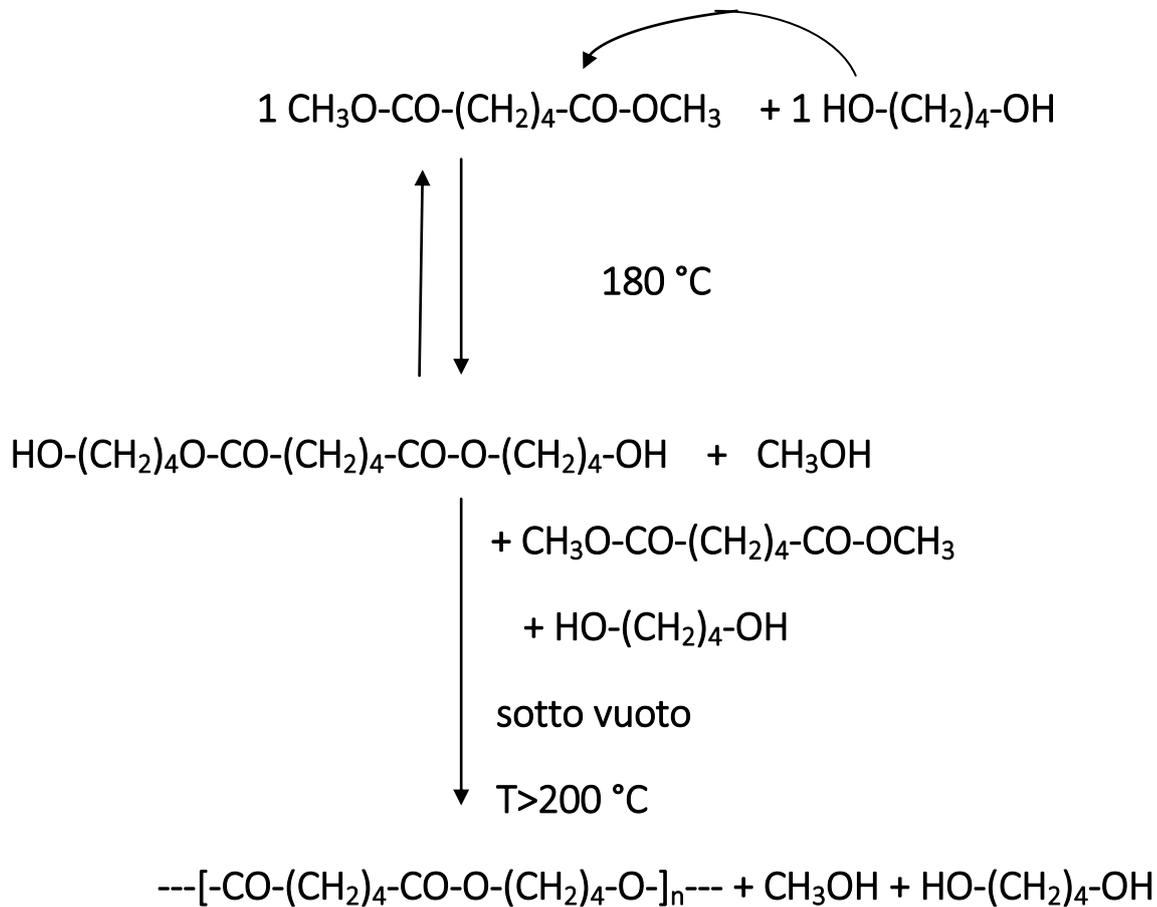


SINTESI DEL POLIBUTILENE ADIPATO (PBA)



Schema di reazione per la sintesi del polibutileneadipato

Sono reazioni di trans esterificazione

Materiale utilizzato: Pallone ,Cappa ,Becker ,Pipeta pasteur , dimetiladipato, 1,4 butandiolo, butossido di titanio, stufa da vuoto,pompa da vuoto, mantello, cloroformio.

La sintesi viene condotta per reazione di transesterificazione tra butandiolo e dimetiladipato in presenza di $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ come catalizzatore.

