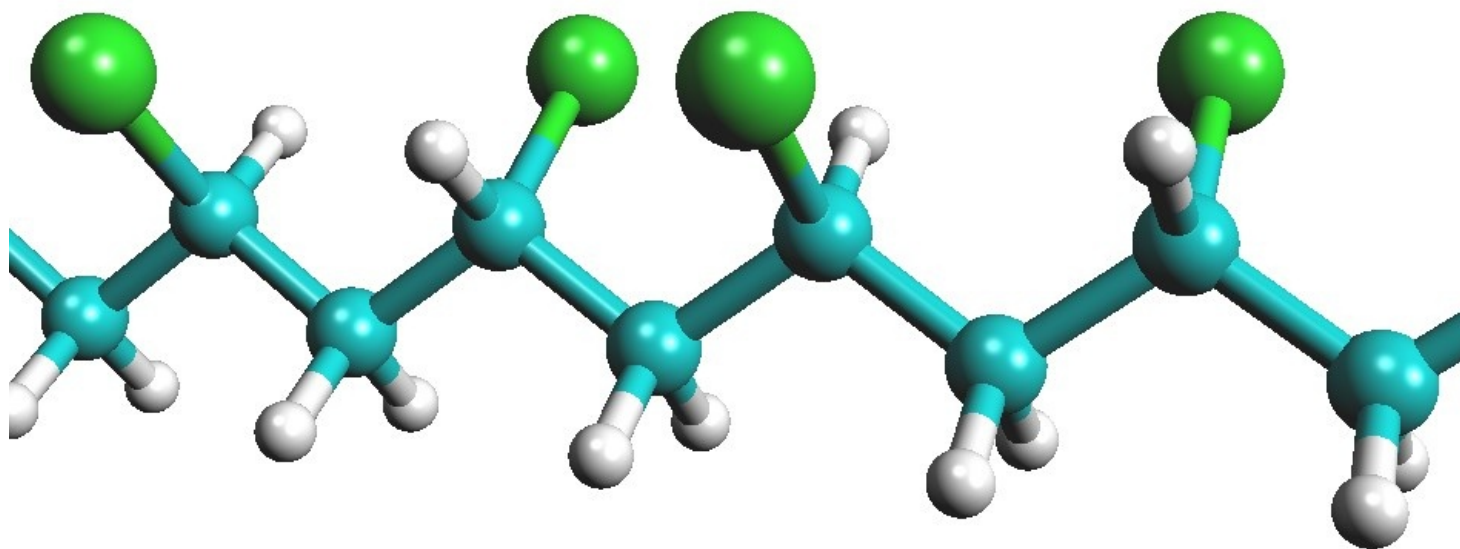


Mauro Tonellato

# POLIMERI



## Indice

Introduzione

Nomenclatura

Classificazione dei polimeri

Tipo di reazione

Crescita della macromolecola

Struttura e configurazione

Proprietà dei polimeri

Poliaddizione radicalica

Poliaddizione cationica

Poliaddizione anionica

Poliaddizione anionica coordinata

Polimeri reticolati

Poliaddizione con apertura di anello

Policondensazione con reazioni SN2

Policondensazione con attacco al carbonile

Policondensazione con sostituzione elettrofila aromatica

## Introduzione

I polimeri (dal greco poli-meros, molte-parti) sono macromolecole ad elevato peso molecolare costituite da molte molecole elementari, chiamate monomeri, unite insieme con legame covalente per formare lunghe catene che possono essere lineari, ramificate o reticolate. In base alla loro origine i polimeri si possono classificare in naturali, artificiali e sintetici.

I polimeri naturali, cioè sintetizzati spontaneamente dagli organismi viventi, sono, per esempio, le proteine (che formano i capelli, la lana e la seta), i polisaccaridi (come la cellulosa, l'amido, la chitina, l'acido ialuronico), gli acidi nucleici (il DNA e l'RNA).

I polimeri artificiali, come il rayon e l'acetato di cellulosa, si ottengono modificando chimicamente i polimeri naturali.

Infine i polimeri sintetici sono quelli ottenuti per sintesi chimica, come il polietilene, il polipropilene, il PVC, il polistirene, il nylon.

