

POLIMERI

Se ci guardiamo intorno, siamo circondati continuamente da polimeri, sia naturali che artificiali. Sono dei polimeri, per esempio, la carta sulla quale sono scritte queste note (polisaccaride), il nylon delle calze (poliammide), la lana di un tessuto (fibra proteica e quindi un polipeptide), un tubetto di mastice (policianoacrilato) etc.

Un "polimero" si può definire come la ripetizione indefinita di una unità elementare chiamata "monomero". Un esempio efficace può essere di immaginare una piastrella come monomero ed il pavimento come polimero.

Chimicamente un polimero può essere costituito da unità ripetute tutte uguali (**omo-polimero**) o costituite da due o più tipi (**co-polimero**). In ogni caso le unità dei monomeri sono unite tra loro da legami covalenti, cioè legami chimici forti. Ogni catena di monomeri legati può risentire più o meno delle altre vicine: avremo quindi delle interazioni più o meno forti (non dei legami!) fra catene polimeriche che caratterizzano in questa maniera le qualità fisiche del polimero stesso.

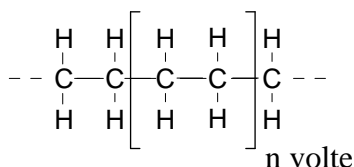
Affinchè i monomeri possano legarsi ripetutamente essi devono avere due o più centri attivi, dove si possa cioè instaurare un legame chimico.

Come si può confrontare dalla tabella, la quantità di centri attivi di un monomero determina la qualità del polimero ottenuto: maggiori sono gli elementi con più di due centri attivi e maggiore sarà la complessità del polimero che ne deriva.

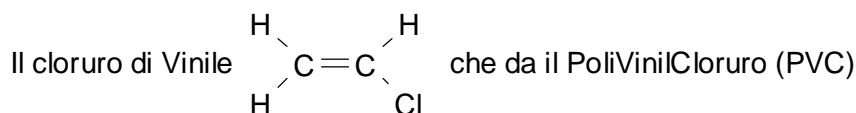
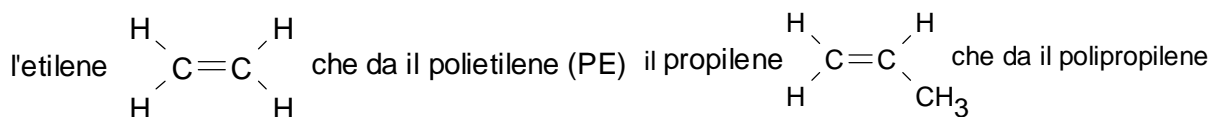
I polimeri si chiamano semplicemente antepoendo il prefisso **POLI-** al nome chimico della molecola del monomero (es. **POLI-etilene**, **POLI-uretano**, **POLI-stirene**, **POLI-vinilcloruro**, etc.)

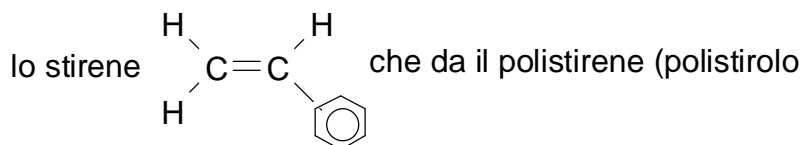
Ci sono due maniere principali per formare il legame tra monomeri che sta alla base del processo di polimerizzazione: la poliaddizione di monomeri (meccanismo radicalico) e la policondensazione (eliminazione di una molecola: H_2O , HCl , CH_3COOH , C_2H_5-OH , etc.). Queste due maniere di legarsi definiscono le due grandi classi di polimeri: quelli **TERMOPLASTICI** e quelli **TERMOINDURENTI**.

Il meccanismo della poliaddizione necessita di molecole che abbiano almeno un legame insaturo, cioè due atomi uniti da un doppio legame (es. etilene). Un iniziatore radicalico fornisce l'energia di attivazione necessaria per "spezzare" un legame covalente π di un doppio legame (debole) per formare un altro legame covalente σ più forte tra due molecole diverse.

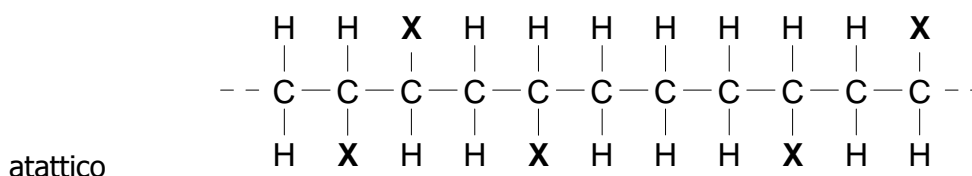
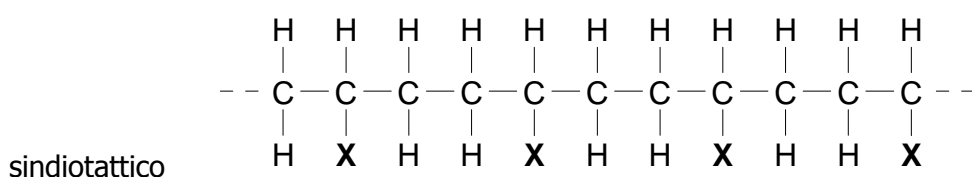
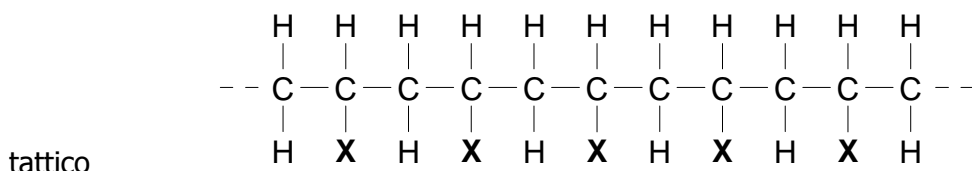


Sono esempi di questo tipo:



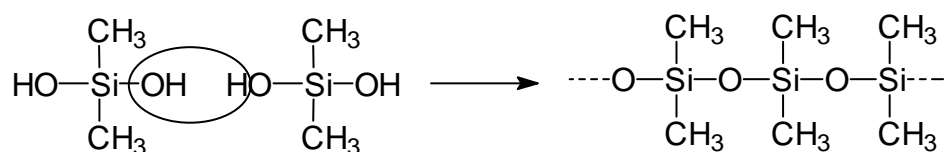


Fattori che influenzano il tipo di addizione (ingombro, affinità, etc.) danno luogo a polimeri che hanno la stessa composizione, ma diversa conformazione e quindi differenti proprietà: per esempio i tre polimeri sotto riportati non hanno le stesse caratteristiche fisiche (densità, resistenza ai solventi, flessibilità, punto di rammollimento)



Il meccanismo della policondensazione presuppone che le molecole che si uniscono abbiano dei centri reattivi che favoriscano prima la formazione e poi la conseguente eliminazione per evaporazione di prodotti di reazione semplici e volatili, quali molecole di acqua, alcool etilico, acido acetico, formaldeide, etc.

Alcuni esempi sono dati dalle resine polifenoliche (o fenolo-formaldeide) o dai siliconi:



Sono resine di condensazione le seguenti:

- poliesteri (alcol polivalenti + acidi bicarbossilici)
- poliammidi (ammine + acidi)
- poliammine (ammine + formaldeide)
- polifenoliche (fenolo + formaldeide)
- polieteri (polimerizzazione tra alcool)
- epossidiche (alcool + epicloridrina)
- poliuretaniche (alcool + isocianati)
- siliconiche (silossani, acidi silicici)

La poliaddizione può iniziare spontaneamente sotto l'influsso di luce e calore (si aggiungono **inibitori** di polimerizzazione per stabilizzare le formulazioni).

La policondensazione, invece, può avvenire con l'unione delle due specie chimiche che condensano (resine bicomponenti) o con l'ausilio di un **catalizzatore** o di un **induritore**, agenti che in genere favoriscono le condizioni di condensazione.

Due parametri importanti per valutare le resine sono la **temperatura di fusione** ($T^{\circ}f$) (che non è una vera e propria liquefazione del polimero) e la **temperatura di transizione vetrosa** ($T^{\circ}g$). Una situazione di disordine delle molecole (al di sopra della $T^{\circ}g$) è propria dello stato fluido e liquido, comunque viscoso, mentre una situazione di ordine (al di sotto della $T^{\circ}g$) è propria dei solidi cristallini, elastici.

In un polimero possiamo avere delle situazioni intermedie con innumerevoli sfumature: un polimero termoplastico (viscoso) potrà avere anche delle zone più ordinate (vetrose) che saranno influenzate dalla temperatura o dall'azione di qualche solvente, mentre un polimero termoindurente, o reticolato, avrà molte zone ordinate e sarà quindi più rigido, più "vetroso".

La $T^{\circ}f$ è quella dove si raggiunge il massimo disordine del polimero, mentre la $T^{\circ}g$ è la temperatura al di sopra della quale il polimero ha proprietà **viscose** (più fluido) e al di sotto della quale ha proprietà **elastiche** (più rigido). In questo modo sembrerebbe quasi che un polimero posseda una reversibilità propria, ma non è quasi mai vero in quanto nel passaggio attraverso la $T^{\circ}g$ si hanno delle modificazioni leggere ma permanenti di alcune proprietà fisiche che non riportano mai alla stessa esatta condizione di partenza (**isteresi** dei materiali)

I polimeri non sono quasi mai commercializzati formati unicamente dal mezzo disperdente (solvente, emulsionante) e monomero (o sostanza prepolimerizzata), ma comprendono anche sostanze aggiunte (**additivi**) per il conferimento di talune proprietà:

- - inerti e riempitivi (fibre minerali e vegetali)
- - lubrificanti (saponi e sali di acidi grassi)
- - plasticizzanti (esteri, gomme)
- - antiossidanti
- - biocidi (contro muffe, insetti)
- - emulsionanti
- - opacizzanti o coloranti
- - stabilizzanti
- - schiumogeni
- - ignifughi, etc.