Calcoli:

CALCOLI "SINTESI PBA"

$\cdot g = m \cdot PH = 0,1 \cdot 174,19 = 17,419 \text{ g (DIMETILADIPATO)}$

$1,063 \text{ g} : 1 \text{ mL} = 1 \text{ g} : x$
 $x = \frac{1}{1,063} = 0,9407 \text{ mL}$

$g = 0,94 \cdot 17,42 = 16,37 \text{ mL (DMA)}$

$\cdot g = m \cdot PH = 0,1 \cdot 90,12 = 9,012 \text{ g}$
 $1,0171 : 1 \text{ mL} = 1 \text{ g} : x$
 $x = \frac{1}{1,0171} = 0,98 \text{ mL}$

$g = 0,98 \cdot 9,012 = 8,86 \text{ mL}$

$1,4\text{-BUTANDIOLO} = \frac{8,86}{100} = 0,0886 \text{ :}$

$8,86 + 0,0886 = 8,94 \text{ mL } 1,4\text{-BUTANDIOLO}$

$g_{Ti(OBu)_4} = \frac{17,419 \text{ g}_{DMA} \cdot 0,5\%}{100} = 0,087 \text{ g}$

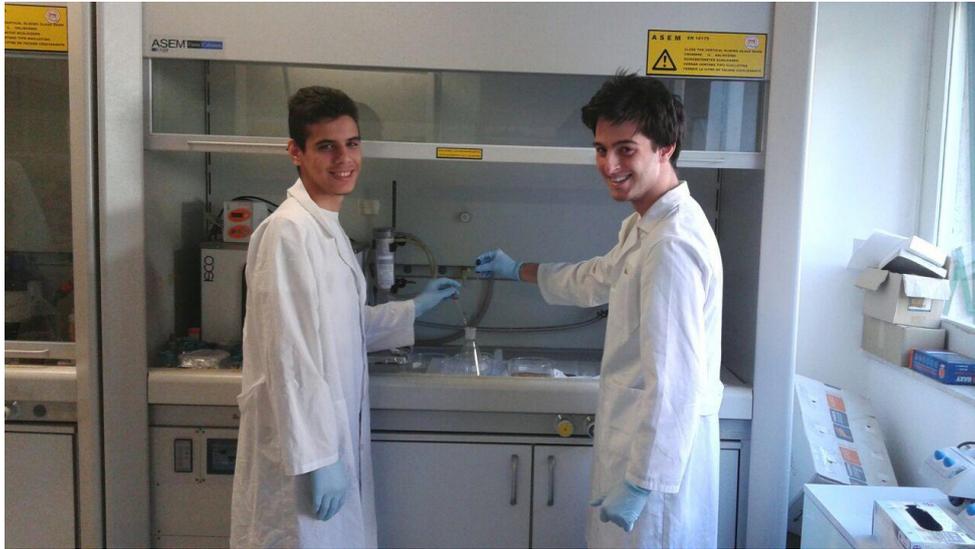
$\cdot g_{PBA} = 1,164 \text{ g} \rightarrow \text{PESATI } 8,1 \text{ mg}$
 $5 \text{ mg} : 1 \text{ mL} = 8,1 \text{ mg} : x \text{ mL}$
 $x = \frac{8,1}{5} = 1,6 \text{ mL}$

$\cdot g_{PMA2} = 0,435 \text{ g} \rightarrow \text{PESATI } 8,6 \text{ mg}$
 $5 \text{ mg} : 1 \text{ mL} = 8,6 \text{ mg} : x \text{ mL}$
 $x = \frac{8,6}{5} = 1,72 \text{ mL}$

Procedimento

All'interno di un pallone si devono versare 16,37 ml di dimetiladipato (DMA), 8,92 ml di 1,4 butandiolo e 0,0727 ml di butossido di titanio. Dopo di che lasciarli reagire per circa 2h a una temperatura costante di 180 °C. Passate le due ore, si applica il vuoto (circa 0,1 atm) e si aumenta progressivamente la temperatura fino a 230 °C e si continua la reazione per circa 5h. Dopo aver effettuato le precedenti operazioni, ottenendo il polimero, bisogna lasciarlo raffreddare a temperatura ambiente e

solubilizzare con una soluzione di 90 ml di cloroformio. Finito il processo di solubilizzazione, far precipitare la soluzione in 600 ml di metanolo(rapporto 4/1) goccia a goccia con la pipetta pasteur. Successivamente filtrare la soluzione e lasciarla asciugare a 50 °C dentro la stufa da vuoto.