In questa dispensa ci occuperemo dei polimeri sintetici.

## Nomenclatura

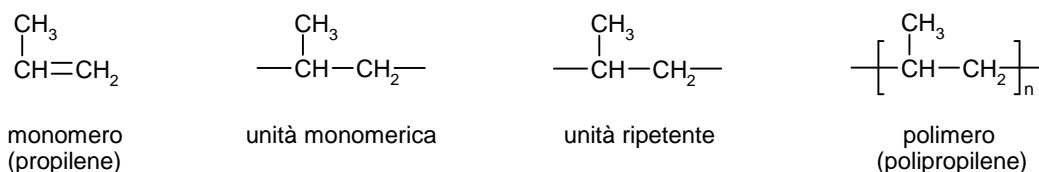
I polimeri, di solito, vengono chiamati usando il nome del monomero da cui sono formati preceduto dal prefisso poli come in polietilene (ottenuto dall'etilene) e polipropilene (ottenuto dal propilene).

Se il nome del monomero è composto da più nomi, allora va messo tra parentesi come in poli(vinil cloruro).

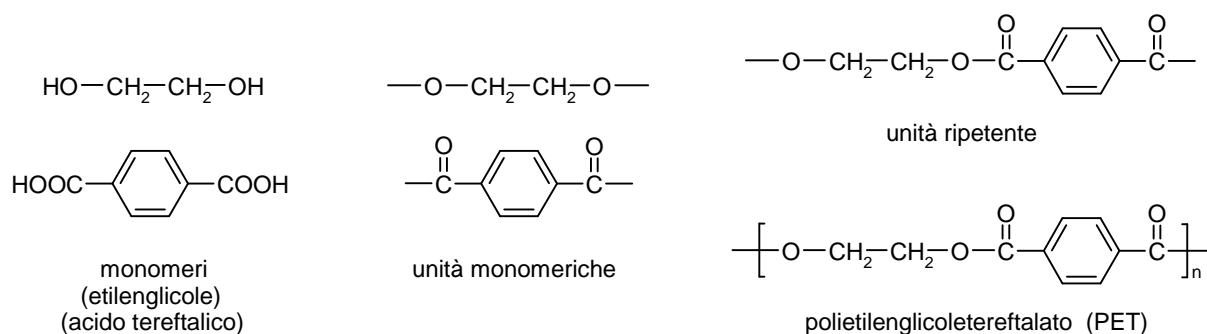
Per rappresentare un polimero è necessario conoscere, oltre al monomero, anche l'unità monomerica (ciò che resta del monomero all'interno del polimero) e l'unità ripetente, cioè la struttura che si ripete  $n$  volte nel polimero.

Il polimero viene rappresentato ponendo l'unità ripetente tra parentesi quadre con la lettera  $n$  al piede.

In alcuni polimeri, come nel polipropilene mostrato qui sotto, le strutture di monomero, unità monomerica e unità ripetente hanno la stessa composizione percentuale:

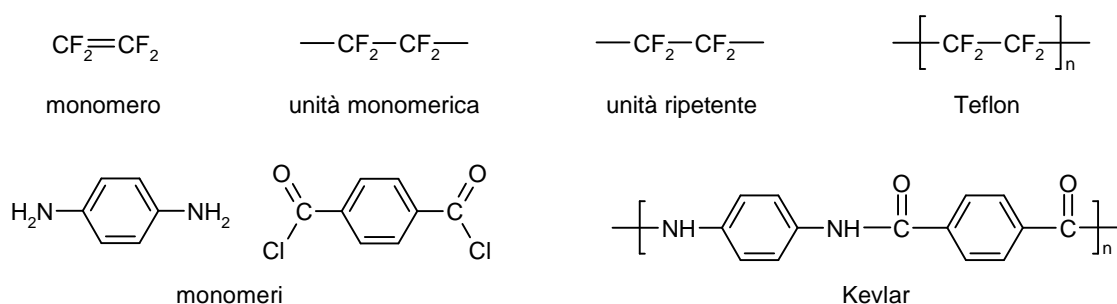


Nei polimeri formati da due o più monomeri diversi, come il polietilenglicoletereftalato (PET), il monomero, l'unità monomerica e l'unità ripetente possono essere ben diverse:



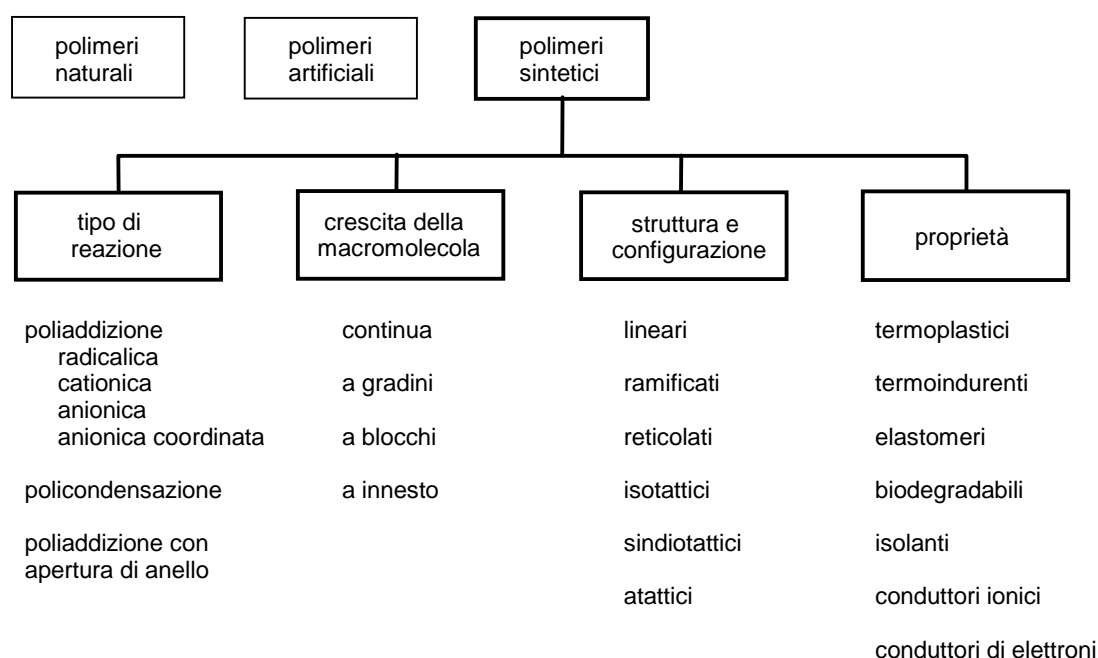
Se il polimero è formato dalla ripetizione dello stesso monomero, come il polipropilene, si chiama omopolimero, se invece è formato da due o più monomeri diversi, come il PET, si chiama copolimero.

A volte, al posto del nome basato sul monomero, si usa il nome commerciale: il politetrafluoroetilene, per esempio, viene comunemente chiamato Teflon. Lo stesso accade per il Kevlar, una poliammide aromatica.



## Classificazione dei polimeri

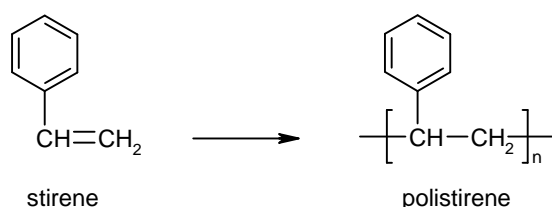
I polimeri si possono classificare in base alla loro origine in naturali, artificiali e sintetici. A loro volta i polimeri sintetici possono essere classificati in base al tipo di reazione usata nella loro sintesi, al tipo di crescita delle macromolecole, alla struttura delle catene, alle proprietà più importanti che manifestano. Lo schema qui sotto riassume, per categoria, i casi più comuni.



