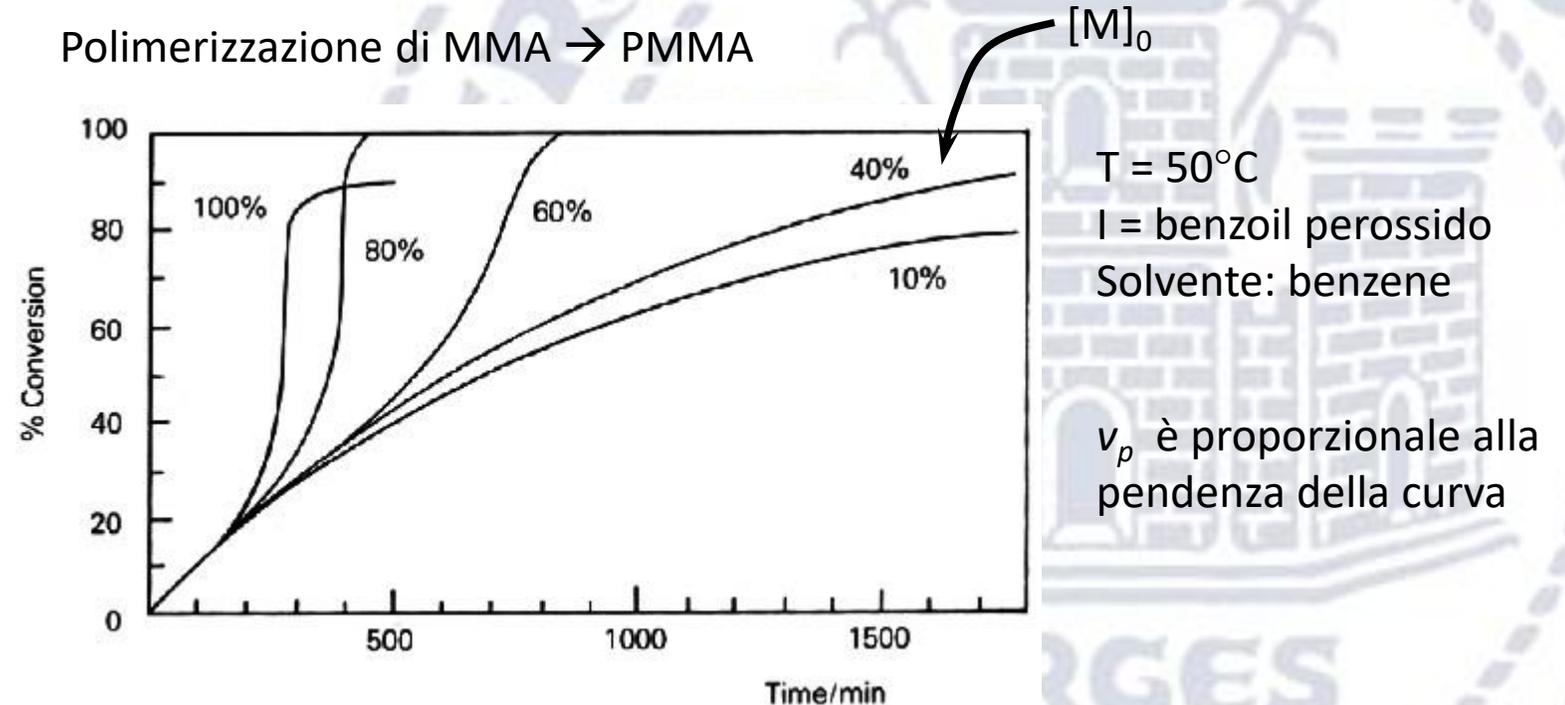


# Effetto Trommsdorff o Gelo

In alcuni casi si osserva sperimentalmente un fenomeno di autoaccelerazione per  $[M]_0$  elevate

$v_p$  aumenta con aumento di  $[M]_0$   
quindi aumenta anche  $M_n$

Polimerizzazione di MMA  $\rightarrow$  PMMA



$\Rightarrow$  Aumenta la viscosità  $\Rightarrow$  diminuisce la mobilità di  $\bullet M_i$  ( $i$  è grande!)

Quando la viscosità arriva ad un valore critico  $k_t$  (e.:  $v_t$ ) crolla

# Autoaccelerazione

Le polimerizzazioni radicaliche sono **ESOTERMICHE**

In caso di autoaccelerazione la quantità di **calore** svolto cresce con la velocità di propagazione

SE la sua dissipazione non è adeguata → **esplosione**

SE si lavora senza solvente, la dissipazione NON è MAI adeguata!

⇒ Per limitare il pericolo di autoaccelerazione:

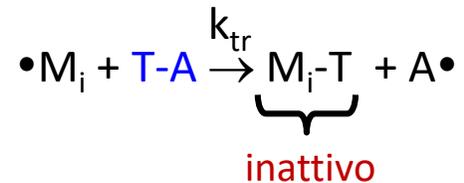
- Fermare la reazione prima di raggiungere la viscosità critica
- Lavorare in presenza di solventi (reazioni di trasferimento)

Le polimerizzazioni sono reazioni ESOTERMICHE

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

# Reazioni di trasferimento catena (*transfer*)

Reazioni secondarie che portano ad una riduzione del grado di polimerizzazione



T, A: frammenti legati di generica molecola TA



*Tutte le specie presenti* sono potenziali soggetti di transfer :

- Monomero
- Iniziatore
- Solvente

Il grado di polimerizzazione quindi diventa:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p[M][M']}{k_{tc}[M']^2 + 2k_{td}[M']^2 + k_{trM}[M'][M] + k_{trI}[M'][I] + k_{trS}[M'][S]}$$

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{(1+q)k_t^{1/2}(R_i/2)^{1/2}}{k_p[M]} + \frac{k_{trM}}{k_p} + \frac{k_{trI}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_{trS}[S]}{k_p[M]}$$

q = k<sub>td</sub>/k<sub>t</sub>

Equazione Mayo-Walling

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \frac{1}{(\bar{x}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]}$$

C<sub>i</sub> → costanti di trasferimento catena (k<sub>tr i</sub>/k<sub>p</sub>)

( $\bar{x}_n$ )<sub>0</sub> → grado di polimerizzazione in assenza di transfer

Reazioni di trasferimento catena (*transfer*)

>  $C_i \rightarrow$  più efficace il trasferimento catena a  $i$

Attenzione alla scelta dei solventi!

PS a 60°C

Compound	Bond cleaved (T-A)	Transfer constant ( $k_{tr}/k_p$ )	
M Styrene	H—C(Ph):CH <sub>2</sub>	$7 \times 10^{-5}$	
I Benzoyl peroxide	PhCOO—OOCPh	$5 \times 10^{-2}$	
S {	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

decomposizione indotta con AIBN  $C_i \approx 0$

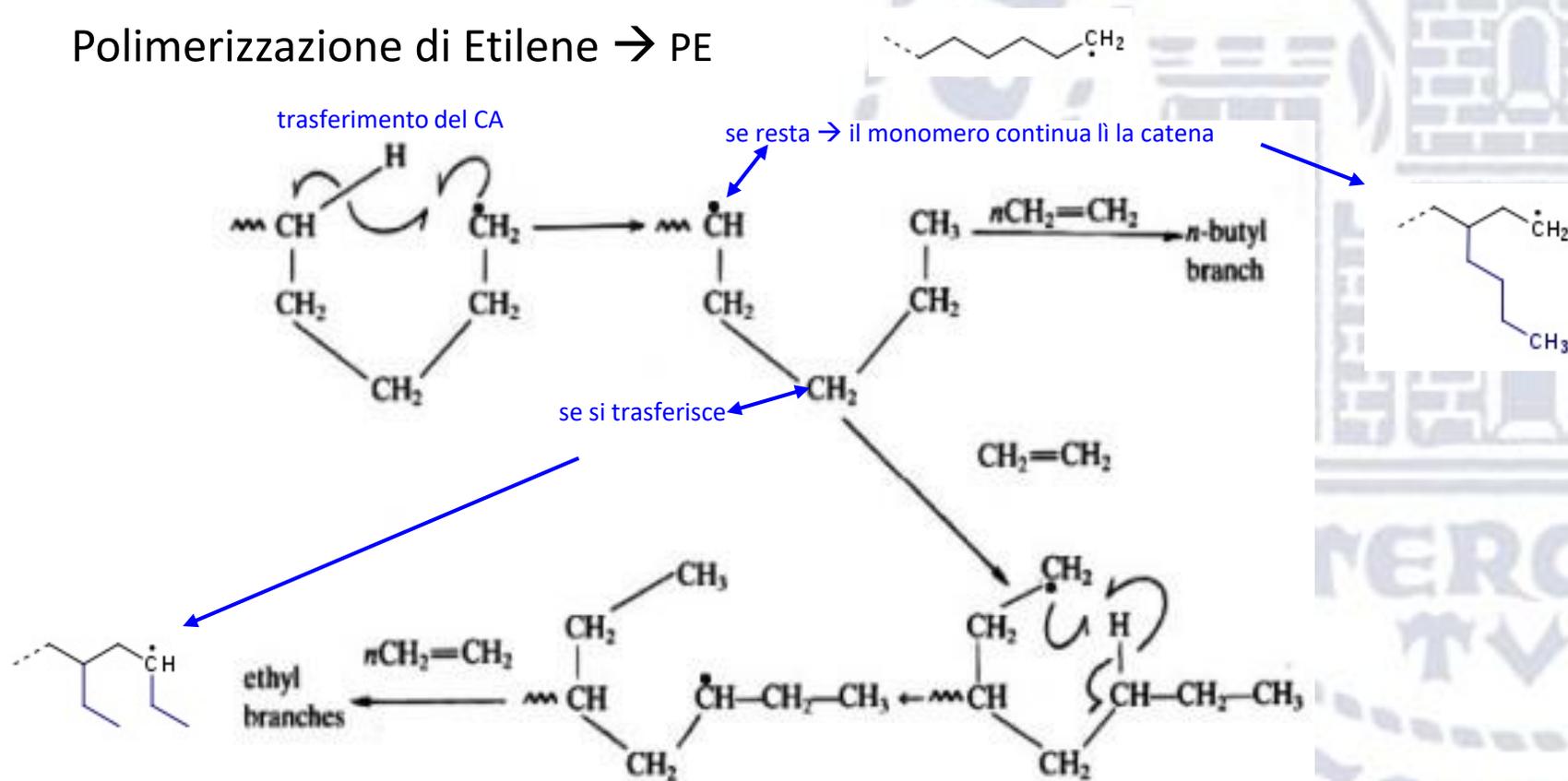
A basse concentrazioni: regolatori di  $M_n$

Reazioni di trasferimento catena (*transfer*)

Reazioni intramolecolari

Possono portare a ramificazioni  **corte**

Polimerizzazione di Etilene  $\rightarrow$  PE

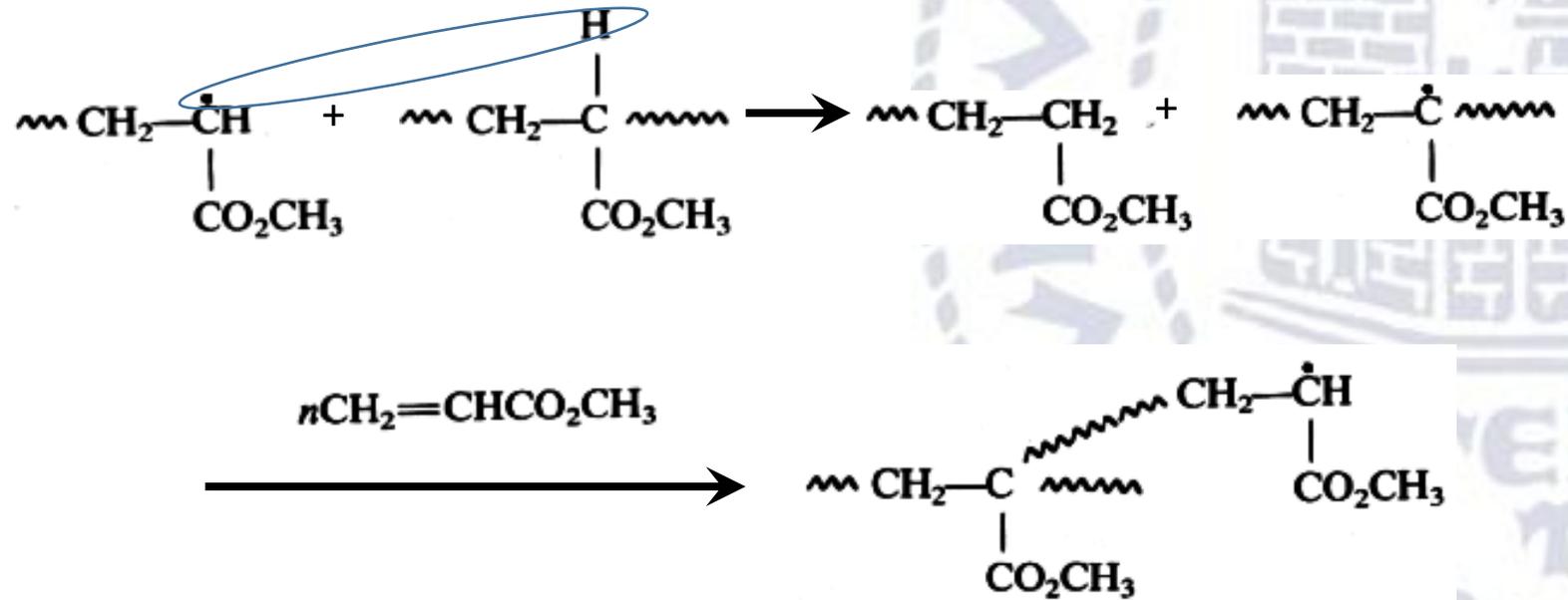


Reazioni di trasferimento catena (*transfer*)

Reazioni intramolecolari

Possono portare a ramificazioni **lunghe**

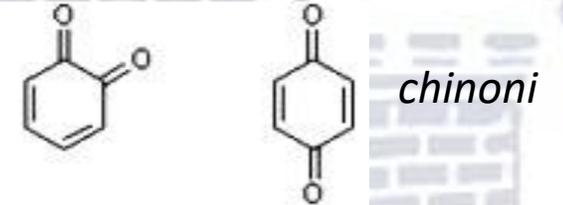
Polimerizzazione di Metil Acrilato  $\rightarrow$  PMMA



# Inibitori e Ritardanti

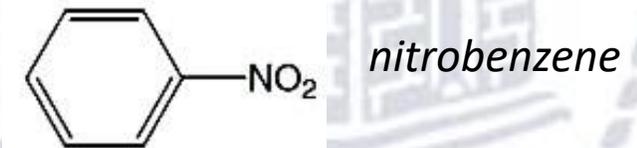
## Inibitori

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

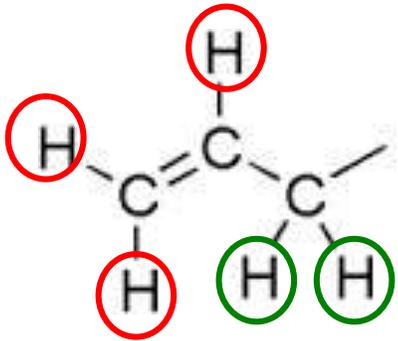
Presenza di negativo trasferimento catena al monomero

*monomeri allilici*



# Autoinibizione

Nei monomeri allilici non tutti gli H sono uguali



Idrogeni **VINILICI**

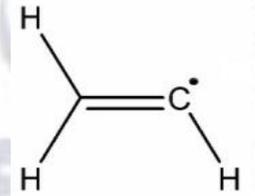
legati a C insaturi: **difficili** da staccare (alta  $E_{\text{legame}}$ )

Idrogeni **ALLILICI**

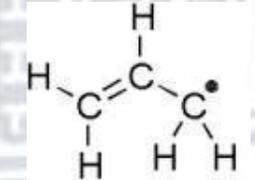
legati a C adiacenti a C insaturi: **facili** da staccare ( $< E_{\text{legame}}$ )

Danno luogo a due tipi diversi di radicali:

*Radicale vinile*



*Radicale allile*



Maggiore è  $E_{\text{legame}}$  e tanto minore è la stabilità del radicale e viceversa

⇒ il Radicale allile è molto stabile (risonanza!)

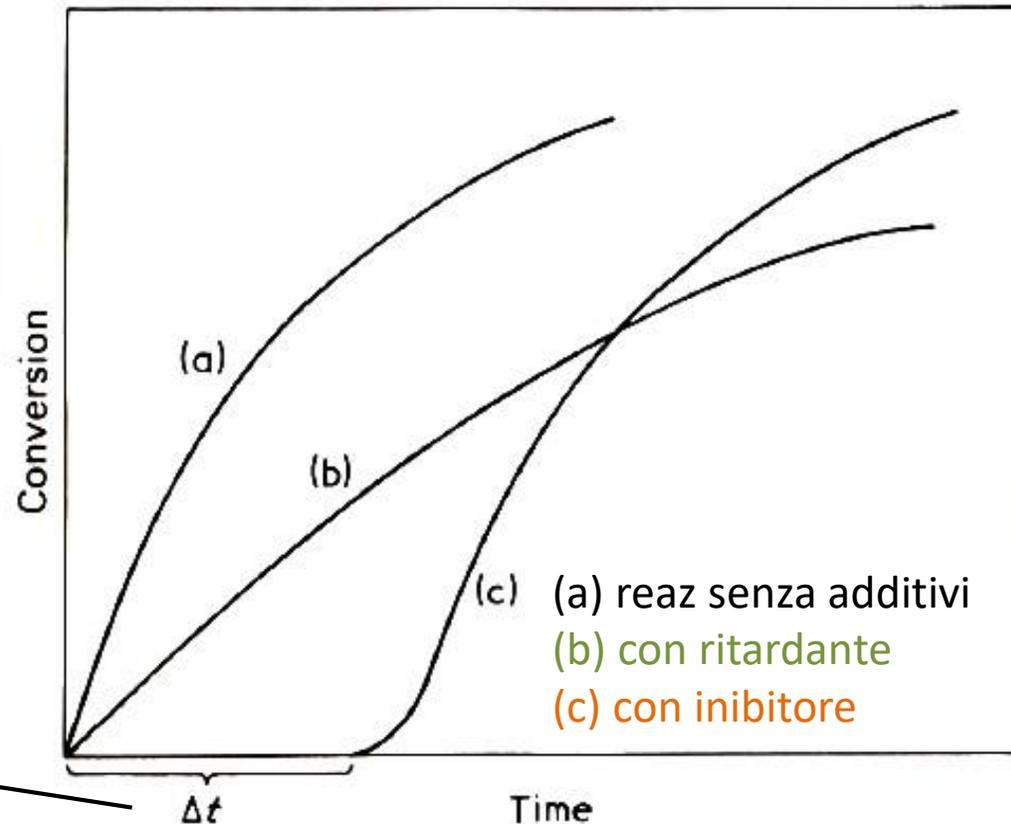


Bassa velocità di polimerizzazione  $\bar{x} < 20 \rightarrow$  oligomeri

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

Le polimerizzazioni RL sono  
condotte in atm inerte!

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



**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)

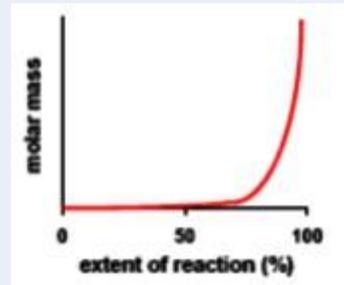
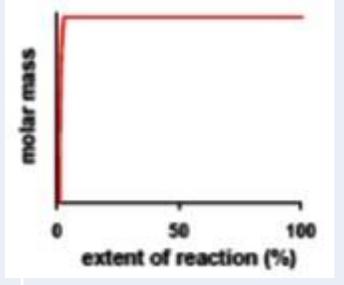
- [I]  $\uparrow$
- utilizzo di inibitore che sia inattivo senza O<sub>2</sub>

# Influenze sulla distribuzione di M

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

distribuzione + stretta  
 distribuzione + larga  
 distribuzione + larga  
 distribuzione + larga

Differenze tra la polimerizzazione per gradi e quella per crescita catena

	step	chain
<b>formazione del polimero</b>	<b><math>\bar{x}</math> cresce in continuo solo ad alti <math>\bar{x}</math> si ottengono alti M</b>	<b>già a bassi <math>\bar{x}</math> si ottengono alti M</b>
<b>Evoluzione di M</b>		

# Influenze della Temperatura

iniziazione

$$v_i = 2k_d[I]$$

propagazione

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

terminazione

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

Condizioni di stato stazionario:

$$v_i = v_t$$

$$v_p = \frac{k_p}{\sqrt{2k_t}} v_i^{1/2} [M]$$

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

La temperatura ha influenza esplicita su tutte le cinetiche (Arrhenius)  $k = A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$

$k_p$ : propagazione;  $k_d$ : decomposizione I;  $k_t$ : terminazione

La temperatura ha influenza esplicita su tutte le cinetiche (Arrhenius)

$$k_i = A_i \cdot e^{-\frac{E_{att\ i}}{RT}} \quad \text{essendo} \quad v_i \propto \frac{k_p k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} \quad \bar{x}_n \propto \frac{k_p}{k_d^{1/2} k_t^{1/2}}$$

$$\text{sarà} \quad v_i \propto \frac{A_p A_d^{1/2}}{A_t^{1/2}} \cdot e^{\left(\frac{-E_p - \frac{1}{2}E_d + \frac{1}{2}E_t}{RT}\right)} = A_x \cdot e^{\left(\frac{-2E_p - E_d + E_t}{2RT}\right)}$$

$$\frac{d \ln(v_i)}{dT} = \frac{2E_p + E_d - E_t}{2RT^2} \quad 2 \cdot 40 + 160 - 20 > 0$$

$$110 < E_d < 160 \text{ kJ/mol}$$

$$15 < E_p < 40 \text{ kJ/mol}$$

$$2 < E_t < 20 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{e analogamente} \quad \frac{d \ln(\bar{x}_n)}{dT} = \frac{2E_p - (E_d + E_t)}{2RT^2} \quad 2 \cdot 40 - 160 - 20 < 0$$

$k_p$ : propagazione;  $k_d$ : decomposizione I;  $k_t$ : terminazione

$$\frac{d\ln(v_i)}{dT} > 0$$

$v_i$  cresce con T

$$\frac{d\ln(\bar{x}_n)}{dT} < 0$$

$\bar{x}_n$  cala con T

SE iniziazione per fotolisi (manca termine in  $d$ )  $\rightarrow$  anche  $x$  cresce con T

Per reazioni di trasferimento catena, in genere  $E_{tr} > E_p$

$$40 < E_{tr} < 80 \text{ kJ/mol}$$

essendo  $C_x = \frac{k_{trx}}{k_p}$

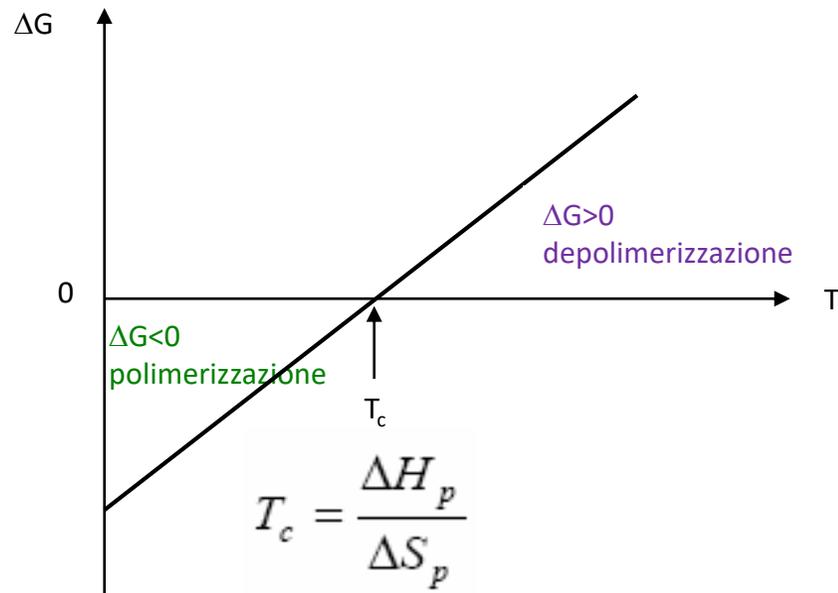
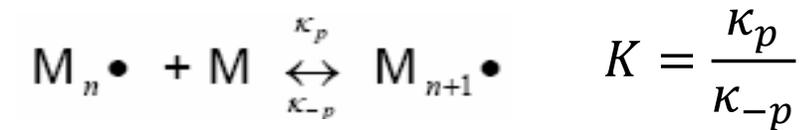
$$15 < E_p < 40 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{d\ln(C_x)}{dT} = \frac{E_{trx} - E_p}{2RT^2} > 0$$

$C_x$  cresce con T

# Termodinamica

Le reazioni di polimerizzazione sono reazioni di equilibrio



$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

All'eq.:  $\kappa_p[A][B] = \kappa_{-p}[C][D]$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Da cui  $K = \kappa_p/\kappa_{-p}$

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$$

$\Delta H_p$  : calore di polimerizzazione – esotermico <0

$\Delta S_p$  : variazioni nell'arrangiamento molecolare tra monomero e polimero <0

All'equilibrio  $\Delta G_p = 0$

$$T_{eq} = \Delta H_p / \Delta S_p$$

La reazione inversa è la **depolimerizzazione**

da  $\Delta G_p^\circ = -RT \ln K_p$

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

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

$$\Delta H_p^\circ - T \Delta S_p^\circ = RT \ln [M]_{eq}$$

$$\ln [M]_{eq} = \frac{\Delta H_p^\circ}{RT} - \frac{\Delta S_p^\circ}{R}$$

e differenziando rispetto T

$$\frac{d \ln [M]_{eq}}{dT} = -\frac{\Delta H_p^\circ}{RT^2}$$

depolimerizzazione

$$\frac{d \ln [M]_{eq}}{dT} = - \frac{\Delta H_p^0}{RT^2} \quad \text{Ma } \Delta H_p^0 < 0 \quad (-50 \div -100 \text{ kJ/mol}) \rightarrow \text{formazione di } \sigma \text{ da } \pi$$

quindi  $\frac{d \ln [M]_{eq}}{dT} = - \frac{\Delta H_p^0}{RT^2} > 0$  cresce con T

$\exists T=T_c: [M]_{eq} = [M]_{puro} \rightarrow$  la propagazione **NON AVVIENE**

$\forall$  monomero  $\exists$  una  $T_c$  sopra cui non si può avere polimerizzazione

<i>Monomero</i>	<i>- <math>\Delta H</math> [kJ/mol]</i>	<i><math>T_c</math> [°C]</i>
<b>stirene</b>	<b>69</b>	<b>310</b>
<b>MMA</b>	<b>55</b>	<b>220</b>
<b>etilene</b>	<b>94</b>	<b>400</b>
<b>propilene</b>	<b>69</b>	<b>300</b>
<b><math>\alpha</math> metil stirene</b>	<b>35</b>	<b>61</b>
<b>isobutilene</b>	<b>48</b>	<b>50</b>

Come avvengono le reazioni?

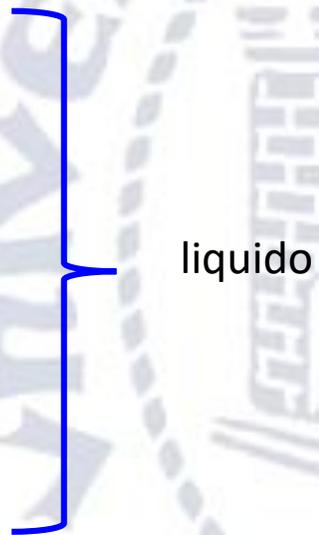
In che stato fisico?



Condizioni di **processo**

# Condizioni di processo

- ◆ Polimerizzazione massiva (bulk)
- ◆ Polimerizzazione in soluzione
- ◆ Polimerizzazione in sospensione
- ◆ Polimerizzazione in emulsione
- ◆ Polimerizzazione in stato solido



liquido

# Polimerizzazione massiva (bulk)

M liquido

I solubile in M

Soluzione liquida di M + I

$[M]_0$  elevata

$\Rightarrow v_p$  e  $x_n$  ALTI

*aumento di viscosità*

## PROBLEMI

$\Rightarrow$  di agitazione

$\Rightarrow$  di trasferimento calore (autoaccelerazione)

$\Rightarrow$  eventuale insolubilità del polimero in M  $\rightarrow$  precipitazione (c.p.: PAN, PVC)

limitare  $x \rightarrow$  recupero e riciclo M non reagito

## VANTAGGI

$\Rightarrow$  alto  $\bar{M}_n$

$\Rightarrow$  alta purezza

## Produzione di lastre trasparenti di PMMA

Si lavora in due stadi

1. polimerizzazione parziale sino ad ottenere una soluzione viscosa
2. colata della soluzione viscosa in stampo e completamento della reazione

→ si riducono i problemi dovuti a

- trasferimento di calore
- contrazione volumetrica in raffreddamento



# Polimerizzazione in soluzione

M liquido o solido

M e I solubili in S

Soluzione liquida di M + I in S

## PROBLEMI

⇒ [M] bassa ⇒  $v_p$  e  $x_n$  minori

⇒ S può dare transfer

⇒ separazione del polimero: per evaporazione di S  
per precipitazione di P

## VANTAGGI

⇒ Viscosità bassa e.: agitazione più semplice

⇒ trasferimento di calore più semplice

Commercialmente limitata a richieste di P in soluzione:

PVAcetato, PAN ed esteri di acidi acrilici

# Polimerizzazione in sospensione

M liquido

I solubile in M

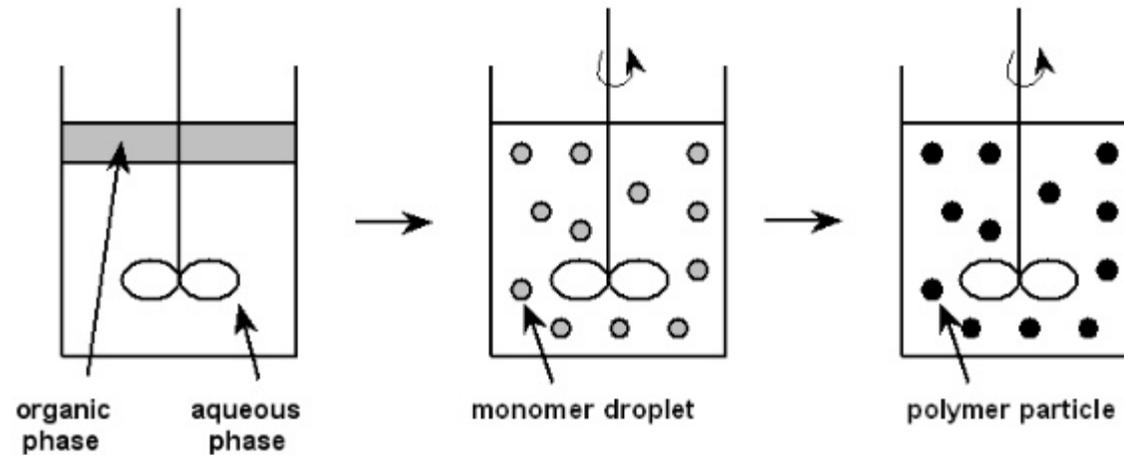
Acqua (mezzo liquido inerte)

M e I *insolubili* in acqua

Miscela liquida di (M + I) in H<sub>2</sub>O

➤ soluzione M+I → in H<sub>2</sub>O preriscaldata e mantenimento sospensione

↻ con agitazione vigorosa



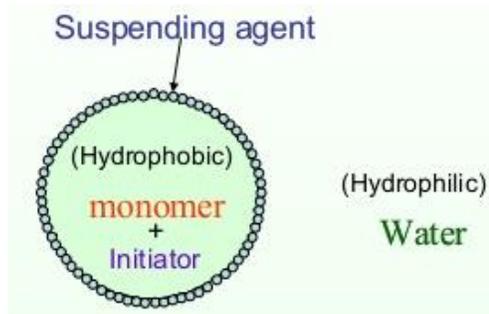
➤ soluzione M+I → in H<sub>2</sub>O preriscaldata e mantenimento sospensione

➡ con agitazione vigorosa

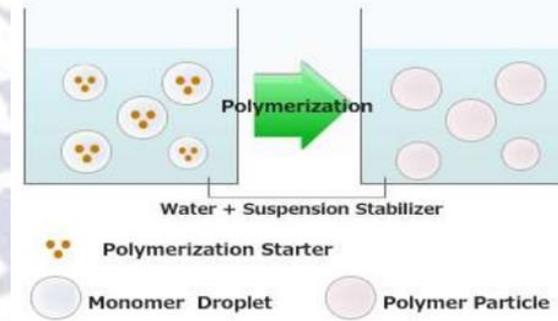
➡ aggiunta di stabilizzanti

tensioattivi (surfattanti) e/o polimeri a basso M (PVAL, idrossimetil cellulosa)

Miscela liquida di M + I in H<sub>2</sub>O



sustaining agents (Ex. Ionic detergent, barium sulfate)



VANTAGGI

⇒ Viscosità bassa, agitazione più semplice

⇒ alta  $A_{sup}$  1 goccia=1reattore

} buon trasferimento di calore

P è prodotto in grani (0,1÷2mm) // separato x filtrazione // lavaggio

su scala industriale: PS // PMMA // PVC

# Polimerizzazione in emulsione

M liquido

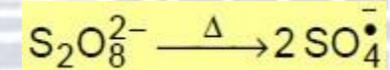
I *insolubile* in M

I *solubile* in acqua

acqua

M *insolubile* in acqua

di tipo redox o persolfato



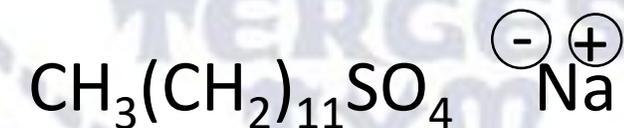
Miscela liquida di M nella soluzione H<sub>2</sub>O + I

➤ aggiunta di stabilizzanti: *surfattanti anionici*

molecole di catene idrofobe R- con gruppi di testa anionico-idrofilo + controione



lauril solfato di sodio



coda  
idrofoba

testa  
idrofila

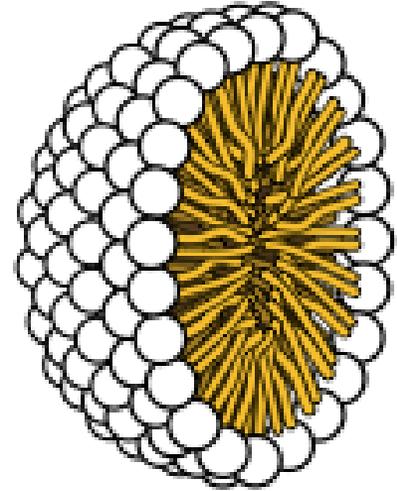
controione

I surfattanti hanno bassa solubilità in acqua

⇒ sopra una certa concentrazione le molecole si aggregano in MICELLE

concentrazione critica di micella (cmc)

$\Phi \cong 5\text{nm} \rightarrow$  circa 100 molecole



➤ soluzione  $\text{H}_2\text{O} + \text{I} + [\text{surfattante}] > \text{cmc} \rightarrow + \text{M}$  (insolubile in  $\text{H}_2\text{O}$ )

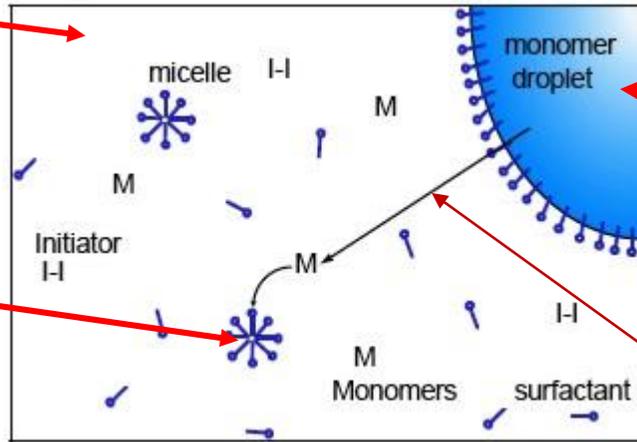
➡  $t = 0$  sono presenti 3 fasi:

- 1) soluzione acquosa di surfattante, I e M (poco)
- 2) gocce di M ( $\Phi = 1\mu\text{m}$ ) in sospensione (*agitazione+surfattante*)
- 3) micelle ( $\Phi = 10\text{nm}$ ) di surfattante rigonfie di M

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

Fase 1: soluzione  
acquosa con  
disciolti  
I, M e surfattante

$t=0$



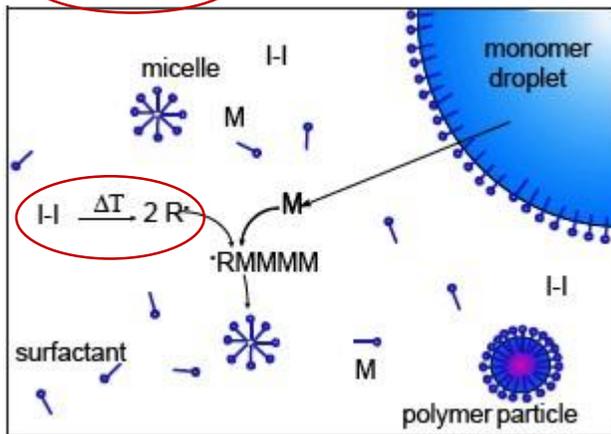
Fase 2: gocce di  
monomero  
solvate dal  
surfattante

Fase 3:  
micelle di  
surfattante

*equilibrio di soluzione*

$t = + dt$

**I stadio**



**nucleazione**

$R^\bullet + M$  (in (1))  $\rightarrow$  catene oligomere  
oligomeri  $\rightarrow$  nelle micelle (3)

$\rightarrow$  continuano a crescere assorbendo  
molecole di M e surfattante

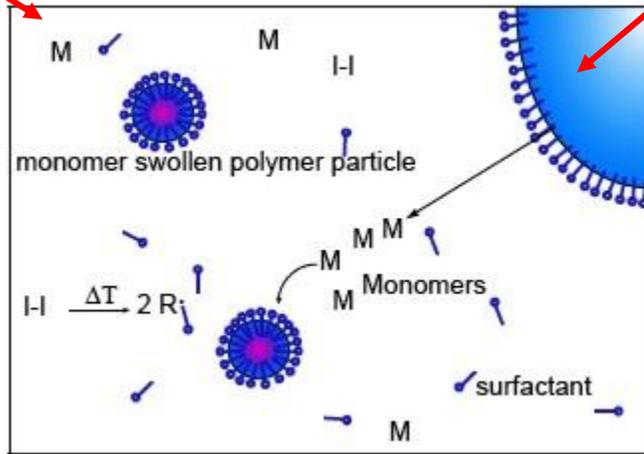
$\Rightarrow$  formazione di particelle di P

Tale processo continua sino a che non restano più  
micelle –conversione  $<10\%$  - fine del *processo di  
nucleazione*.

Fase 1

Fase 2

II stadio



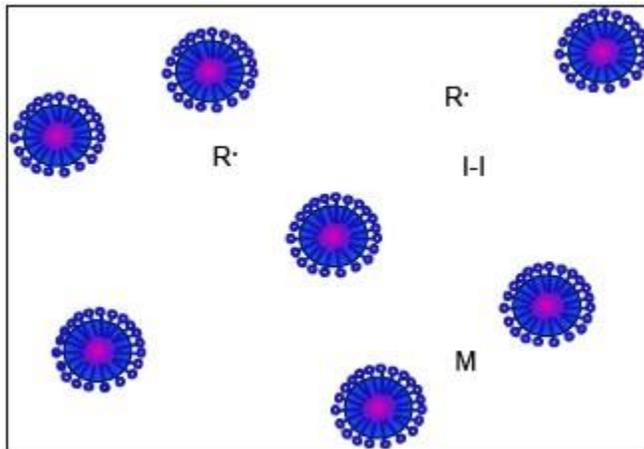
propagazione

Le particelle di P assorbono altro M che diffonde da fase (2) attraverso fase(1).

La polimerizzazione continua nelle particelle di polimero rigonfie di monomero (ex fase3) non si formano nuove particelle di P.

La *velocità di propagazione* della reazione di polimerizzazione è *costante*

III stadio

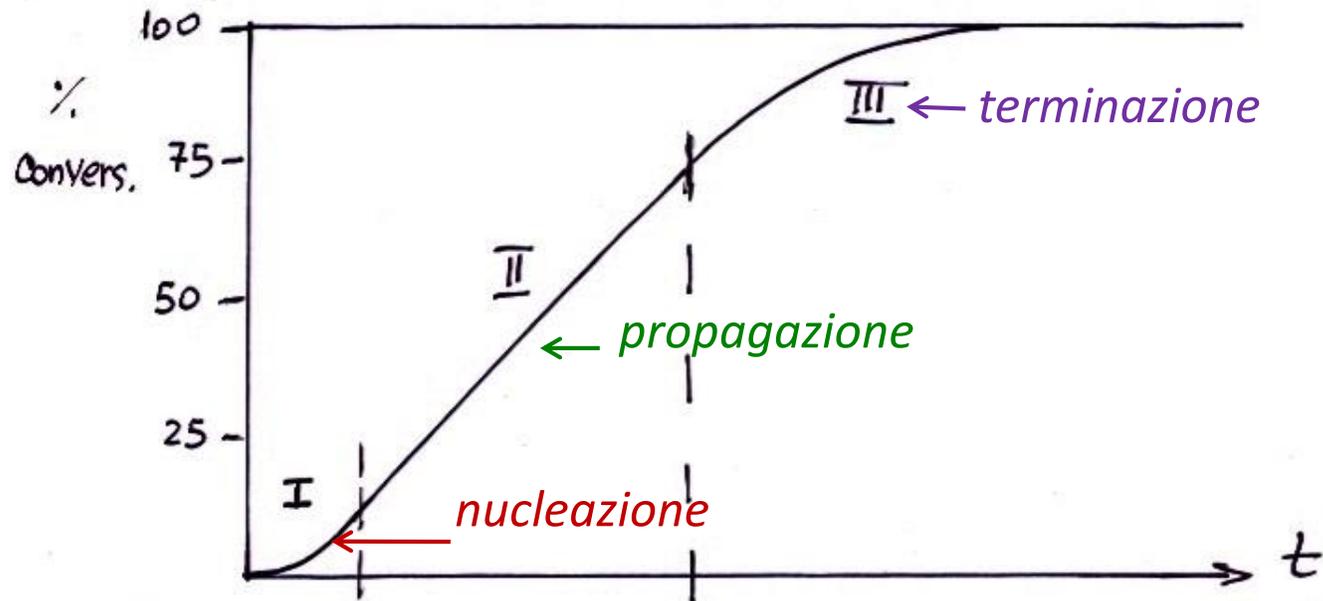


terminazione

Continua la diffusione di M da fase (2)

Le particelle di P che stanno crescendo sono stabilizzate dall'adsorbimento sulla loro superficie del surfattante.

Alla scomparsa della fase (2), la velocità di polimerizzazione decresce sino 0 (III stadio)- *fine della polimerizzazione*



**Il stadio :**

$$v_p = k_p \frac{[M]_p N_p}{2N}$$

$$\bar{x}_n = k_p [M]_p \frac{N_p}{v_i N}$$

$[M]_p$  = concentrazione di M nelle micelle

$N_p$  = n° micelle (particelle di lattice) per unità di volume

$N$  = numero di Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$

$k_p$  = costante di reazione di propagazione

$v_i$  = velocità di formazione dei RL da I

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

### PROBLEMI

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

### VANTAGGI

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

### USI:

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

# Polimerizzazione in stato solido

M allo stato cristallino  $\rightarrow$  T o radiazioni (visibile, RX, UV,  $R\gamma$ )  $\rightarrow$  polimerizzazione allo S.S.

La struttura cristallina di M viene solitamente distrutta

Casi particolari  $\rightarrow$  Polimeri altamente orientati

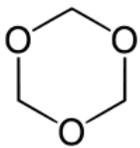
- alcuni poliammidi e poliesteri (**step policondensazione**)

acido 11-amino undecanoico  $\rightarrow$  (160°C sotto vuoto)  $\rightarrow$  nylon11

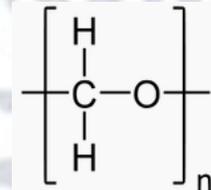
- da monomeri etilenici e/o ciclici (chain RL e/o ionica)

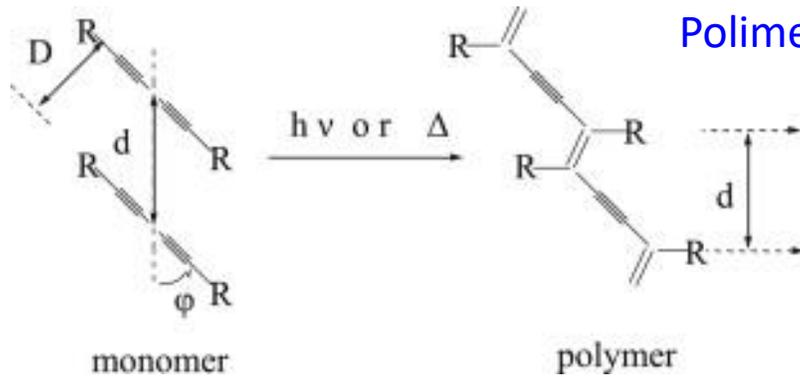


acrilammide / acetato di vinile /ac. acrilico/ acrilonitrile /stirene



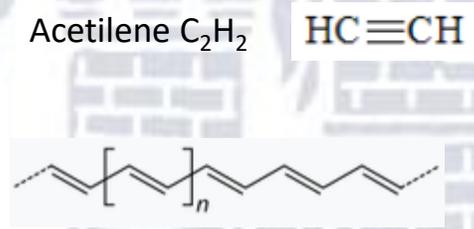
cristalli di trioxano /tetraoxano  $\rightarrow R\gamma \rightarrow$  POM





Polimerizzazione SS di diacetilene → polidiacetilene

diacetilene o butadiino, con formula bruta  $(C_2H)_2$  e formula di struttura  $H-C\equiv C-C\equiv C-H$  fa parte dei poliini

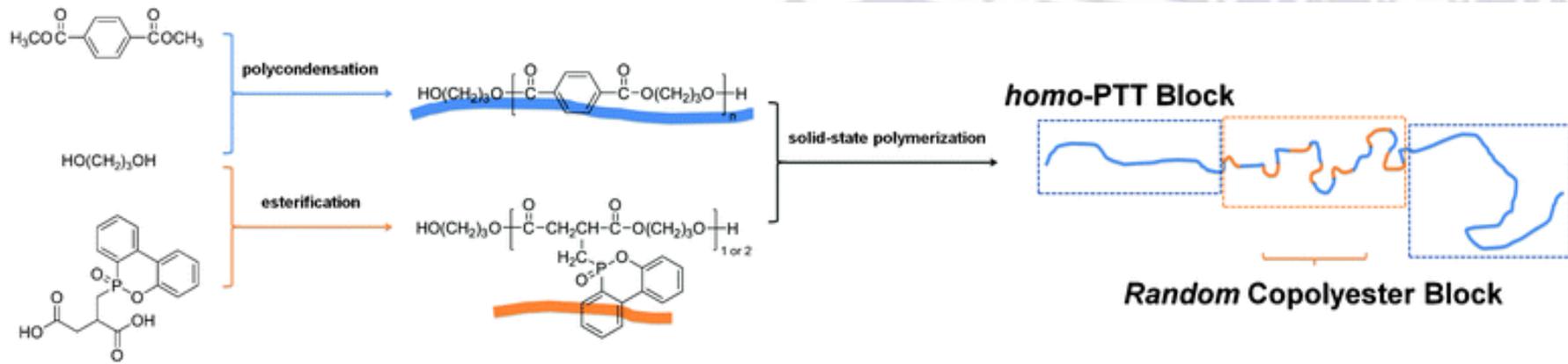


Poliini: alternanza di legami singoli e tripli  $(-C\equiv C-)_n$

Poliacetilene: alternanza di legami singoli e doppi  $(-C=C-)_n$

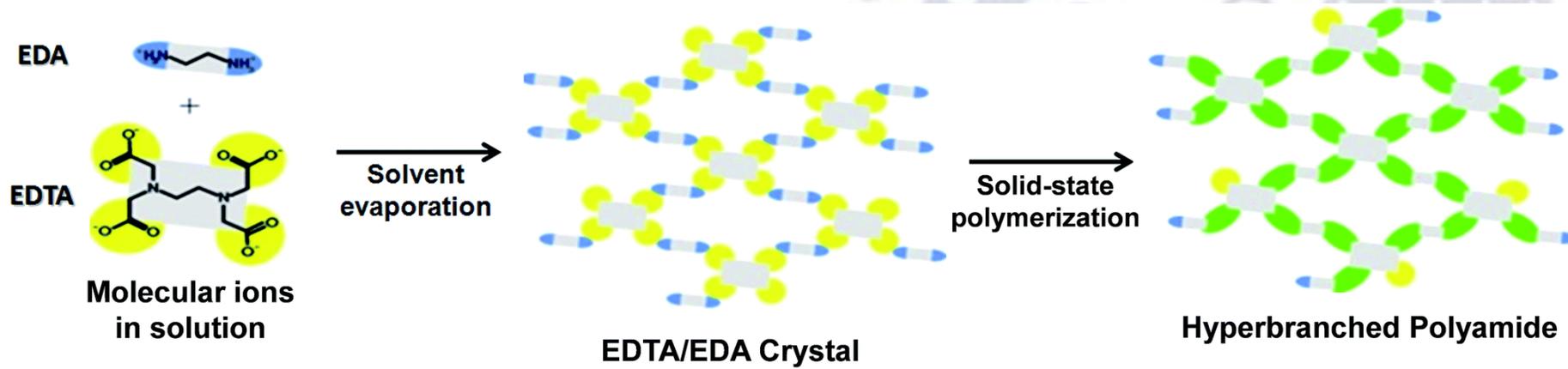
Polimerizzazione SS → PTT

PTT = poli trimetil tereftalato



9,10-dihydro-10-[2,3-di(hydroxycarbonyl) propyl]-10-phospha-phenanthrene-10-oxide, DDP

## Polimerizzazione SS di PA



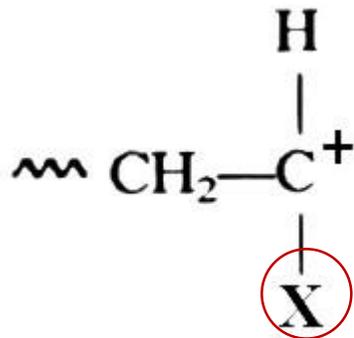
*EDA = etilen diammina    EDTA = acido etilen diammino tetra acetico*

# Polimerizzazione Ionica

- cationica
- anionica

Il centro attivo è uno ione

monomeri con gf che possono stabilizzare il centro attivo (ione)



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 (anionica)

$\ominus$

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

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

La velocità di propagazione ionica in genere è >>> di quella RL

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

- importanza del controione
- la terminazione NON può avvenire per reazione tra due centri attivi!!!!

Il centro attivo ionico propagante è accompagnato da un CONTROIONE di carica opposta che ha influenza su

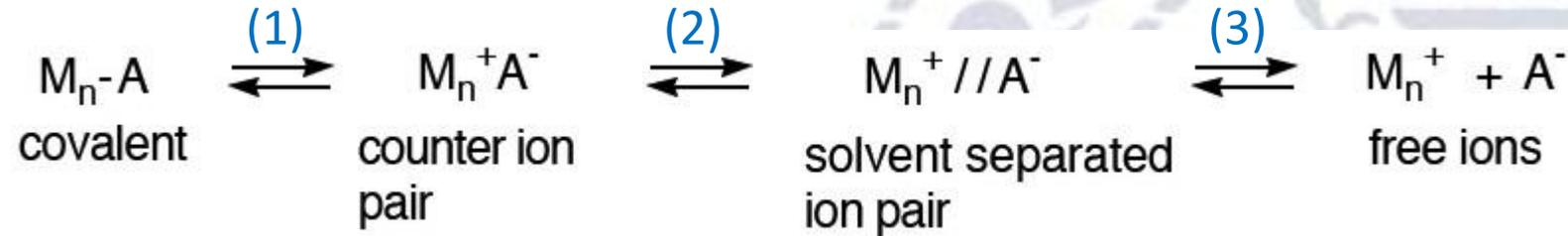
- ✓ velocità di propagazione
- ✓ stereochimica

Importanza del SOLVENTE

- polarità
- abilità di solvatare il controione

- natura chimica
- grado di associazione con il centro attivo

# Effetto Solvente e Controione



Gli ioni liberi si muovono più rapidamente della coppia ionica a contatto  $\Rightarrow$  *solventi polari* che favoriscono la (2) e fanno aumentare  $k_p$

Quanto più *grandi* sono i *controioni* ( $A^-$ ), tanto più facile è la loro separazione: favoriscono la (2) e fanno aumentare  $k_p \rightarrow$   $SbCl_6^-$

Un aumento della (2) comporta la diminuzione di  $k_t$

Ridotta importanza industriale

- terminazioni troppo facili
- $T < 0$  per avere  $M_n$  alto
- transfer con acqua molto efficiente
- reazioni molto rapide (sec)  $\Rightarrow$  trasferimento Q  $\Rightarrow$  condiz. NON staz.

unica applicazione importante: sintesi gomma butilica per copolimerizzazione

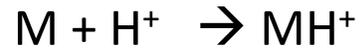
# Polimerizzazione cationica

## Iniziazione

M + gruppo elettrofilo (R<sup>+</sup>) → creazione del centro attivo⊕

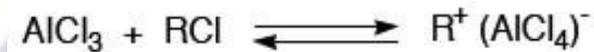
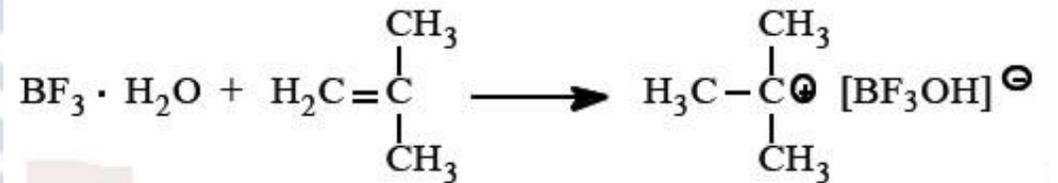
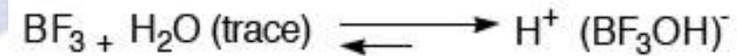
Iniziatori:

- acidi protonici: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> HClO<sub>4</sub> ⇒ R<sup>+</sup> = H<sup>+</sup>

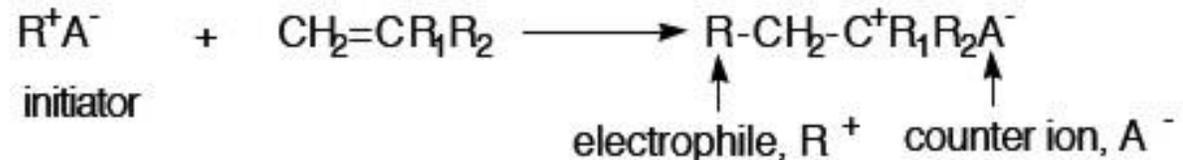


**NO** HCl      Cl<sup>-</sup> + MH<sup>+</sup> → MHCl **stabile**

- acidi di Lewis: BF<sub>3</sub> AlCl<sub>3</sub> SnCl<sub>4</sub>  
+ co-catalizzatore (H<sub>2</sub>O, acido, alogenuro organico)

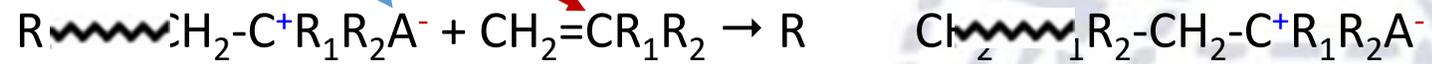


in generale:



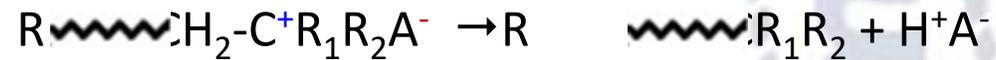
## Propagazione

addizioni testa-coda con M

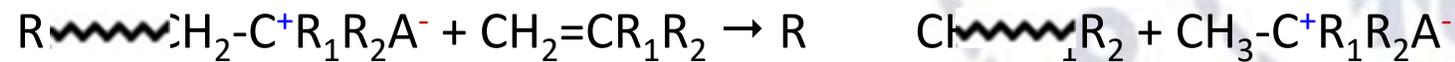


## Terminazione

- riarrangiamento unimolecolare del doppietto elettronico



- trasferimento catena al monomero



- trasferimento catena al S, H<sub>2</sub>O, a P (polimeri ramificati)

↓  
P = polimero

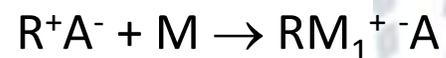
# Cinetica

L'esatto meccanismo della p. cationica dipende da:

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

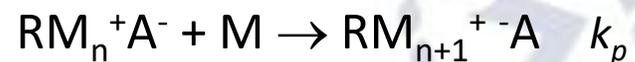
in generale:

Iniziazione



$$k_i \quad v_i = k_i[R^+][M]$$

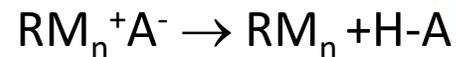
Propagazione



$$v_p = -d[M]/dt$$

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

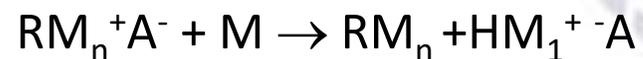
Terminazione



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

$$\text{SS: } v_i = v_t \Rightarrow [M^+] = [R^+] [M] k_i/k_t$$

Transfer



$$k_{trM} \quad C_m = k_{trM}/k_p$$

sempre considerando:  $\bar{x}_n = \frac{[M] \text{ consumato}}{[M_n] \text{ formato}}$

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

$$SS: v_i = v_t \Rightarrow [M^+] = [R^+] [M] k_i/k_t$$

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

$$(\bar{x}_n)_0 = \frac{k_p}{k_t} [M]$$

assenza di transfer

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

con transfer a M

## Influenze della Temperatura

$$\frac{d \ln(v_p)}{dT} = \frac{E_i + E_p - E_t}{RT^2}$$

$E_i, E_p < E_t$   
 $> 0 < 0$ : dipende dal sistema

$$\frac{d \ln(\bar{x}_n)_0}{dT} = \frac{E_p - E_t}{RT^2} < 0$$

$(\bar{x}_n)_0 \uparrow$  se  $T \downarrow$

$$\frac{d \ln(C_x)}{dT} = \frac{E_{trx} - E_p}{2RT^2} > 0$$

$v_{tr} \uparrow$  se  $T \uparrow$

$$E_{tr} > E_p$$

M=stirene  
 S=1,2 dicloro etano  
 I=TiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O  
 $d \ln(v_p)/dT < 0$   
 $v_p \uparrow$  se  $T \downarrow$



# Confronto cinetiche

cationica

$$v_p \propto [R^+ A^-][M]^2$$

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

$$\frac{d \ln(v_p)}{dT} > 0 < 0$$

$$\frac{d \ln(\bar{x}_n)}{dT} < 0$$

$$\frac{d \ln(C_x)}{dT} > 0$$

radicalica

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

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

$$\frac{d \ln(v_p)}{dT} > 0$$

$$\frac{d \ln(\bar{x}_n)}{dT} < 0$$

$$\frac{d \ln(C_x)}{dT} > 0$$



# Polimerizzazione Anionica

Assenza di reazione di terminazione!!!

- energeticamente sfavorito il ri-arrangiamento della coppia ionica (*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

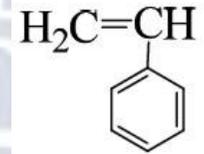
# Esempio di polimerizzazione anionica: PS

uno dei primi esempi di polimerizzazione anionica – *con terminazione*

M : stirene

S : ammoniaca liquida  $\text{NH}_3$

I : ammido potassica  $\text{KNH}_2$



	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$
Struttura molecolare		
N ibridizza $\text{sp}^3$		
O ibridizza $\text{sp}^3$		
T fusione [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-77	0
T ebollizione [ $^{\circ}\text{C}$ ]	-33.4	100
T critica [ $^{\circ}\text{C}$ ]	132.5	374

comparazione tra acqua ed ammoniaca

← ← ← Legami H

Dissociazione in fase liquida:

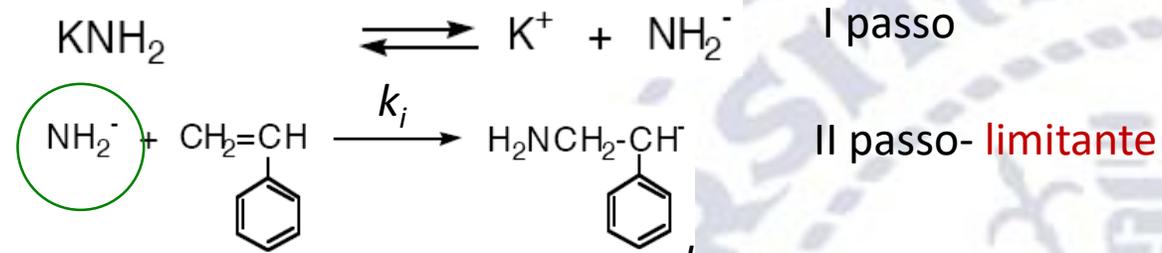


$$K_w = 10^{-14}$$

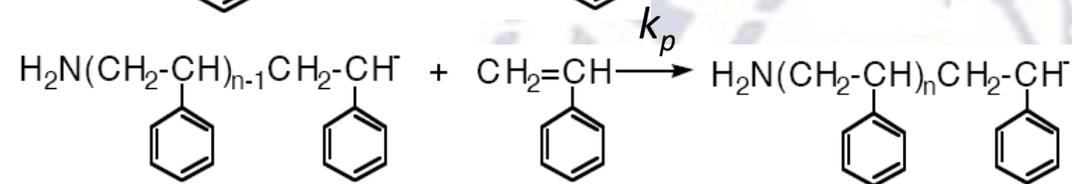


$$K_w = 10^{-33}$$

## Iniziazione

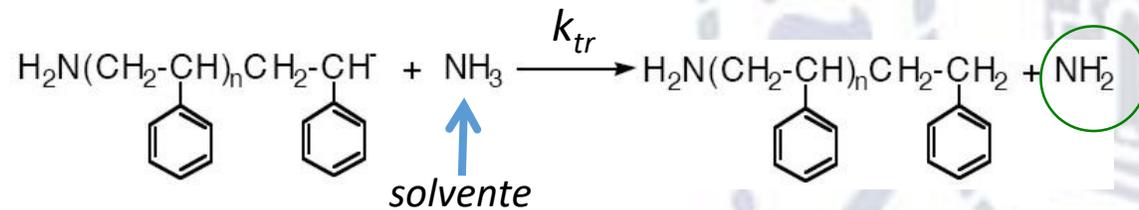


## Propagazione



## Transfer

si può considerare come Terminazione



le condizioni di stato stazionario sono:  $v$  formazione  $M_n^-$  =  $v$  neutralizzazione  $M_n^-$

$$k_i[\text{NH}_2^-][\text{CH}_2=\text{CHPh}] = k_{tr}[\text{RCH}_2-\text{C}^-\text{HPh}][\text{NH}_3]$$

$$k_i[\text{I}^-][\text{M}] = k_{tr}[\text{M}_n^-][\text{NH}_3]$$

quindi 
$$[\text{M}_n^-] = \frac{k_i}{k_{tr}} \frac{[\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]} [\text{M}]$$

$$v_p = k_p \frac{k_i}{k_{tr}} \frac{[\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]} [\text{M}]^2 \quad \bar{x}_n = \frac{k_p}{k_{tr}} \frac{[\text{M}]}{[\text{NH}_3]}$$

Effetto della temperatura

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

simile a cationica, MA

$$E_i + E_p - E_{tr} \cong +38 \text{ kJ/mol}$$
$$E_p - E_{tr} \cong -17 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{d \ln(v_p)}{dT} = \frac{E_i + E_p - E_{tr}}{RT^2} > 0$$

$v_p \uparrow$  se  $T \uparrow$

$$\frac{d \ln(\bar{x}_n)}{dT} = \frac{E_p - E_{tr}}{RT^2} < 0$$

$\bar{x}_n \uparrow$  se  $T \downarrow$

Viste: - le energie in gioco  
-  $[NH_3]$  alta

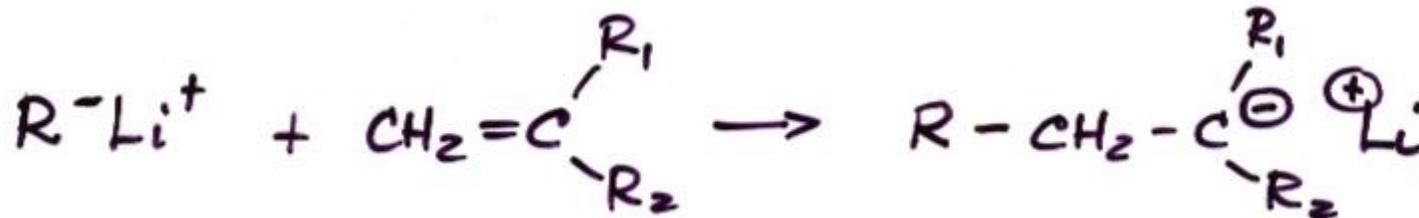
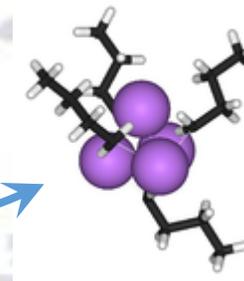
⇒ la reazione di transfer è competitiva con la propagazione

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

## Iniziazione

con composti organometallici

- composti organici di Li (butil litio) R-Li
  - solubili in idrocarburi NON polari
  - tendenza ad aggregare  $\Rightarrow$   $\downarrow$  reattività
  - in solventi polari (tetraidrofurano) non aggregano  $\Rightarrow$   $>$  reattività



- composti organici di metalli alcalini (Na, K)
  - insolubili in S non polari
  - $\Rightarrow$  usati solo con S polari

la propagazione procede testa-coda (per effetto sterico ed elettronico)

Iniziazione per trasferimento elettronici

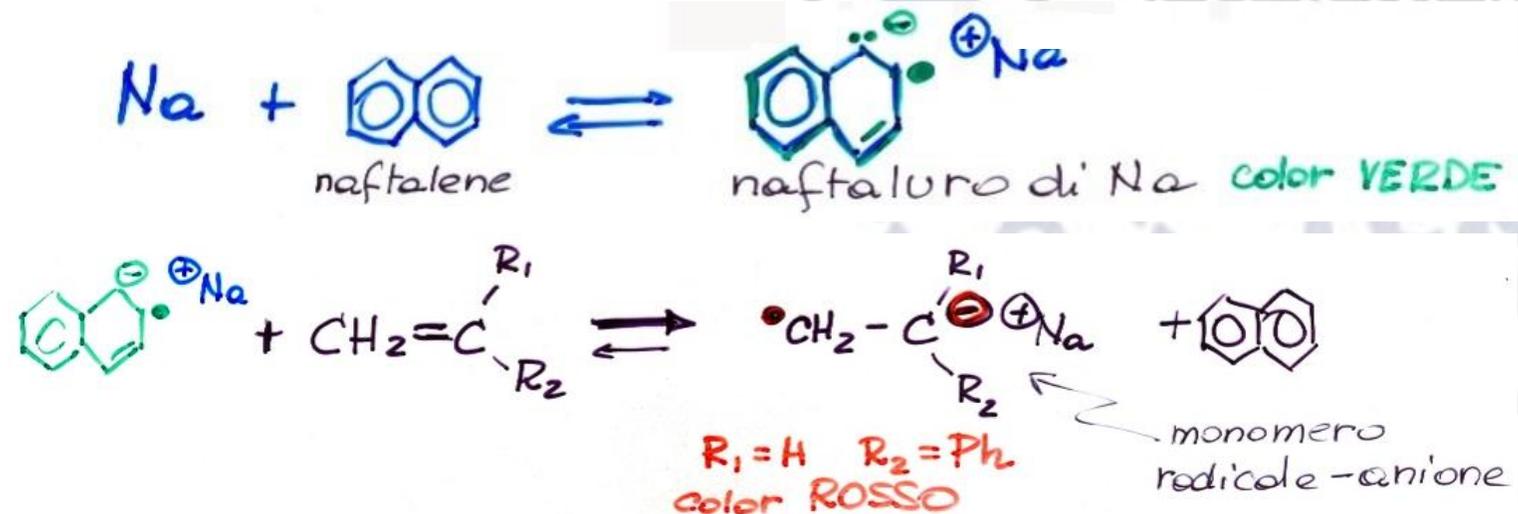
donazione di  $1 e^- \Rightarrow$  formazione di monomero *radical-anione*

2 *radical-anioni*  $\rightarrow$  dicarbanione (è l'iniziatore vero e proprio)

donatori:

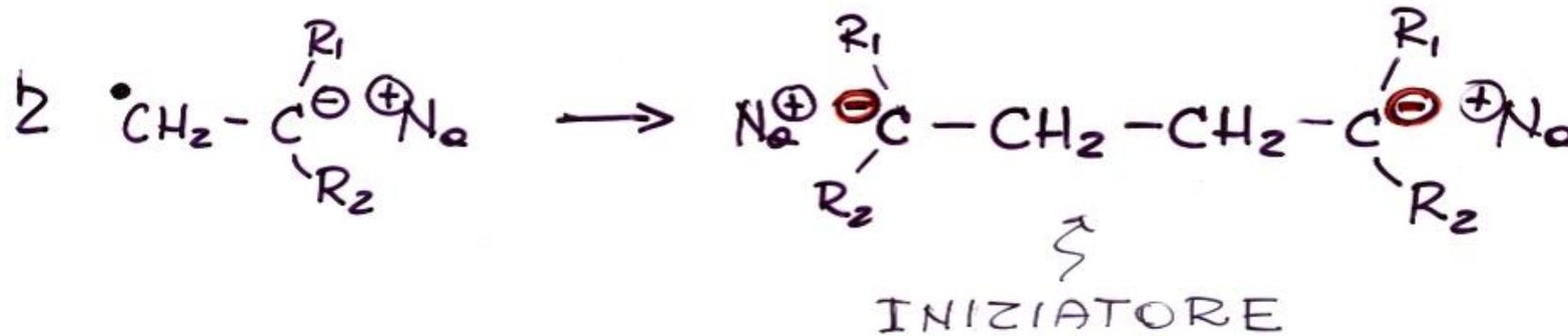
*Metalli alcalini* MA sono insolubili in quasi tutti i S organici (*reazione eterogenea*: lenta e difficile)

*Solventi: Eteri* passando per *complessi solubili*



Iniziazione per trasferimento elettronico

formazione del *dicarbanione* (è l'iniziatore vero e proprio)



De-attivazione

SE serve: aggiunta di donatori protonici (ALCOLI) alla fine della polimerizzazione



Anche senza de-attivazione

- si ottengono polimeri con stretta distribuzione di  $\overline{M}_n$
- i terminali attivi sono importanti nella  
copolimerizzazione a blocchi e a innesto

# Considerazioni sulla stereoisomeria

Problemi di repulsione sterica e/o elettronica tra gruppi simili favoriscono la formazione di catene sindiotattiche

SE T basse (p. ionica con S polare) tendenza accentuata

SE T alte (p. RL) → catene atattiche

Per ottenere catene isotattiche

- SE M polari
  - T basse
  - S non polare
  - I con piccoli controioni

si promuove la formazione di associazioni di coppie ioniche

- SE M non polari
  - polimerizzazione con catalizzatori
  - catalisi di Ziegler-Natta

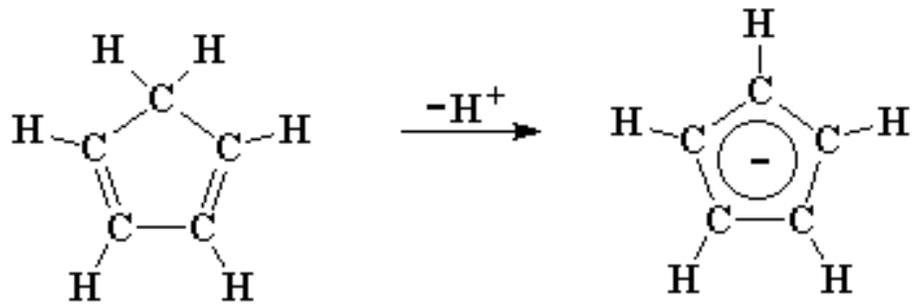
composti di coordinazione di metalli di transizione (Ti, V, Cr, Zr)

Tipiche distribuzione della massa molecolare per diversi metodi di polimerizzazione

<b>metodo</b>	<b>polidispersività</b>	<b>stereospecificità</b>
<b>step</b>	<b>2÷4</b>	<b>no</b>
<b>chain radicalica</b>	<b>1,5÷3</b>	<b>no</b>
<b>chain cationica</b>	<b>larga</b>	<b>no</b>
<b>chain anionica</b>	<b>1,02÷1,5</b>	<b>no</b>
<b>metallocenica</b>	<b>2÷2,5</b>	<b>alta</b>
<b>Ziegler-Natta</b>	<b>2÷40</b>	<b>alta</b>

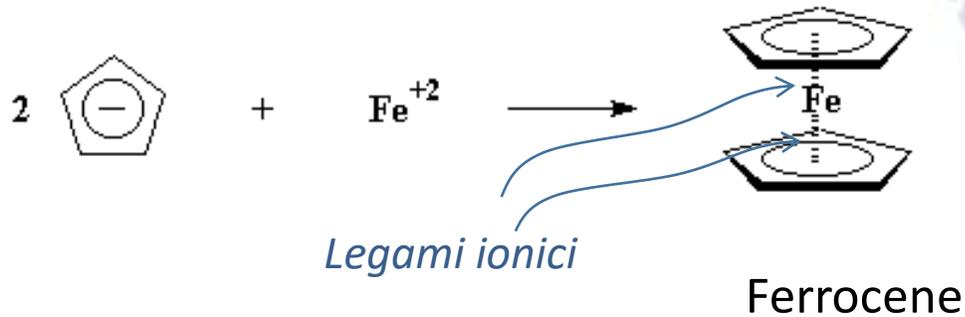
# Catalisi metallocenica

I metalloceni: classe di complessi organometallici



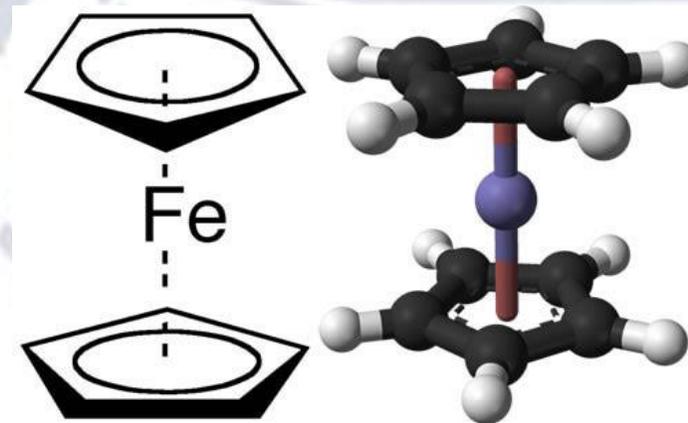
*ciclopentadiene*

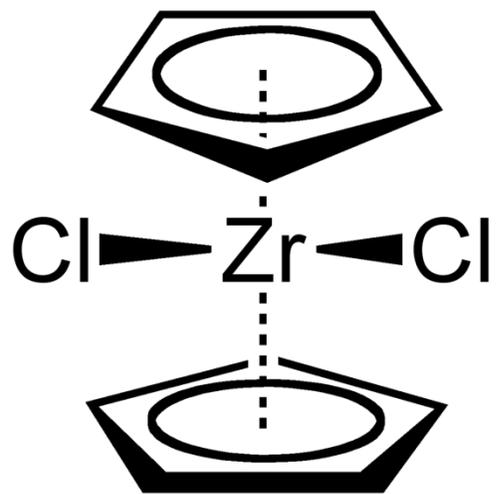
*ione ciclopentadienuro*



Ferrocene

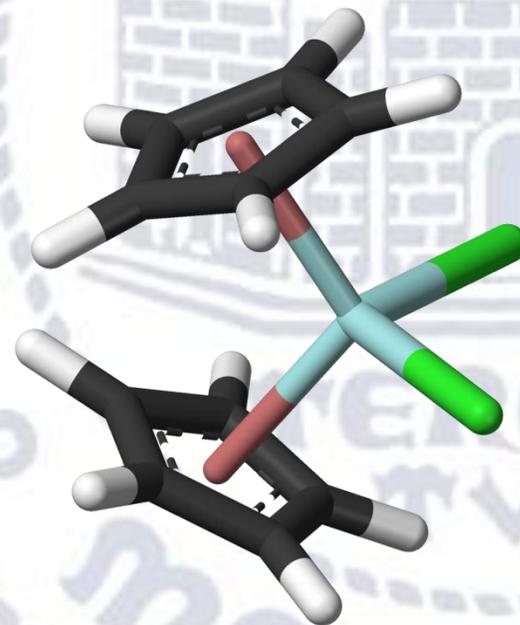
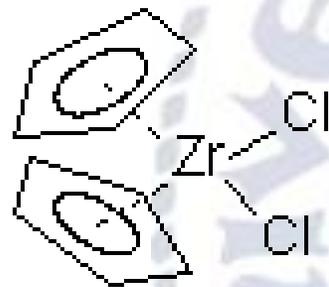
Ferrocene (1951)





bis-chloro zirconocene

Zirconocene

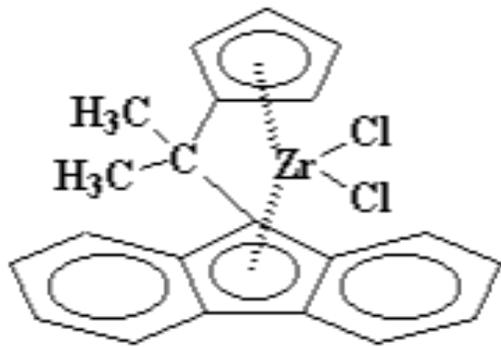


$\alpha$  zirconocene

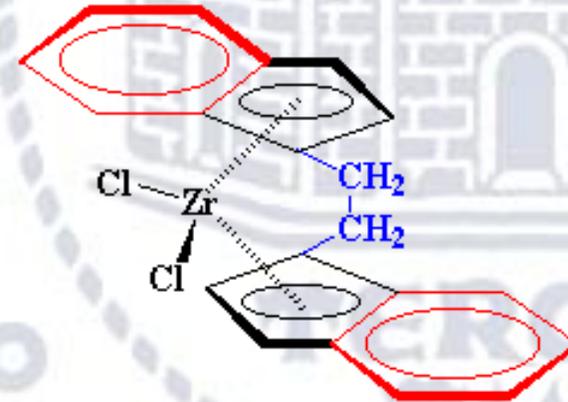
# Catalisi metallocenica

Per aumentare la *direzionalità* della reazione si costruiscono metalloceni più complessi

Sistema a due anelli formato da anelli **ciclopentadienilici** uniti ad un anello fenilico → **legante indenilico**



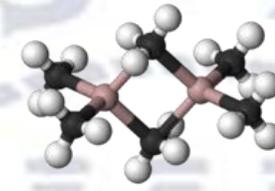
x isotattico



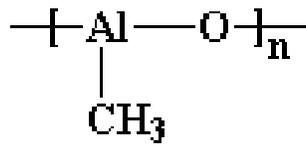
x sindiotattico

...

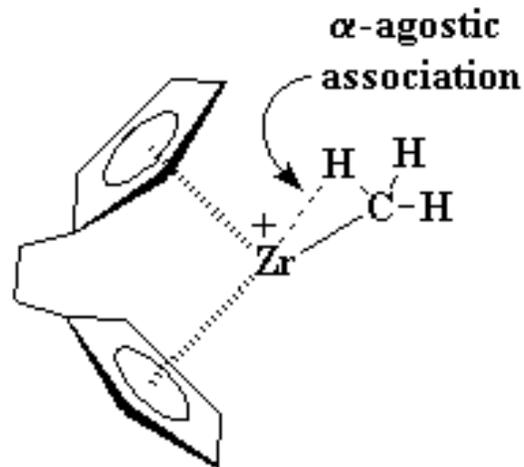
co-catalizzatore: metil alumoxano (MAO) – da idrolisi di  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$



dimero  $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$



MAO scambia 2 suoi  $\text{CH}_3$  con i 2 ioni  $\text{Cl}^-$  dello zircocene ; in seguito un gruppo  $\text{CH}_3$  si stacca dallo zircocene

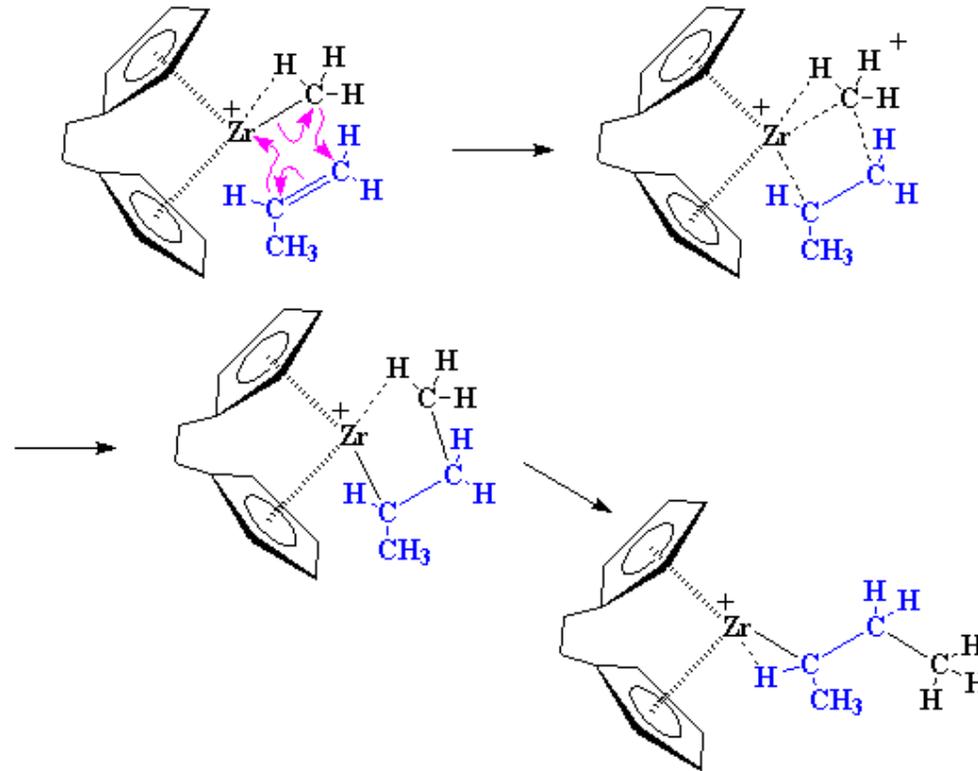


Lo zirconio con carica positiva è stabile poiché gli elettroni del gruppo carbonio-idrogeno sono condivisi con lo zirconio.

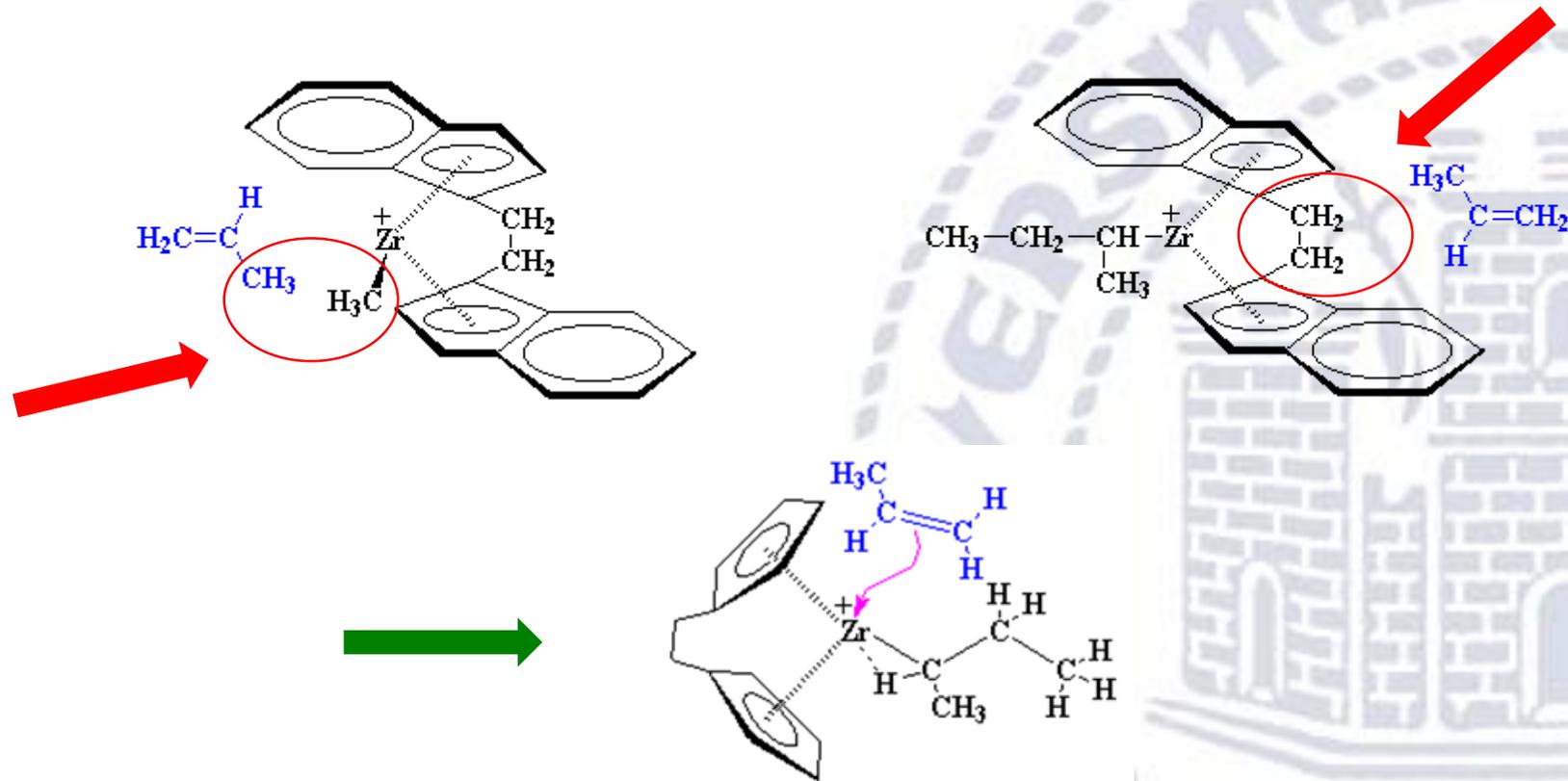
Questa viene chiamata *associazione  $\alpha$ -agostica*

# Esempio di polimerizzazione di iPP

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



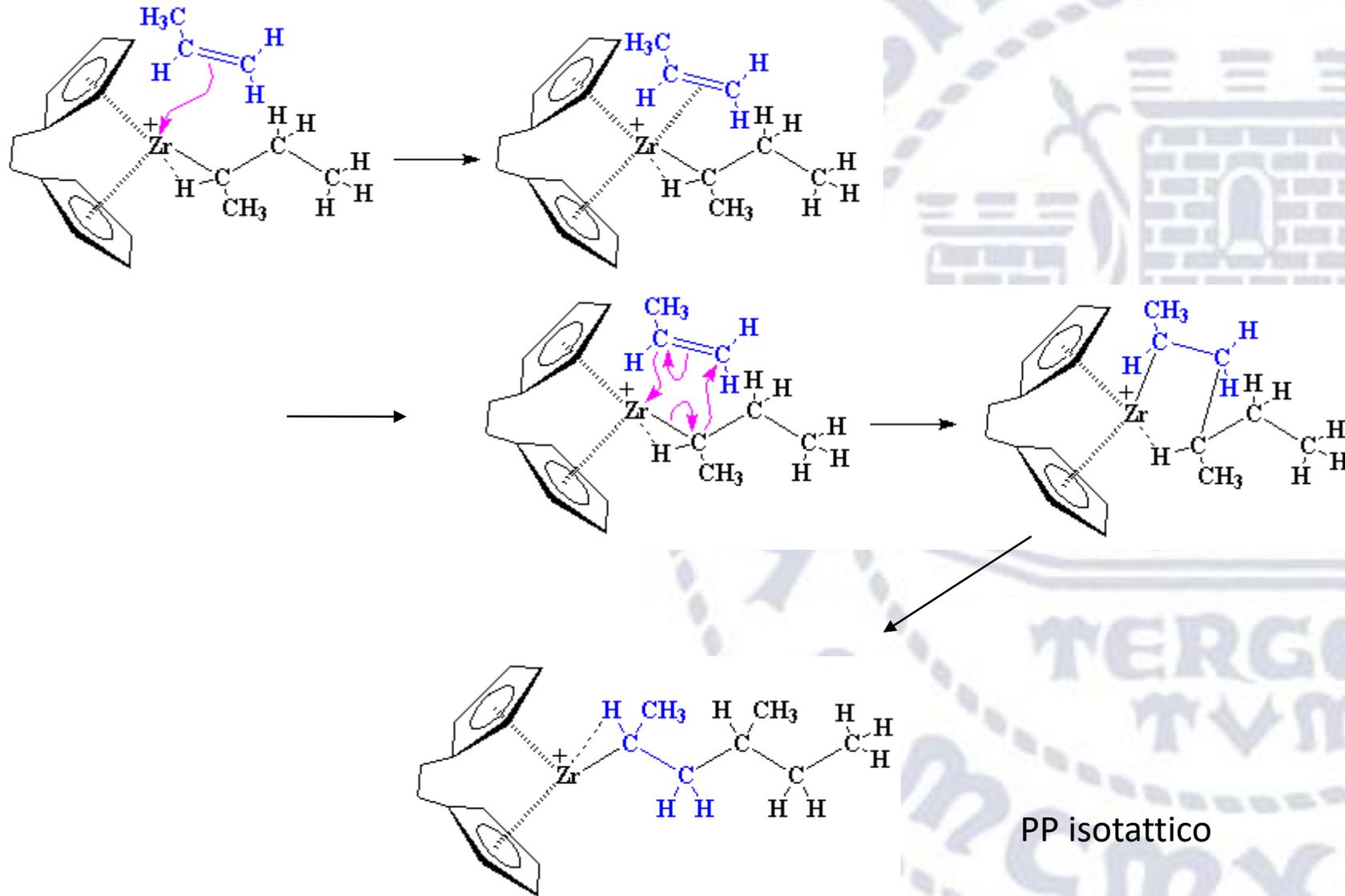
Aggiungendo un secondo monomero di propilene ...



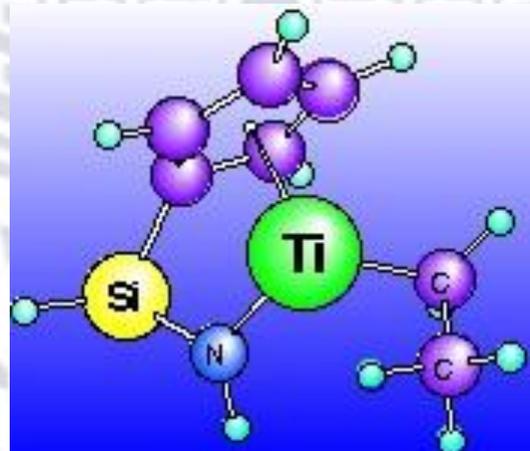
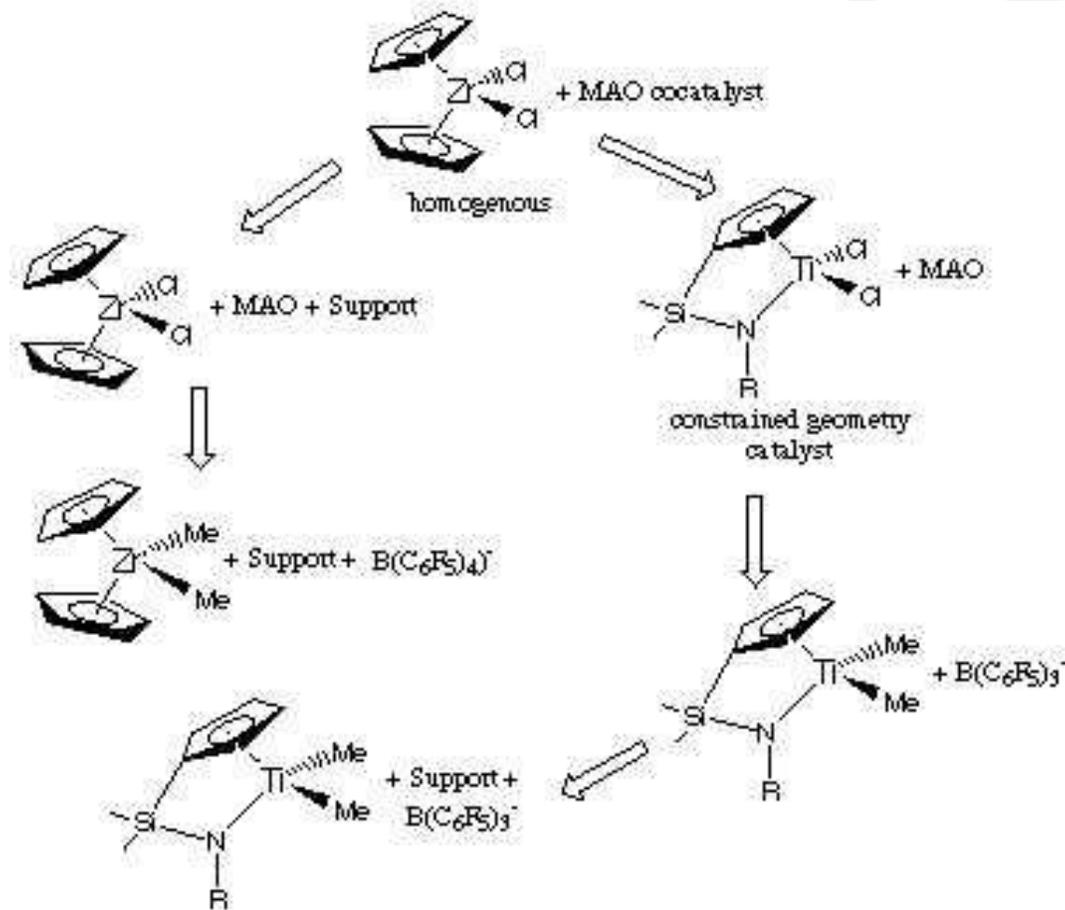
non ci può essere altro modo per il propilene di avvicinarsi a  $\text{Zr}^+$

La reazione procede sempre in un'unica direzione!

# Esempio di polimerizzazione di iPP



# Per poliolefine: catalizzatori basati su Ti



evoluzione dei metalloceni

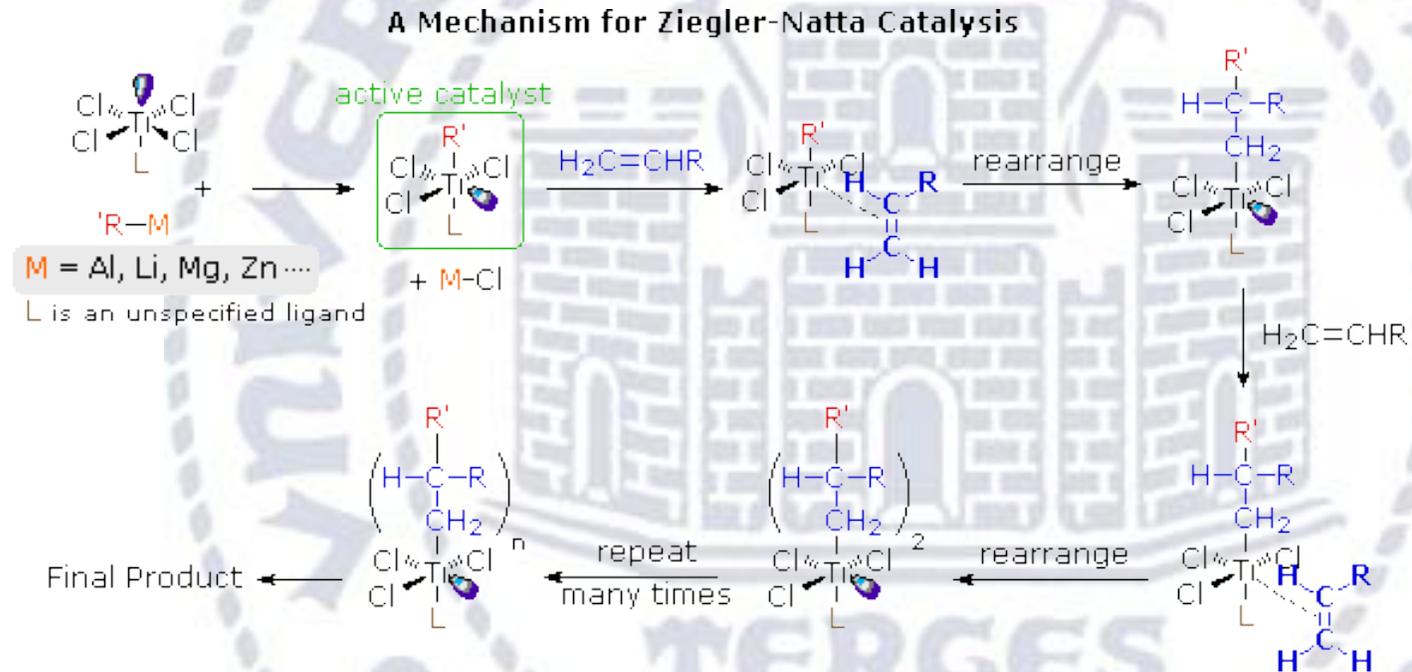
# Catalisi Ziegler-Natta

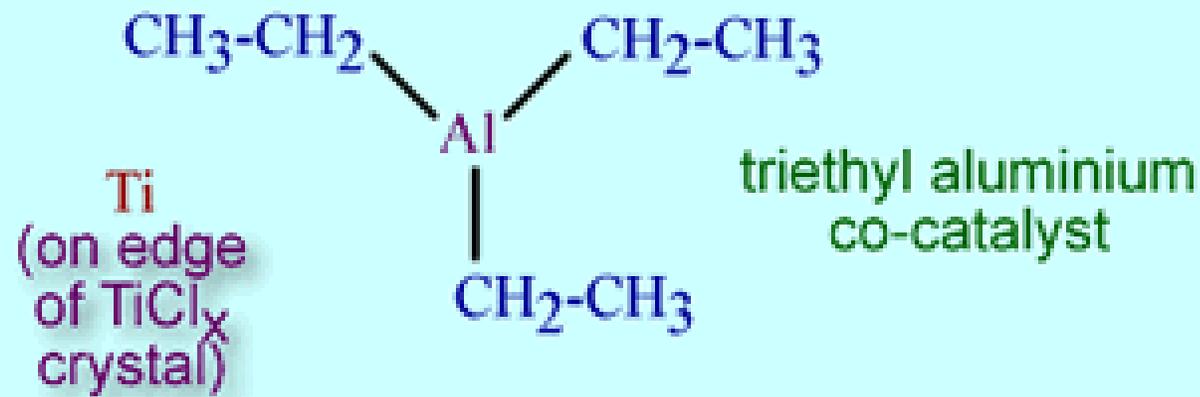
I catalizzatori Ziegler-Natta sono costituiti da due componenti:

- Un composto di un metallo di transizione del IV, V, VI gruppo come Ti, V, Cr, Co, presente in uno stato di ossidazione inferiore al massimo. Generalmente si usa  $\text{TiCl}_3$
- Un composto metallorganico con metalli del I, II, III gruppo come Li, Be, Mg, Al

→ Generalmente si usa  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  *Trietil alluminio*

Il catalizzatore Ziegler-Natta più usato è formato da  $\alpha\text{-TiCl}_3$  trattato con  $\text{AlEt}_3$ .





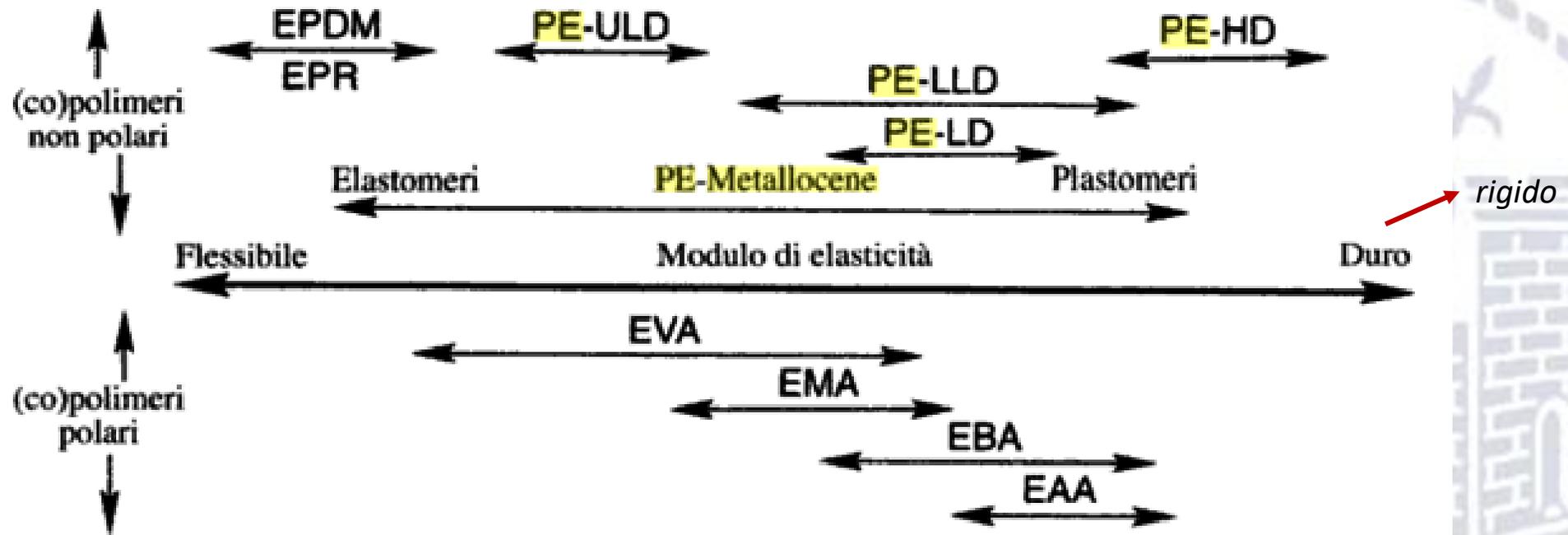
Synthesis of poly(ethene)  
using a Ziegler-Natta catalyst

# Proprietà di polimeri metallocenici

PE metallocenico (mPE) 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

Usando mPE è possibile ridurre lo spessore delle pareti e il costo dei prodotti stampati mantenendo invariate le proprietà meccaniche.



PE-ULD : PE ultra leggero

EPDM: Ethylene-Propylene Diene Monomer

EPR: etilen-propilen rubber

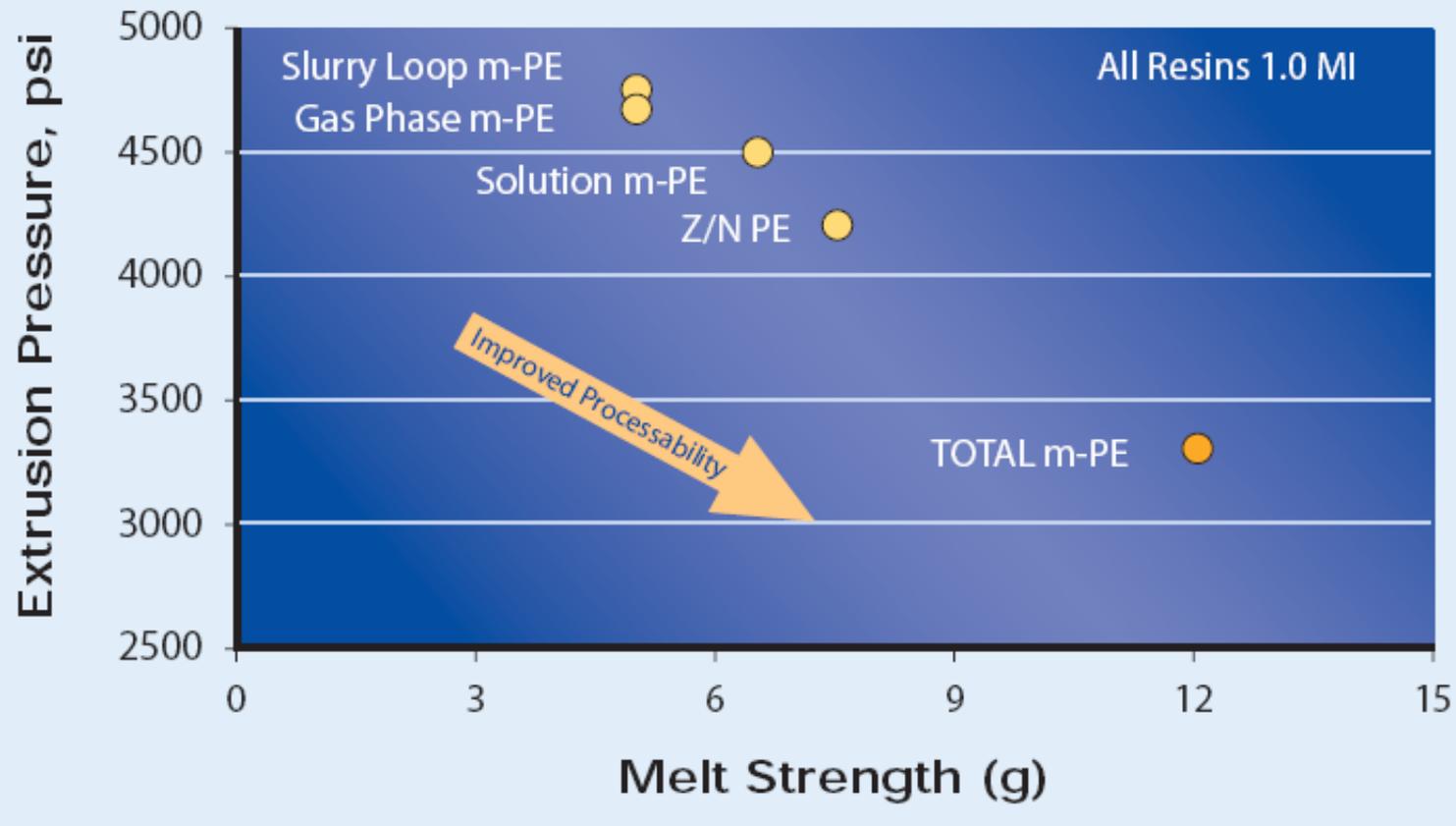
EVA: copolimero etilene-vinil acetato

EMA: copolimero etilene-metilacrilato

EBA: copolimero etilene-butiril acrilato

EAA: copolimero etilene-acido acrilico

## Good Processability in Film Extrusion



2500 psi = 17,2 MPa  
5000 psi = 34,5 MPa

*melt strength = capacità del polimero di autosostenersi nello stato fuso*  
*- resistenza al collasso di estrusi, coestrusi*

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

- a) Mescolare polimeri diversi → *blend miscelazione*
- b) Creare polimeri diversi



Copolimerizzazione

# Copolimerizzazione

1. crescita per stadi

(step)

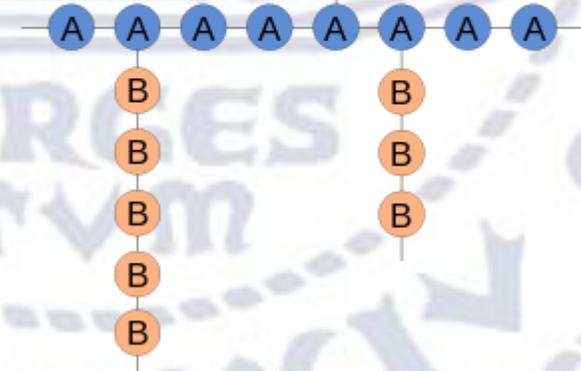


2. crescita per

catena (chain)



innestato (graft)



Polimerizzazione simultanea di 2 o più monomeri diversi



composizione copolimero  $\equiv$  miscela monomeri

E' la **DISTRIBUZIONE** delle sequenze delle diverse u.r. che determina le proprietà finali!!!!

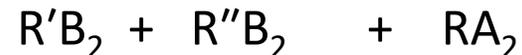
La distribuzione dipende dalle reattività dei gfmr

SE i gfmr hanno **uguale reattività** in ogni monomero

la probabilità di reazione di  $M_i$  è funzione della frazione di gfmr ( $c_{\text{gfmr}}$ )

→ copolimeri **RANDOM**

*ac. adipico + ac. sebacico + esametilen diammina* → copolimero nylon 6,6 e nylon 6,10



SE i gfmr hanno **diversa reattività**

reagisce prima  $M_x$  che ha i *gfmr* più reattivi, in un secondo momento reagisce  $M_y$  che ha i gfmr meno reattivi

→ copolimeri **A BLOCCHI**

la *lunghezza* delle sequenze omopolimeriche dipende dalla differenza di reattività ed *aumenta* con essa

Esempio:  $RA_2 + R'B_2 + R''C_2$  B e C non sono *mr*  
ma reagiscono (con diversa reattività) solo con A

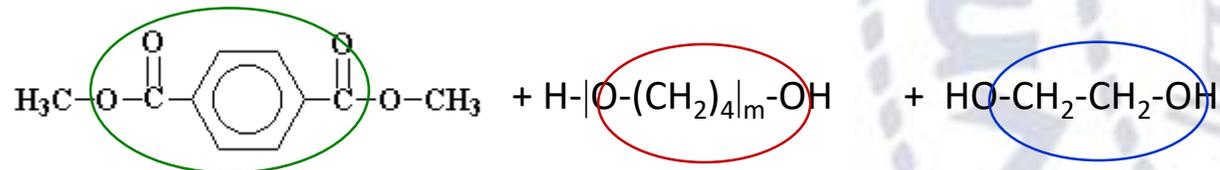
# Copolimerizzazione step a blocchi

I co-monomeri sono pre-polimeri a basso  $\bar{M}_n$  con gf terminali

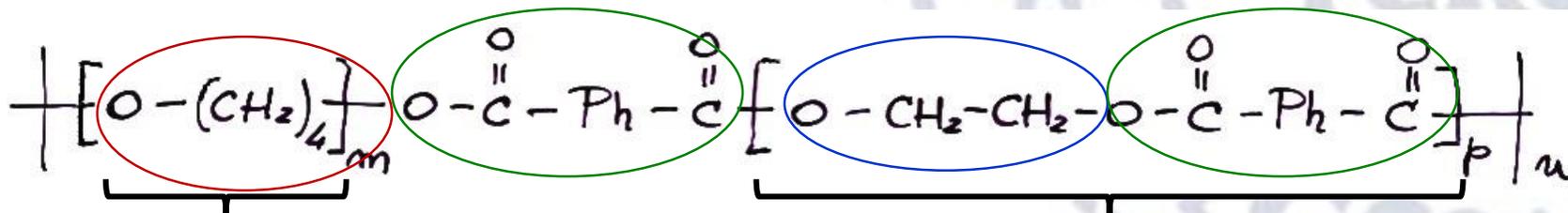
si ottengono blocchi alternati (polimeri segmentati)