I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati con le tecniche di seguito discusse:

GPC

La GPC è una tecnica di separazione utilizzata principalmente per l'analisi di materiali polimerici ad alto peso molecolare. La GPC è un particolare tipo di cromatografia di esclusione molecolare. I gel utilizzati oggi per l'impaccamento delle colonne lavorano con il principio del "setaccio molecolare": il soluto che passa attraverso la colonna subisce un rallentamento proporzionale alle dimensioni delle particelle e alle dimensioni dei pori. Poiché non vi è alcun tipo di legame chimico tra soluto e gel, l'ordine dei picchi in uscita andrà dalle molecole a peso molecolare maggiore a quelle di peso inferiore, le quali percorrendo i percorsi creati dalla porosità del gel impiegheranno un tempo maggiore a percorrere la colonna. Il metodo si basa sulla creazione di una retta di

**taratura attraverso polimeri standard a peso molecolare noto.
Solitamente il polimero standard è il polistirene non reticolato.**



TGA

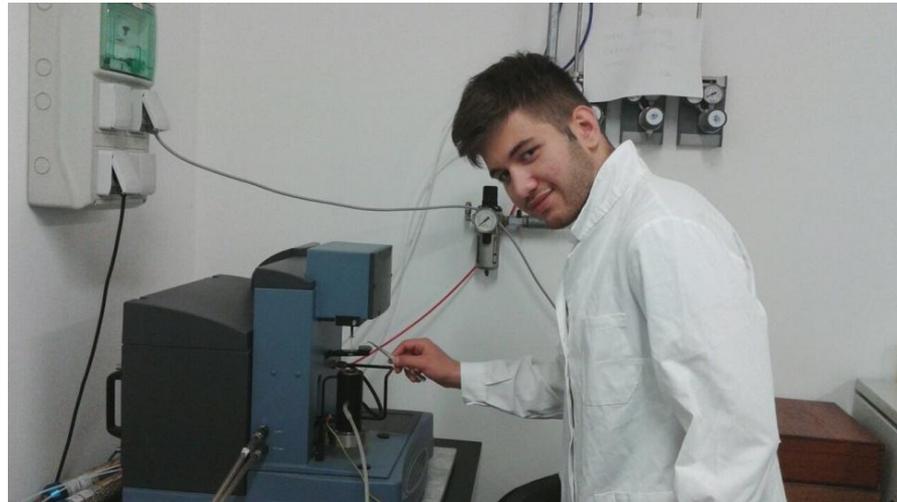
La TGA è un'analisi termogravimetrica che ci consente di ottenere le seguenti informazioni:

- **Andamento della degradazione termica del polimero**
- **La determinazione di residuo (materiali non degradati) e di eventuale presenza di acqua o altri composti più o meno volatili come impurezze (solvente, monomeri non reagiti ecc.)**
- **L'identificazione del numero delle componenti di un materiale incognito e delle relative percentuali.**