### Tipo di reazione

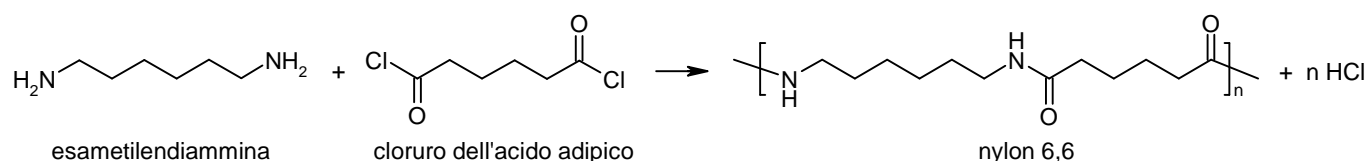
I polimeri si possono sintetizzare con tre tipi di reazioni: poliaddizione, policondensazione o poliaddizione con apertura di anello.

**Le poliaddizioni** sono reazioni a catena nelle quali il polimero si ottiene semplicemente dalla somma delle molecole di monomero. Dato che tutti gli atomi dei monomeri vengono inclusi nella catena del polimero, la composizione percentuale del polimero è uguale a quella del monomero.

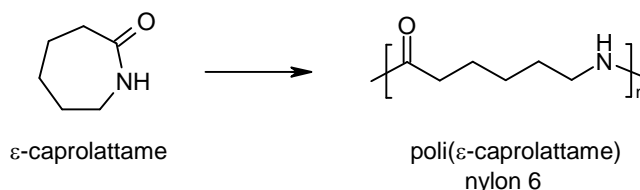


Le poliaddizioni sono tipiche delle molecole che contengono doppi legami C=C cioè che contengono alcheni o dieni. Le poliaddizioni avvengono con un meccanismo a catena e possono essere divise in base al tipo di iniziatore in radicaliche, cationiche, anioniche e anioniche coordinate come vedremo più avanti.

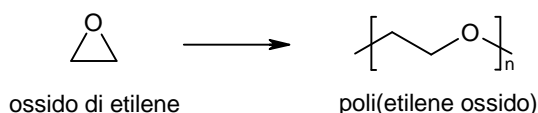
**Le policondensazioni** sono reazioni nelle quali i monomeri si uniscono con espulsione di piccole molecole, in genere acqua, acido cloridrico o metanolo. I monomeri devono contenere almeno due gruppi funzionali e, in questo caso, formano polimeri lineari come nel caso del nylon 6,6 che contiene monomeri con due gruppi funzionali identici: due gruppi amminici sull'esametildiammina e due cloruri acilici sul cloruro dell'acido adipico. In questo caso, vengono espulse molecole di HCl.



**Le poliaddizioni con apertura di anello** hanno caratteristiche intermedie tra le due precedenti, infatti avvengono senza espulsione di piccole molecole come le poliaddizioni, ma danno prodotti (esteri, ammidi o eteri) che si possono ottenere anche per policondensazione. Nella struttura ad anello del monomero, infatti, si è già persa la piccola molecola. Un esempio di poliaddizione con apertura di anello è la sintesi del poli(ε-caprolattame) noto come nylon 6.

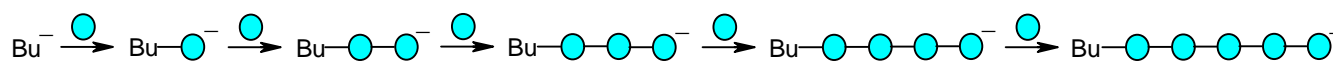


Un altro esempio è la sintesi del poli(etilene ossido) o PEO un polimero conduttore di ioni.

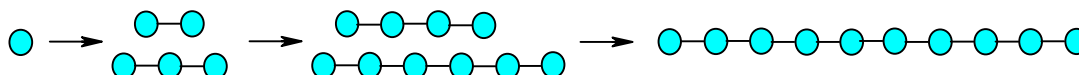


## Crescita della macromolecola

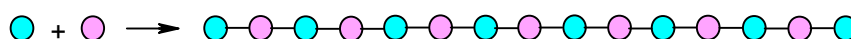
**Crescita continua:** nelle reazioni a catena di poliaddizione, il punto reattivo è un radicale, un catione o un anione che si trova sull'estremità in crescita della catena e reagisce incorporando i monomeri uno alla volta. Quindi già nelle fasi iniziali della reazione si formano catene di polimero molto lunghe anche in presenza di grandi quantità di monomero non ancora reagito. Nell'esempio qui sotto è illustrata una poliaddizione anionica iniziata con un reattivo litoorganico, butillitio, che qui è stato semplificato come ione  $\text{Bu}^-$ .



