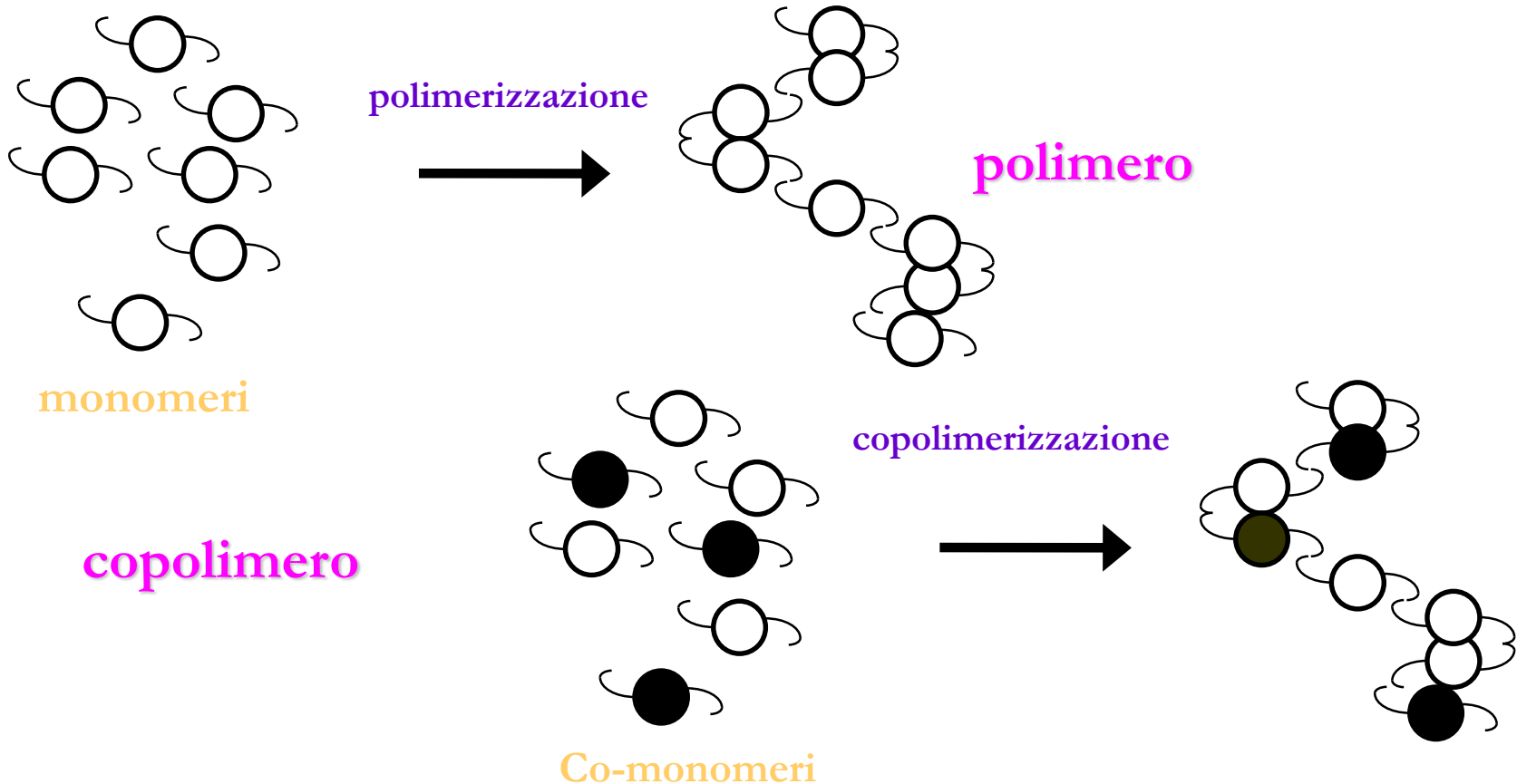


Sintesi di POLIMERI

Polistirene

Polimerizzazione

Come si formano le catene polimeriche?