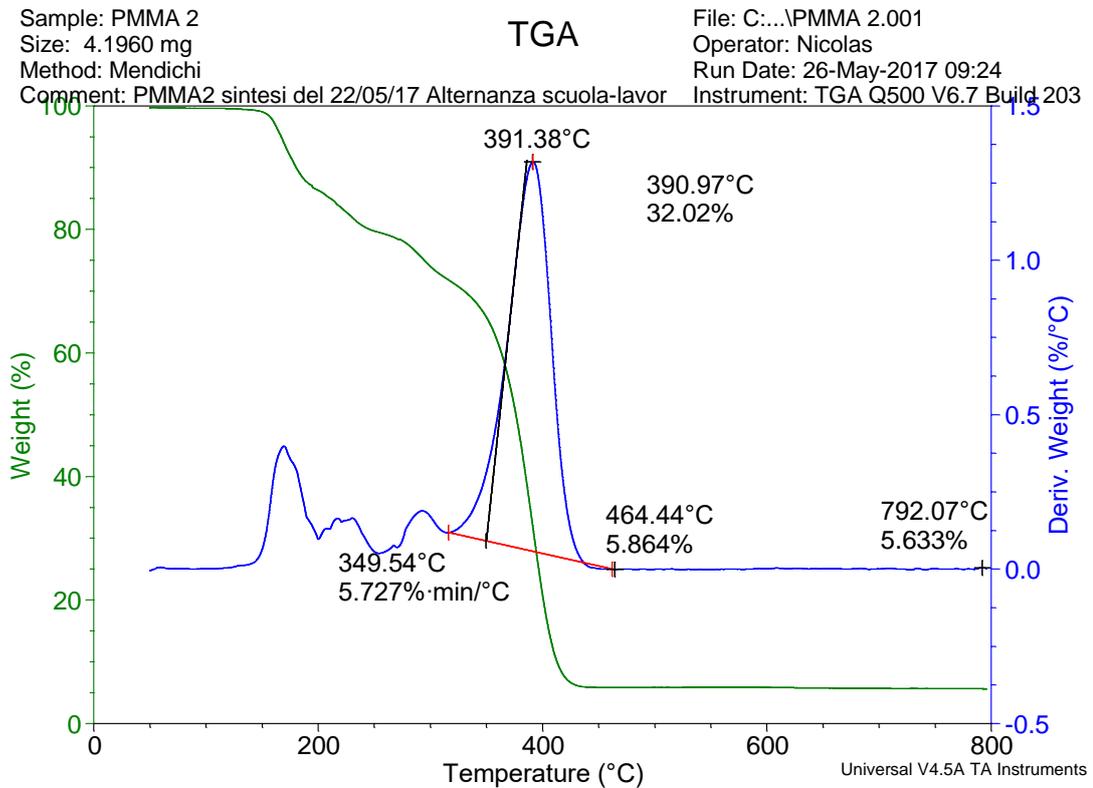
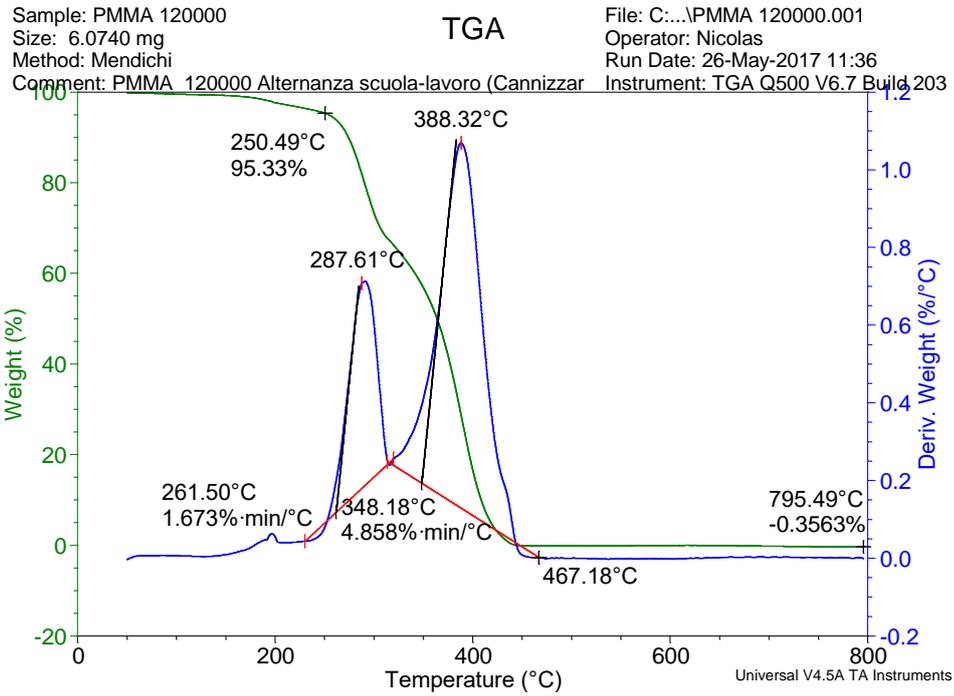
Per utilizzare correttamente la TGA bisogna inserire all'interno del crogiolino (precedentemente pulito alla fiamma) circa 5 mg del nostro campione. Effettuare la tara e successivamente posizionare il crogiolino. All'interno della fornace di questa apparecchiatura

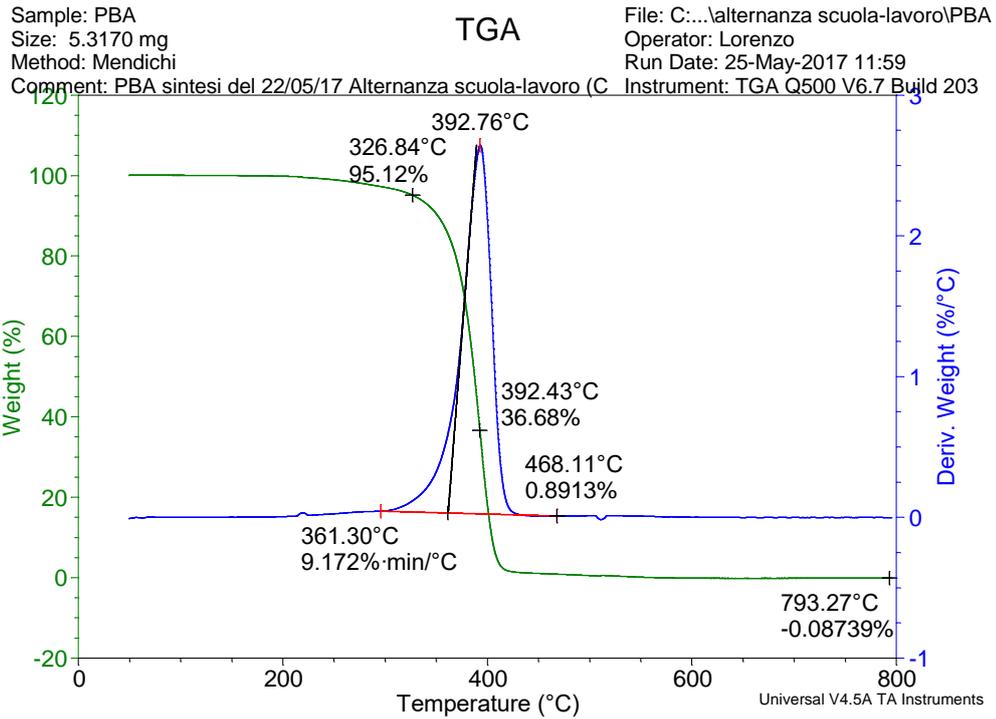
avviene, nel nostro caso, una pirolisi e non una combustione perché l'analisi è effettuata in presenza di azoto e non di ossigeno.