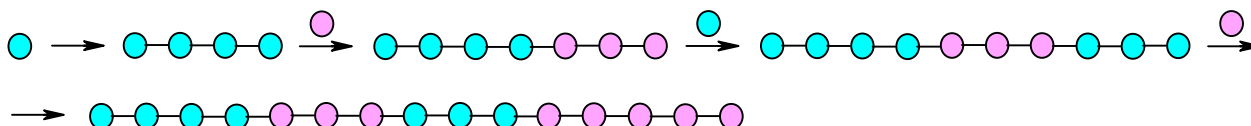
**Crescita a gradini:** nelle reazioni di policondensazione ogni monomero è abbastanza reattivo da reagire con i monomeri vicini così, nelle fasi iniziali, si formano dimeri e trimeri. Successivamente questi si legano tra loro formando catene di media lunghezza chiamate **oligomeri**, mentre solo nelle fasi finali della reazione si formano i polimeri della lunghezza desiderata per condensazione di polimeri di lunghezza minore.



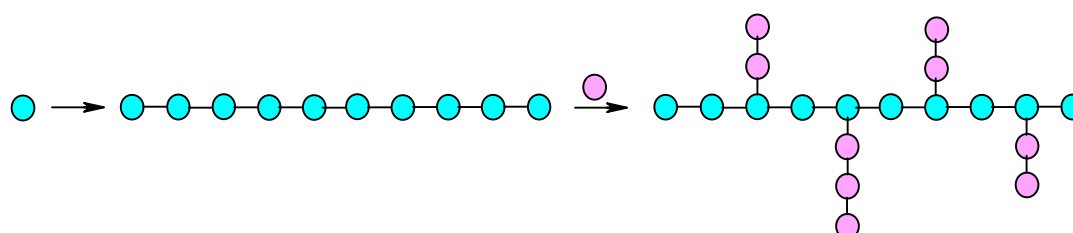
**Copolimeri alternati, a blocchi a innesto:** la sintesi di un copolimero come il nylon 6,6 avviene formando catene lineari con monomeri alternati di esametildiammina e acido adipico.



Questa, però, non è la sola possibilità di creare un copolimero: assemblando la catena con modalità diverse si possono ottenere caratteristiche innovative. Per esempio la gomma SBS stirene-butadiene-stirene si ottiene per poliaddizione anionica aggiungendo, alternativamente, stirene e butadiene che così formano un polimero costituito da blocchi alternati. Questo materiale è elastico, ma a differenza degli altri materiali elastici vulcanizzati è termoplastico, cioè può essere fuso per riscaldamento.



Nei copolimeri a innesto, invece, si creano dei punti di aggancio lungo la catena principale sui quali si possono far crescere nuove catene di un monomero diverso.

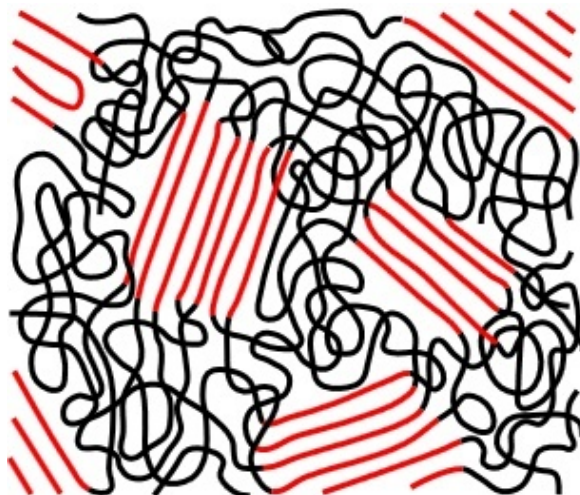


## Struttura e configurazione

Anche se due polimeri sono formati dallo stesso monomero possono avere proprietà molto diverse a seconda delle modalità di polimerizzazione, infatti catene con struttura diversa conferiscono al polimero caratteristiche fisiche diverse.