Reazione di formazione delle catene polimeriche (ad alto peso molecolare) a partire dai monomeri

Classificazione delle reazioni di polimerizzazione

★ Polimerizzazioni di addizione

Addizioni successive delle unità molecolari (tutta la molecola di monomero diventa parte del polimero; unità monomerica = unità di ripetizione)

★ Polimerizzazioni di condensazione

Reazioni tra monomeri con eliminazione di molecole piccole come l'acqua (parte della molecola di monomero viene eliminata; unità monomerica \neq unità di ripetizione)

Classificazione dovuta a Carothers (1929)

Per esemplificare una contraddizione a cui porta la classificazione di Carothers, si consideri la poliammide 6 (nylon 6) - $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ -
Questo polimero si può ottenere da:

acido ϵ -amminocapronico $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$

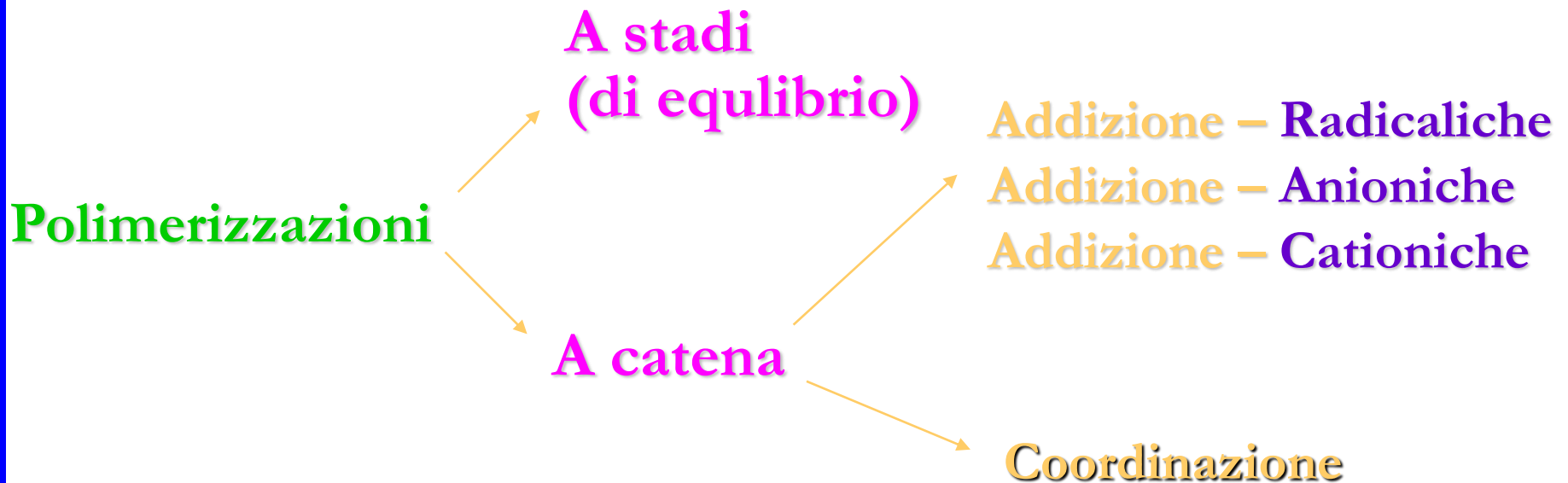
ϵ -caprolattame per apertura dell'anello $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$

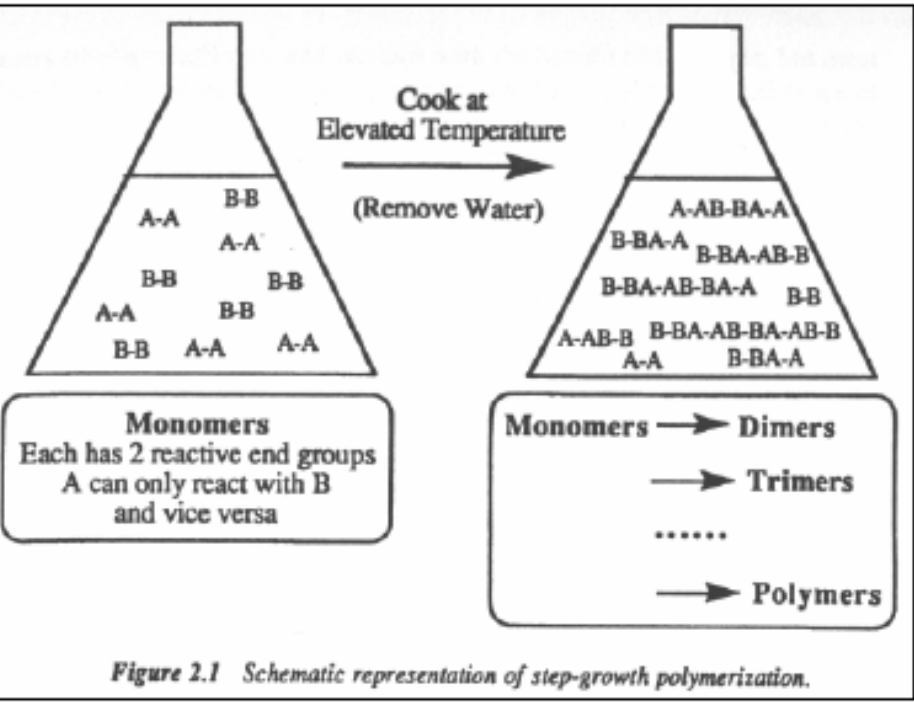
Nel primo caso la stechiometria della reazione comporta l'eliminazione di acqua, nel secondo caso si ha la perfetta identità dell'unità monomerica con l'unità di ripetizione.