Reazione di interscambio esterico

dimetil tereftalato + poli(oxytetrametilene) diolo + glicole etilenico



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

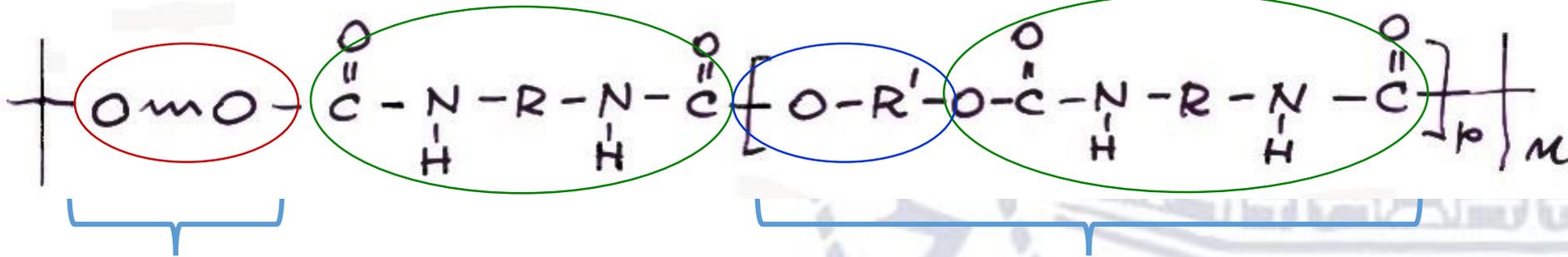


blocco (segmento) polieterico *morbido*

blocco (segmento) poliesterico *cristallino, rigido*

## elastomeri poliuretani commerciali

di isocianato + prepolimero poliolo ( $f \geq 2$ ) + diolo a catena corta



segmento *morbido*

segmento *duro* poliuretanoico

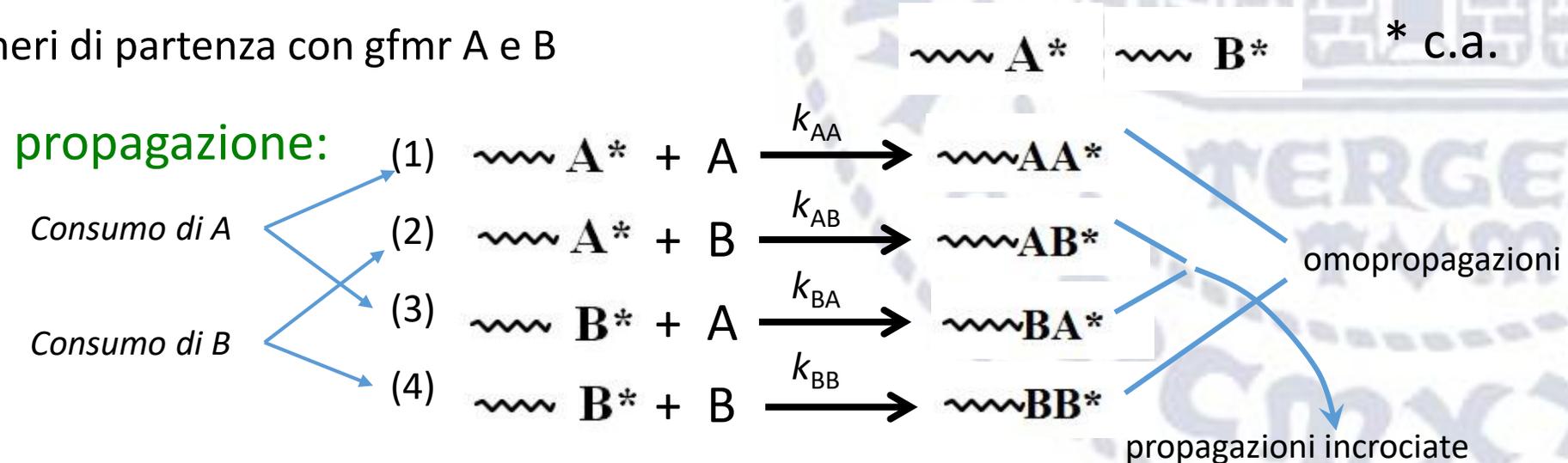
# CINETICA

*Distribuzione sequenze di u.r. dipende dalle reattività dei gfmr*

Modello cinetico di reazione *a terminale*

- 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  $\bar{M}_n$

Monomeri di partenza con gfmr A e B



velocità di consumo di A      Dalla (1) e dalla (3)       $-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[A^*][A] + k_{BA}[B^*][A]$

velocità di consumo di B      Dalla (4) e dalla (2)       $-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[B^*][B] + k_{AB}[A^*][B]$

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

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

Rapporti di reattività  $r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}$   $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$

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

Esprimendo in frazione molare

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

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

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

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

- composizione
- sequenza

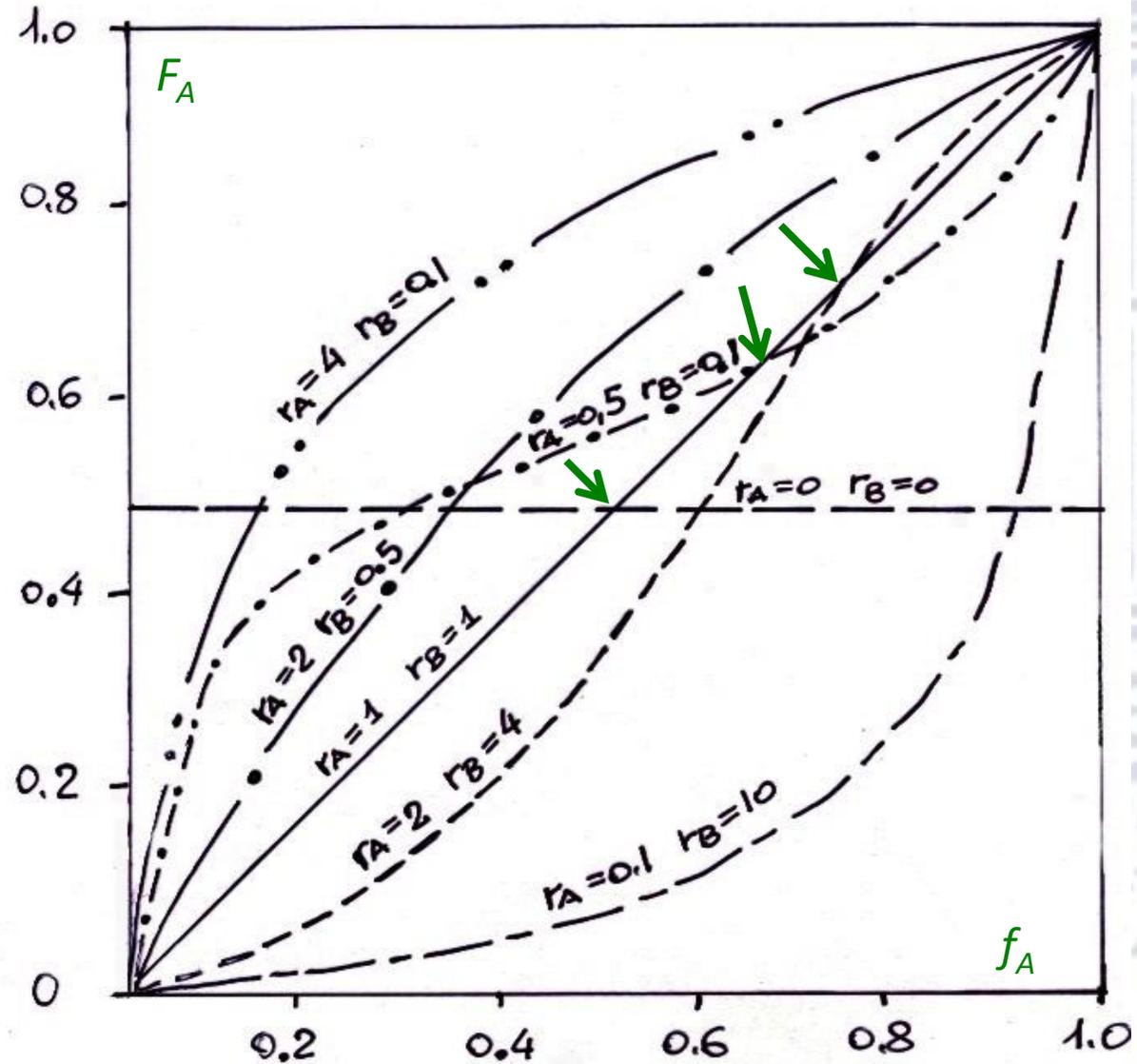
$r_A = r_B = 0 \rightarrow$  alternati

$r_A \cdot r_B = 1 \rightarrow$  random

$r_A = r_B = 1 \rightarrow$  copol. ideali

$r_A > 1, r_B < 1$   
 $r_A < 1, r_B > 1$  }  $\rightarrow$  copolim.  
statistici

$r_A < 1 \text{ e } r_B < 1$   
 $r_A > 1 \text{ e } r_B > 1$  }  $\rightarrow$  copol. azeotropo



# Esempi di copolimeri

## Copolimerizzazione RL

SBR *gomma Stirene-Butadiene*

ABS *terpolimero Acrilnitrile-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)

## Copolimerizzazione con *polimeri vivi*

1. preparazione di omopolimeri vivi di A (in condizioni controllate)
  2. + B che reagirà con i terminali attivi
  3. → formazione copolimeri di-blocchi AB
- elastomeri termoplastici (TPE)
- copolimeri tri-blocco ABA *A vetroso (PS) B gommoso (poliisoprene)*

TPE:

cop. a blocchi stirenico TPE-s // SBS SEBS

cop. olefinici TPE-o TPO // PP-EPDM

cop. poliuretanicici TPE-u TPU

copoliestere termoplastico TPE-e

cop. ammidici termoplastici TPE-a

## Copolimeri innestati (graft)

da pre-polimeri con g.f. lungo la catena – **attivabili**

→ radiazione ad alta E in presenza di B

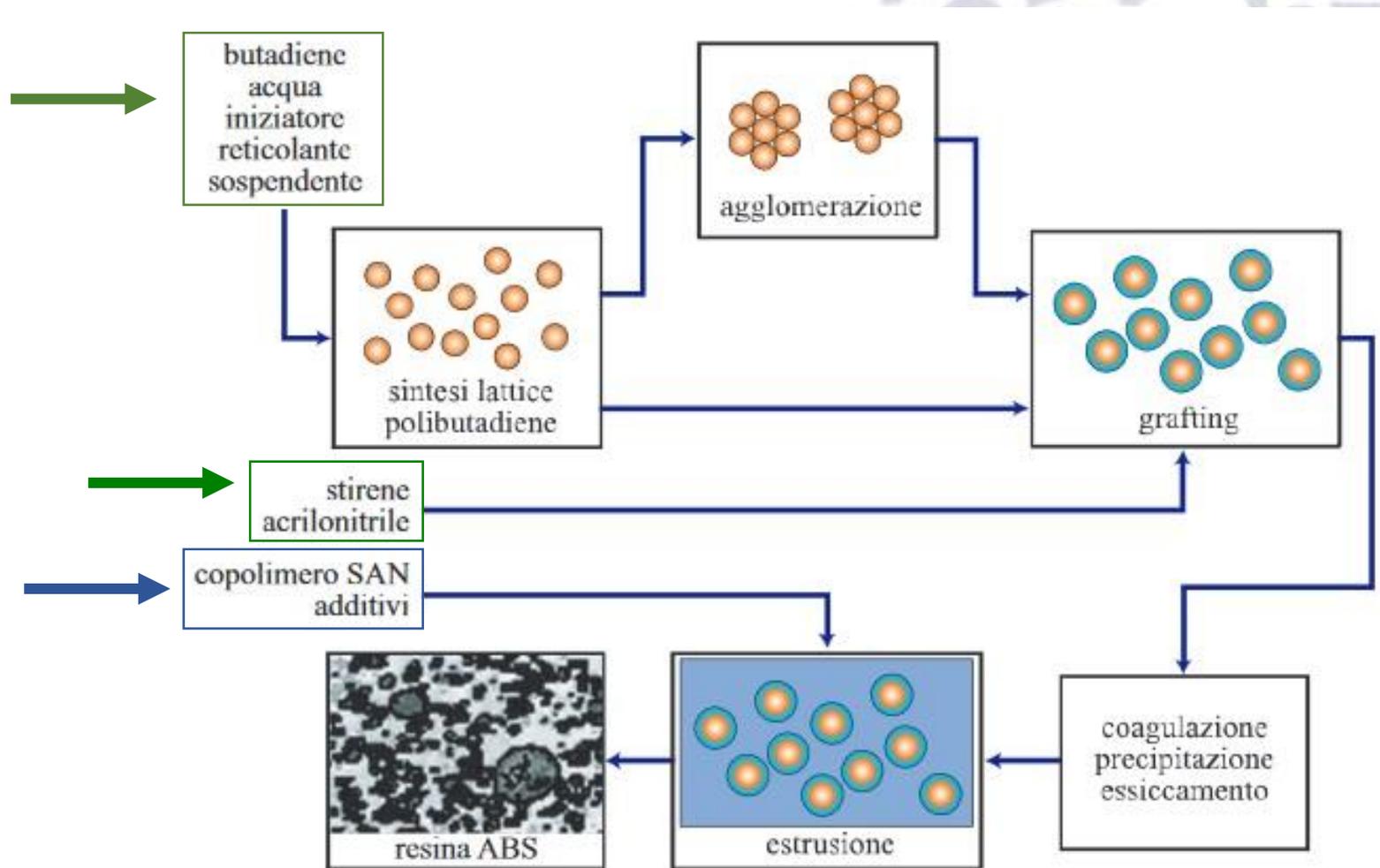
→ riscaldamento in presenza di B + I (R.L.)

→ aggiunta di polimeri vivi

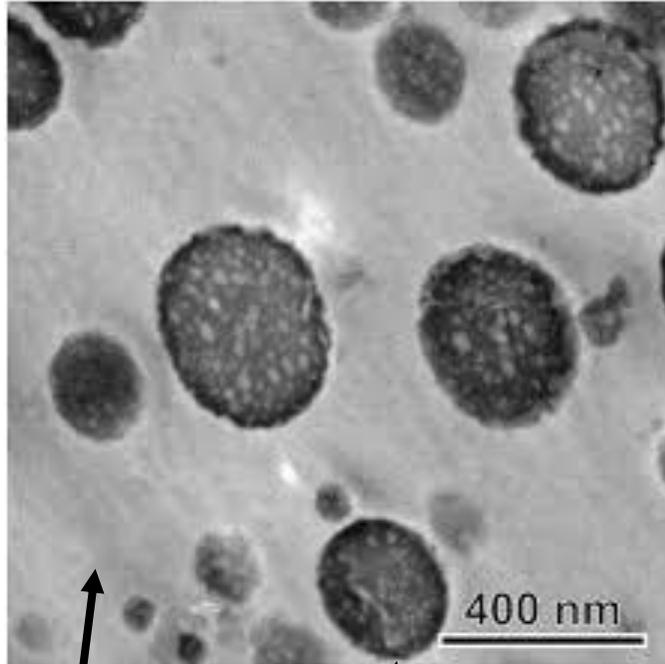
→ HIPS catena principale PS, innesti PIB

→ Poliolefine graft anidride maleica (MAH)

## Processo in emulsione per la sintesi di ABS



## Processo in emulsione per la sintesi di ABS



Matrice vetrosa: SAN

Sfere gommose

All'interno di sfere gommose:  
sfere piccole di SAN