La TGA può essere condotta anche in presenza di ossigeno (combustione), per conoscere il comportamento del materiale nelle condizioni ambientali.

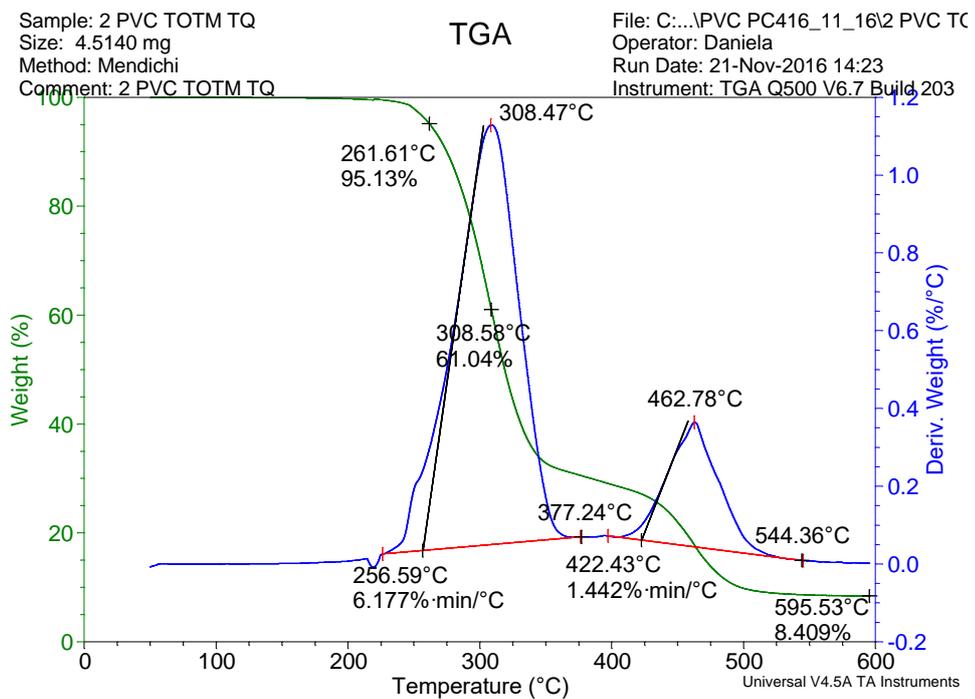


Di seguito sono riportati i termogrammi dei campioni sintetizzati:





Il PBA degrada in un solo step nell'intervallo di temperatura compreso tra 360°C e 470°C, con un massimo di decomposizione a 392°C.



Il PVC degrada in due step tra 250 °C e 550 °C. Nel 1° step si elimina HCl, come dimostrato da altre tecniche di analisi dei prodotti di pirolisi.

L'analisi TGA del PMMA dimostra che degrada termicamente nell'intervallo di temperatura tra 180°C e 470 °C. Il PMMA commerciale a peso molecolare 120.000 presenta due stati di degradazione con un massimo a 287°C e 388°C.

Un comportamento simile è dato dal PMMA2 il cui termogramma mostra, inoltre , la presenza di composti volatili nell'intervallo 130-180°C. Probabilmente questi composti volatili sono dati da Toluene e monomero non reagito.

Di seguito è riportato l'overlay dei termogrammi dei campioni sopra riportati:

