I polimeri e la polimerizzazione

Un polimero è una macromolecola costituito dal ripetersi di un' unità strutturale (unità ripetitiva) di base che deriva da una molecola più piccola e definita detta monomero. Queste catene polimeriche possono essere formate da poche, migliaia o anche milioni di unità legate covalentemente. Il numero di unità ripetitive per ogni catena polimerica definisce il grado di polimerizzazione. I polimeri di sintesi sono costituiti da una distribuzione più o meno ampia di catene polimeriche a diverso grado di polimerizzazione. Per tali ragioni un polimero non ha un valore univoco di peso molecolare, come le molecole piccole, bensì una distribuzione di pesi molecolari. Per un polimero si definisce il concetto di peso molecolare medio (numerale e ponderale).

Il processo che ci permette di ottenere dei polimeri è detto processo di polimerizzazione e può avvenire in due modi (polimerizzazione per addizione e policondensazione).

Polimerizzazione per addizione

Nella polimerizzazione per addizione, i monomeri reagiscono per formare la catena polimerica senza perdita di atomi ed è tipico di molecole con doppi legami C=C. Questo processo si divide in tre stadi:

Inizio

$$R-O-O-R' \rightarrow R-O \cdot + \cdot O-R'$$

Questo processo può essere iniziato da molecole che hanno legami abbastanza deboli per essere rotti dalla luce (generalmente UV) o per effetto termico e formare radicali liberi e un esempio sono i perossidi

$$R-O^{\bullet} + CH_2 = CHCl \rightarrow R-O-CH_2-C^{\bullet}$$
 (propagazione)

• Propagazione

Quando si creano i radicali liberi, essi hanno un elettrone spaiato dato che non raggiungono l'ottetto e risolvono questo problema andando a legarsi con il doppio legame C=C

Questo processo si ripete perché continuamente alla catena in crescita mancherà un elettrone sul carbonio finale e quindi noi abbiamo una "ripetizione" della nostra catena fino a quando non incontriamo un elemento di terminazione.

Terminazione

Si possono avere due tipi di terminazione. Il primo tipo di terminazione avviene quando due estremità radicaliche si incontrano e si uniscono fra di loro formando un'unica lunga catena (combinazione).

Oppure il processo può terminarsi con il trasferimento di un atomo di idrogeno da una catena all'altra quindi avremo una catena che ha la presenza di due idrogeni mentre un'altra presenterà un'insaturazione.

Polimerizzazione per condensazione (Policondensazione)

Questa è la seconda via per ottenere dei polimeri. In questa reazione

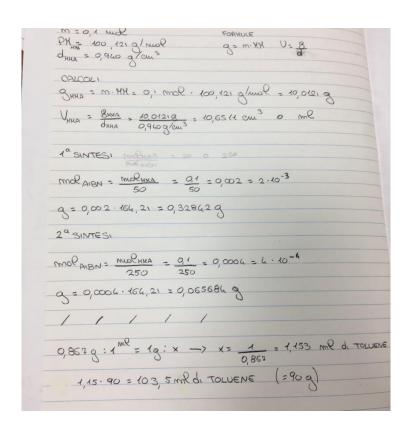
avviene sempre la perdita di una piccola molecola (acqua, alcol, ammino) per formare una molecola più grande. Inoltre le molecole iniziali devono essere in grado di poter dare un grande numero di reazioni al fine di formare le macromolecole.

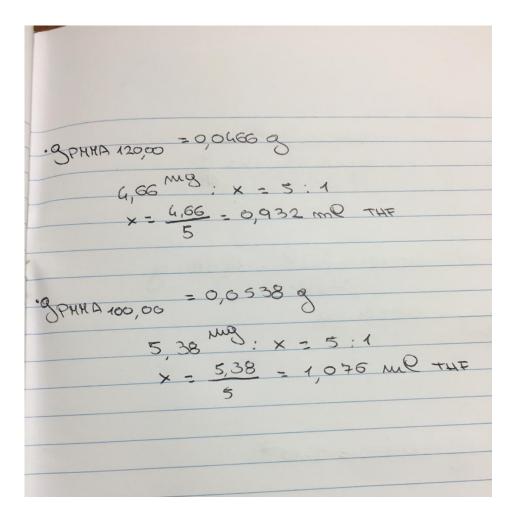
In particolare ci siamo occupati della sintesi in soluzione del PMMA (PoliMetilMetAcrilato) per polimerizzazione radicalica classica, e del poliestere alifatico Polibutilenadipato (PBA) per policondensazione.

SINTESI DEL POLIMETILMETACRILATO (PMMA)

Materiali utilizzati: Pallone ,Cappa ,Becker ,Pipeta pasteur , Metilmetacrilato (MMA), Toluene, Azobis-isobutyronitrile (AIBN) , Frezeer , Pompa da vuoto, Mantello, Stufa da vuoto.

Calcoli:





Procedimento

Sintesi del PMMA a basso peso molecolare (50*/1*): Disciogliere 10,64 ml di MMA in 103,5 ml di toluene misurati con

appositi strumenti, e introdurli in un pallone ad un collo.

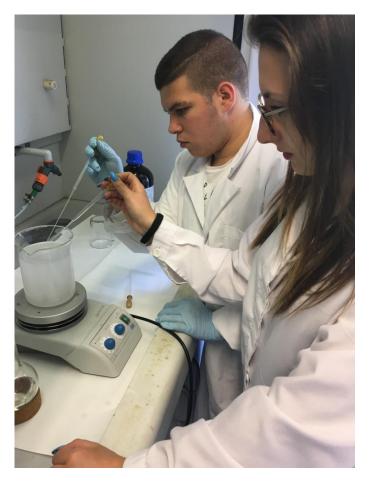
Mettere il pallone ad un collo all'interno di un freezer per circa 30 minuti. Finiti i 30 minuti, uscire il pallone dal freezer e collegarlo ad una pompa da vuoto al fine di estrarre ossigeno dalla soluzione all'interno del pallone, per evitare la formazione di perossidi che comprometterebbero l'analisi (ripetere la procedura circa 2-3 volte).

A questo punto finite tutte le operazioni, mettere il pallone con la soluzione all'interno di un mantello riscaldante alla temperatura costante di 80 °C per 24h.



Scadute le 24h bisogna far precipitare il polimero ottenuto in dietiletere (etere etilico) .

Dopo aver effettuato la precipitazione del materiale polimerico sintetizzato bisogna filtrarlo per separare il polimero dal solvente. Per portarlo a secco, il campione è stato posto in stufa da vuoto a 40 °C per 24h.



*Indica il rapporto in moli tra il monomero (MMA) e l'iniziatore (AIBN)

Sintesi del PMMA ad alto peso molecolare (250/1):

Per effettuare la sintesi (250/1) bisogna ripetere lo stesso procedimento ma con concentrazioni molari differenti.

In particolare diminuisce il numero di moli di iniziatore, ed il numero di radicali iniziali. Aumentando il rapporto monomero/iniziatore si favorisce la formazione di catene ad alto peso molecolare.