Il nylon 6 è un policondensato o un prodotto di poliaddizione a seconda della tecnologia che si è utilizzata per la sua sintesi.

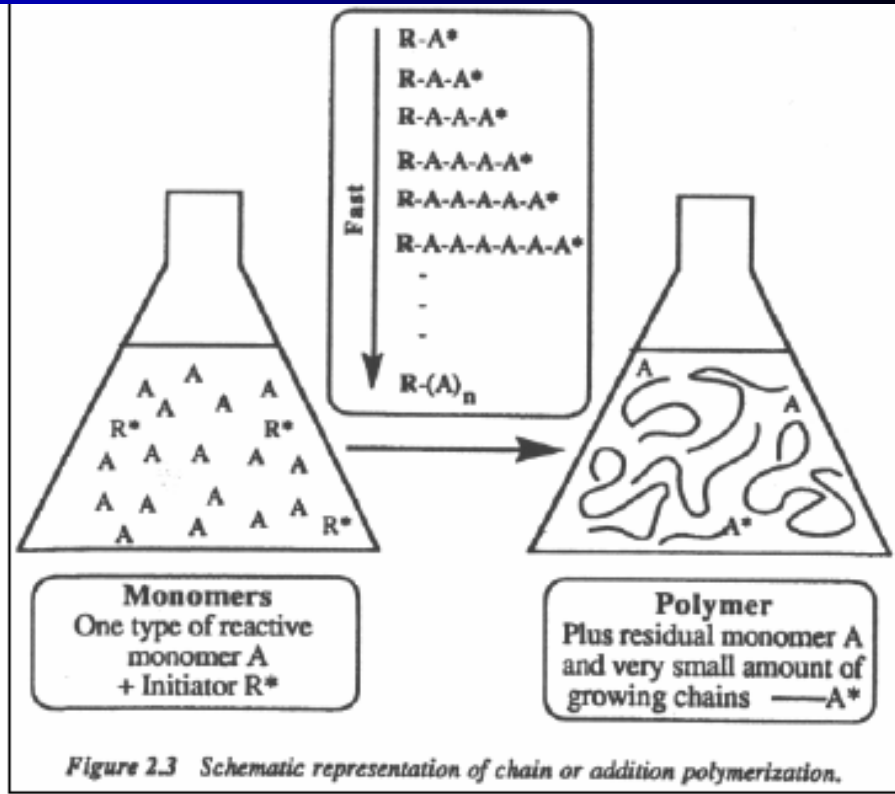
Per uscire da questa contraddizione è stato necessario superare la differenza tra poliaddizione e policondensazione e basare la classificazione sul meccanismo del processo di polimerizzazione.

Classificazione delle reazioni di polimerizzazione





Polimerizzazione a stadi



Polimerizzazione a catena

Polimerizzazione a stadi

Successione di atti di crescita delle molecole di polimero attraverso la formazione di prodotti oligomerici (dimeri, trimeri, tetrameri, etc. originatisi per reazione tra centri attivi delle molecole **reagenti**) fino all'ottenimento dell'alto polimero

La massa molecolare del polimero dipende dal tempo di reazione

La maggior parte del monomero si consuma rapidamente, ma solo dopo un certo tempo si hanno pesi molecolari elevati.



.....



Polimerizzazione a catena

Attivazione di una molecola di **monomero** (stadio di inizio)

Addizione molto veloce di **n** unità di monomero (stadio di propagazione)

Propagazione si arresta (stadio di terminazione: macromolecola incapace di reagire ulteriormente con il monomero presente – polimero 'morto')

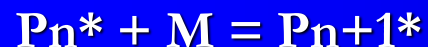
La massa molecolare del polimero non dipende dal tempo di reazione



In questo caso si forma polimero di alto peso molecolare fin dall'inizio della polimerizzazione, quando solo poco monomero ha reagito.



.....



Polimerizzazione a catena radicalica

Inizio – Propagazione - Terminazione

Inizio

Avviene in due stadi distinti: la dissociazione dell'iniziatore in radicali liberi e la reazione di inizio vera e propria, data dall'interazione di tali radicali con il monomero, con la conseguente formazione del centro attivo della catena (radicale generalmente più stabile del precedente)



Il 2 tiene conto del fatto che per ogni molecola di I che si consuma si formano 2 radicali



Dove I è un generico iniziatore radicalico, M è il monomero e P1 • è il primo radicale della catena in accrescimento

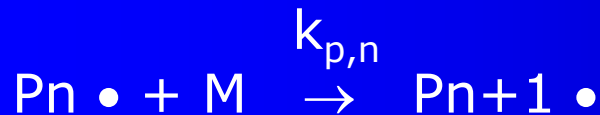
Propagazione

Si ha l'aggiunta di un altro monomero al radicale della catena in accrescimento, la quale comincia a propagarsi con spostamento del centro attivo radicalico alla sua estremità



.....

.....



$k_{p,i}$ sono molto simili tra di loro e differiscono poco dalla costante di propagazione media k_p (tutti i radicali in accrescimento hanno la stessa reattività)

$$v_P = k_p [P^\bullet] [M]$$

$[P]^\bullet$ = concentrazione totale delle catene in accrescimento

$$= \sum_{i=1}^{n+1} P_i^\bullet$$

Terminazione

Il processo di terminazione può avvenire via reazione di accoppiamento o disproporzionamento



La reazione di accoppiamento generalmente è favorita. Il disproporzionamento aumenta:
1) per repulsione sterica tra i sostituenti (es. polimerizzazione di metilmetacrilato)
2) all'aumentare della temperatura

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

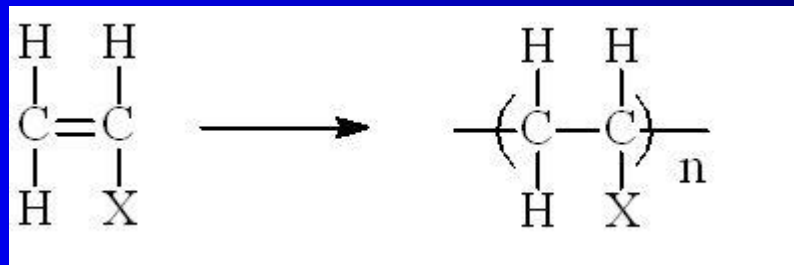
$$k_t = k_{t,a} + k_{t,d}$$

Monomeri che polimerizzano per reazione a catena

Contengono doppi legami in grado di dare nelle opportune condizioni reazioni di addizione a catena

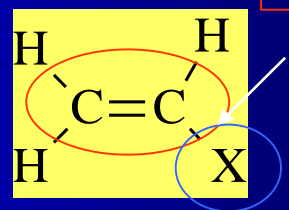
⇒ Monomeri vinilici

⇒ Monomeri dienici

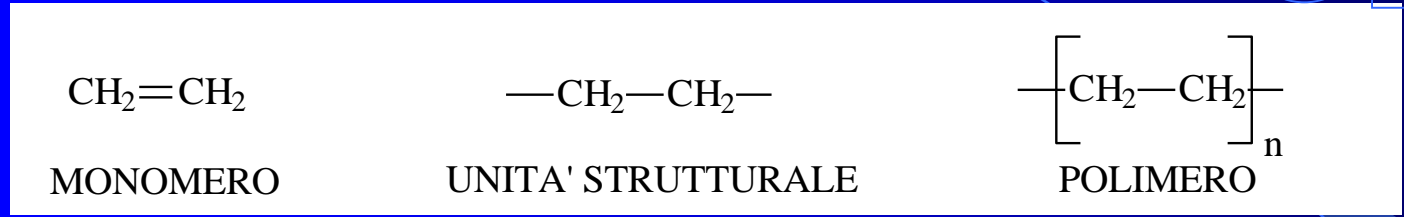


Monomeri vinilici (Acrilici)

funzionalità reattiva

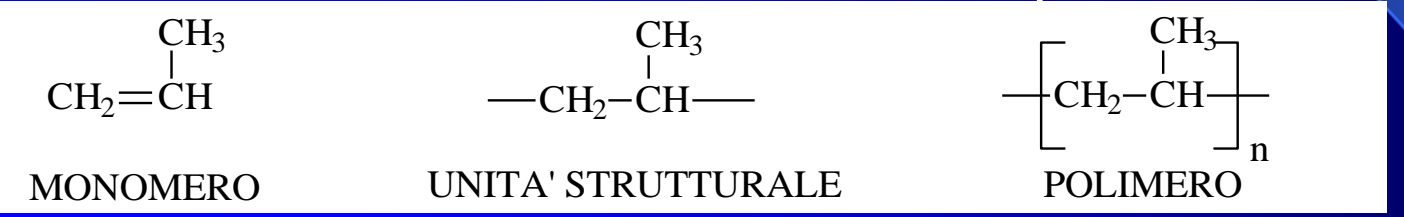


gruppo pendente



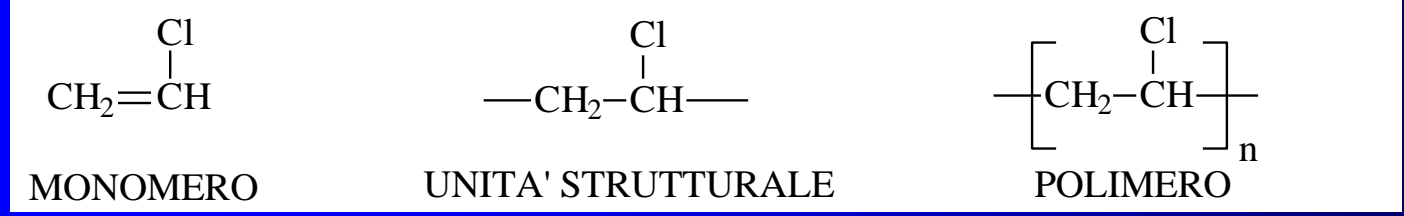
Etilene

polietilene



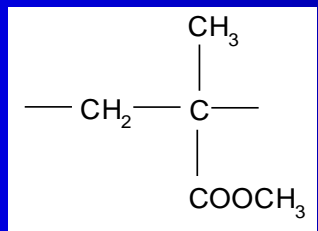
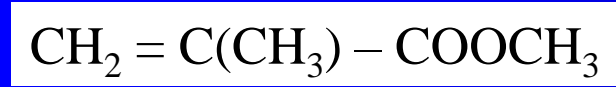
Propilene

polipropilene



Cloruro di vinile

poli(cloruro di vinile)



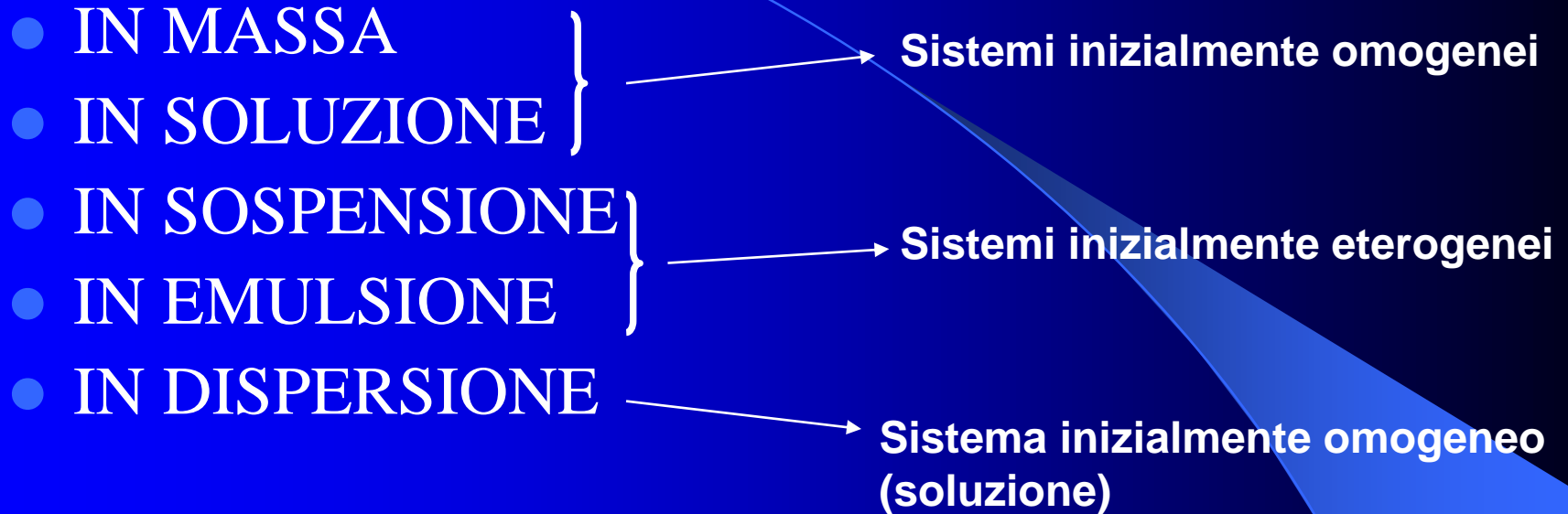
Metacrilato di metile

polimetilmetacrilato

Monomeri dienici



Metodi di polimerizzazione



sistemi inizialmente omogenei in cui il polimero formato è insolubile → precipitazione o dispersione colloidale stabile

Polimerizzazione in massa

Metodo con cui si sintetizzano macromolecole a partire da una miscela di reazione costituita *unicamente da monomeri* ed da iniziatori

Vantaggi

- ⇒ *i prodotti di polimerizzazione sono utilizzabili tal quali*
- ⇒ *diminuzione dei costi di produzione per mancanza del solvente*
- ⇒ *velocità di polimerizzazione molto elevata, essendo la concentrazione del monomero la massima possibile*

Svantaggi

- ⇒ *difficile controllo della temperatura a causa dell'esotermicità tipica delle reazioni di polimerizzazione (polimerizzazione a catena di monomeri vinilici)*
- ⇒ *necessità di un'efficiente agitazione, problematica al crescere della conversione*

Effetto gel

- Al crescere della conversione/viscosità del mezzo, la velocità di polimerizzazione e la massa molecolare aumentano
- Un simile comportamento non è spiegabile a priori se non considerando che lo stadio di terminazione sia governato dalla diffusione
- k_t è sempre più ostacolata man mano che la viscosità del mezzo cresce (al crescere della conversione)

In altre parole...

Al crescere della conversione (e quindi della viscosità del mezzo) la diffusione delle macromolecole in accrescimento (necessaria per portare i centri attivi a distanza di reazione) risulta ostacolata. E' meno influenzata, invece, la diffusione delle piccole molecole di monomero verso il centro radicalico.

La polimerizzazione di esteri acrilici e metacrilici è fortemente esotermica (più gli acrilati dei metacrilati)

ΔH_{pol} EtilAcrilato: 13.8 kcal/mol

- Già dopo che il 20% di monomero ha reagito, può avvenire l'effetto di auto-accelerazione della polimerizzazione
- Questo può manifestarsi come aumento del calore svolto quando il processo sta per completarsi
- L'effetto è associato ad un rapido aumento di peso molecolare medio del polimero (la terminazione è ostacolata dall'aumento di viscosità)

Polimerizzazione in EMULSIONE

Nella polimerizzazione radicalica in **EMULSIONE**, come nella polimerizzazione in **sospensione**, il sistema di reazione è eterogeneo e *il mezzo disperdente è l'acqua*, in cui il monomero è pochissimo solubile.

La polimerizzazione in emulsione si distingue da quella in sospensione fondamentalmente per i seguenti fattori:

- a) le goccioline di liquido in emulsione hanno un diametro inferiore a quello delle stesse in sospensione (0.1 -5 μm contro i 200-500 μm)
- b) l'iniziatore è solubile nel mezzo disperdente, mentre nella polimerizzazione in sospensione è solubile nel monomero
- c) il prodotto finale di reazione non è una sospensione polimerica filtrabile, ma generalmente un lattice costituito da un'emulsione stabile di polimero in acqua, utilizzabile tal quale o coagulabile in una seconda fase.

- ◆ Uno dei processi più utilizzati industrialmente per la produzione di materiali polimerici
- ◆ Il polimero è ottenuto come dispersione a livello colloidale di particelle in acqua (concentrazione tipica = 10^{15} particelle cm^{-3})
- ◆ Nell'emulsione (lattice) le particelle sono stabilizzate da un emulsionante (riduce tensione interfacciale, con meccanismo di repulsione elettrostatica)

In alcuni casi i lattici sono già pronti per l'applicazione: - vernici, adesivi
- prodotti per la finitura di carta e stoffa

In altri casi i lattici vengono coagulati per dare il prodotto in massa (polimero granulato)

Vantaggi

- ◆ Bassa viscosità nell'intero decorso della reazione \Rightarrow facilità di mescolamento e controllo termico del reattore. La fase acquosa permette di dissipare il calore di reazione. L'uso di H_2O permette di eseguire la polimerizzazione a bassa T , mantenendo bassa la viscosità del mezzo di reazione.
 - ♠ Velocità di reazione e masse molecolari elevate
 - ♠ Non ci sono solventi da eliminare
 - ♠ La presenza di un emulsionante permette di raggiungere contenuti di polimero elevati senza compromettere la stabilità del lattice

Svantaggi

- ◆ Emulsionante, residui dell'iniziatore, additivi per il controllo del pH \Rightarrow impurezze
- ◆ Il coagulo introduce ulteriori ingredienti e significativi consumi energetici

I componenti fondamentali di un sistema che polimerizza in **emulsione** sono il monomero, un agente emulsionante (tensioattivo), l'iniziatore e il mezzo disperdente.

Tipica ricetta

30-50 % in peso	<i>monomero</i> poco solubile in acqua
Circa 1-2 % in peso (< 3%)	<i>emulsionante</i>
0,01-0,5 % in peso	<i>iniziatore</i> solubile in acqua

Calcolarle!!!

Tamponi per il pH

Trasferitori di catena per il controllo della massa molecolare

Iniziatori

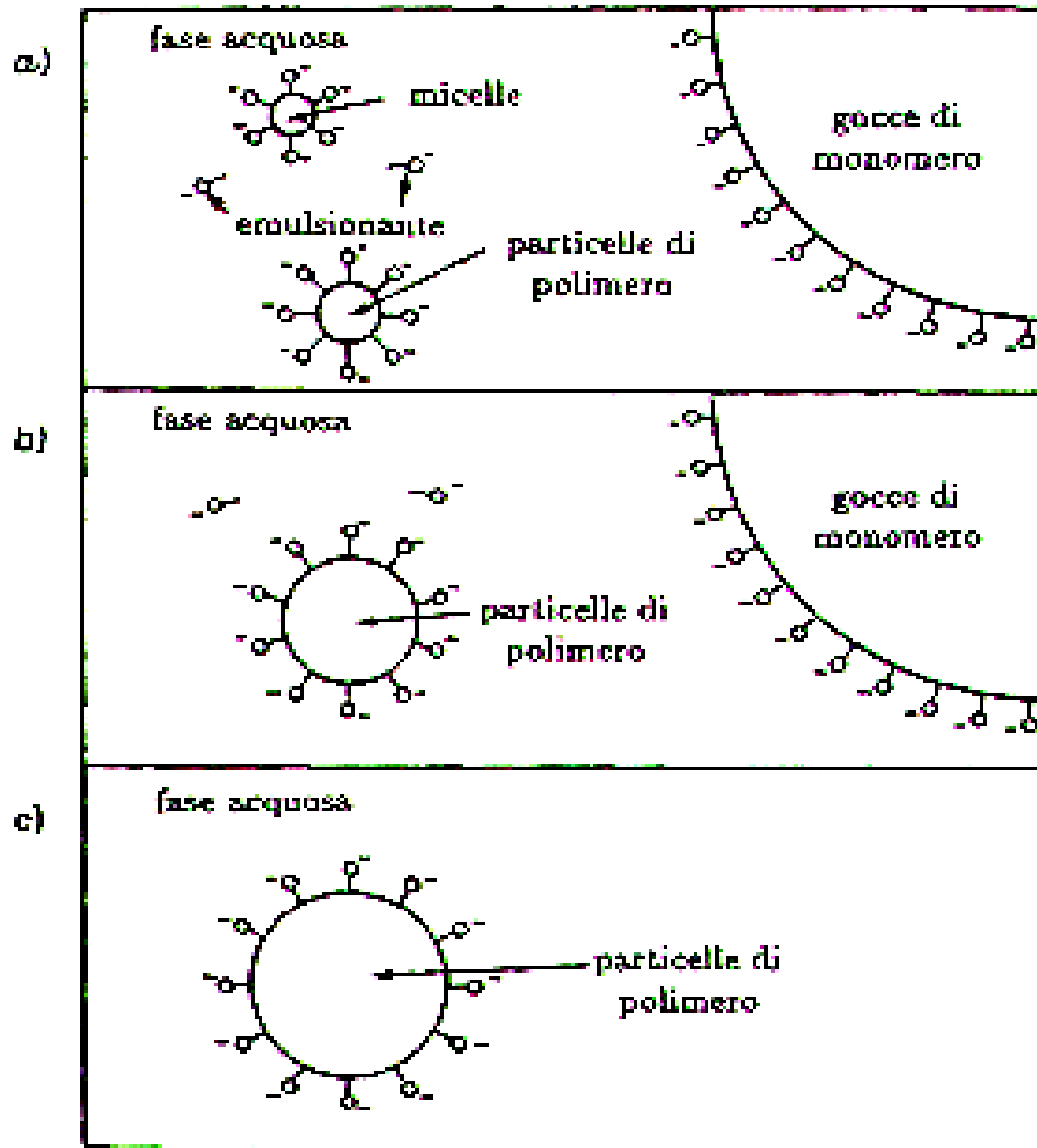
Perossidi, persolfati	30÷80 °C
Sistemi redox	5 ÷30 °C

Sono presenti inizialmente nel mezzo acquoso:

- 1) gocce di monomero
- 2) emulsionante sciolto in acqua
- 3) aggregati di molecole di emulsionante la cui formazione avviene a concentrazioni superiori ad un valore limite, *concentrazione critica micellare, c.m.c.*

La fase acquosa contiene disciolta:

una parte di emulsionante, l'iniziatore insolubile nel monomero e solubile in acqua, e una parte, minima, di monomero.



PROCESSO

Il **tensioattivo** in acqua forma delle micelle sferiche, aggregati contenenti 50-100 molecole disposte con le loro estremità polari (parte idrofila) verso l'esterno della micella e le catene idrofobe disposte verso l'interno.

Quando il **monomero** idrofobo viene addizionato sotto agitazione al sistema, buona parte di esso rimane sotto forma di gocce relativamente grandi (serbatoi 1-10 μm), stabilizzate dall'emulsionante che ne impedisce la coagulazione.

La parte di monomero restante entra nelle micelle, con una frazione molto piccola di esso che si solubilizza nel mezzo acquoso.

Intervallo I

I radicali (specie attive) prodotti dall'iniziatore idrosolubile, diffondono nella fase acquosa e reagiscono con il monomero (sia in fase acquosa, che nelle micelle) iniziando la polimerizzazione preferenzialmente nelle micelle (luogo primario della reazione di polimerizzazione), per l'alta superficie specifica, e queste si trasformano in particelle di [\Rightarrow oligomero \Rightarrow] polimero in crescita

Le specie attive, attraverso il mezzo acquoso penetrano ad una ad una all'interno delle micelle, dando inizio alla polimerizzazione con il monomero con formazione di una singola **catena macromolecolare** in accrescimento per singola micella.

Intervallo I fino a 10-15 % di conversione 1 solo R \cdot alla volta può essere presente nella micella

PROCESSO

Intervallo II

Le particelle di polimero in crescita **richiamano sia tensioattivo** –per mantenere stabilità colloidale-, sia monomero che dalle gocce “serbatoio” diffonde continuamente attraverso la fase acquosa (che agisce da mezzo di trasporto) all’interno della particella con il polimero in crescita (centri attivi della polimerizzazione).

La reazione avviene a numero di particelle costante consumando il monomero contenuto nelle gocce fino a sparizione delle stesse (30-40 % di conversione)

Nel corso della polimerizzazione le macromolecole in crescita rimangono all’interno delle micelle; il processo di crescita della singola macromolecola all’interno della micella termina a seguito dell’arrivo in essa di un secondo radicale proveniente dall’iniziatore.

Se un altro $R\cdot$ entra nella micella (per il piccolo volume si ha terminazione)

Intervallo III

Sparite le gocce, la reazione procede a spese del monomero residuo che si trova quasi completamente nelle particelle (il volume delle particelle varia poco)

La reazione termina con il **completo esaurimento del monomero** e il prodotto finale è una dispersione in acqua di particelle di polimero (anch’esse di piccole dimensioni) stabilizzate dall’emulsionante (raggiungimento di **elevate conversioni**)

A differenza delle reazioni in massa, nella reazione in emulsione non si formano punti di sovra riscaldamento.

L'acqua agisce come pozzo di calore per tutti i microreattori, ovvero le micelle, ed evita loro di surriscaldarsi.

Alla fine del processo si ha un'emulsione costituita da micelle contenenti il polimero circondato dalle molecole di tensioattivo, finemente disperse nella fase acquosa.

Praticamente tutto il monomero viene consumato e il prodotto finale può essere utilizzato come tale oppure il polimero può essere recuperato rompendo l'emulsione (coagulandolo) e quindi granulato.

Il peso molecolare è regolato dalla $[I]$ e dalla $[micelle]$ - pertanto dalla $[tensioattivo]$ -

La velocità di polimerizzazione è direttamente proporzionale al numero di micelle **che è determinato dalla $[tensioattivo]$**

Confronto tra i diversi metodi di polimerizzazione

Processo di polimerizzazione	Pregi	Difetti
<i>Massa</i>	E' presente solo il monomero, senza nessuna specie aggiuntiva. Ottenimento di elevate masse molecolari.	Punti di sovra riscaldamento. Elevata viscosità. Presenza di monomero non reagito.
<i>Soluzione</i>	Facile controllo della temperatura e della massa molecolare.	Necessità di rimuovere il solvente. Reazioni di trasferimento di catena.
<i>Emulsione</i>	Reagisce tutto il monomero. Il lattice tal quale può essere utilizzato così come prodotto. Facile controllo termico. Si possono ottenere materiali con bassa temperatura di transizione vetrosa e bassa viscosità.	La presenza di tensioattivi può causare sensibilità all'acqua.