La struttura della catena di un polimero può essere lineare, ramificata o reticolata.

I polimeri con **catena lineare** sono formati da una successione ordinata di unità monomeriche che però possono assumere diverse conformazioni e quindi la catena si può disporre in modo rettilineo oppure può ripiegarsi più volte su sé stessa. Questo influenza il modo in cui le catene possono impaccarsi: le catene aggrovigliate producono una situazione del tutto disordinata e il polimero viene detto amorfo, le catene rettilinee producono un impaccamento ordinato con le catene disposte parallelamente ed il polimero viene detto cristallino. La maggior parte dei polimeri, naturalmente, si trova in situazioni intermedie tra i due estremi e presenta zone disordinate intervallate da altre più ordinate, cristalline, che vengono chiamate cristalliti.

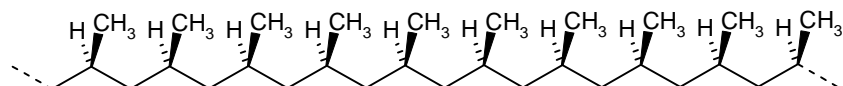


L'intensità delle forze intermolecolari tra le catene dipende dalla percentuale di cristallinità. Un polimero altamente cristallino ha le catene impaccate con maggiore efficienza, quindi ha una densità maggiore e migliori proprietà meccaniche.

I polimeri con **catena ramificata** hanno delle piccole catene che sporgono dalla catena principale. Queste ramificazioni fanno diminuire la cristallinità perché ostacolano l'impaccamento ordinato delle catene e quindi rendono il polimero meno denso e ne peggiorano le proprietà meccaniche.

I polimeri con **catena reticolata** hanno catene polimeriche unite da ponti che creano una struttura a rete tridimensionale che conferisce al polimero una maggiore rigidità e una grande resistenza al calore che non consente di fonderlo. I ponti tra le catene possono essere realizzati dagli stessi componenti del polimero, come nella resina fenolo formaldeide, oppure da appositi agenti induritori come la dietilentriammina nelle resine epossidiche o infine possono essere costituiti da atomi diversi dal carbonio come lo zolfo che si usa nella vulcanizzazione della gomma. Infine, le caratteristiche meccaniche di un polimero sono influenzate anche dalla **configurazione**. Quando, durante la reazione di polimerizzazione, si formano carboni asimmetrici, questi in generale assumono configurazioni casuali e così si formano **polimeri atattici**, cioè privi di tassi o regolarità sterica.

Il primo ad ottenere un **polimero isotattico** (stereoregolare) è stato Giulio Natta che, nel 1954, ha sintetizzato il polipropilene isotattico (cioè con tutti i centri chirali della stessa configurazione) con una reazione di poliaddizione anionica coordinata usando un catalizzatore innovativo detto di Ziegler-Natta.



polipropilene isotattico

Il polipropilene **sindiotattico**, cioè con i centri chirali alternati in modo regolare R-S-R-S-R-S si ottiene conducendo la reazione a temperatura molto bassa. Le ottime proprietà meccaniche del polipropilene isotattico nascono dal fatto che le sue catene tendono a disporsi ad elica e si possono impaccare strettamente solo se la struttura delle eliche è regolare. Questo accade anche con le proteine (che sono formate da L-amminoacidi): la presenza anche di un solo amminoacido R interrompe la regolarità dell'alfa-elica. Questo fatto può essere compreso anche immaginando di costruire una scala a chiocciola (elica) che scende girando sempre verso sinistra. Se ad un certo punto inserissimo per errore un tratto di scala che gira verso destra questo farebbe deviare la scala fuori asse.

## Proprietà dei polimeri

Sono molte le proprietà che caratterizzano un polimero ed è importante non solo conoscerne il significato, ma anche capire quali caratteristiche strutturali le determinano.

I **polimeri termoplastici** sono quelli che possono essere ripetutamente fusi per riscaldamento e rimodellati usando opportuni stampi. I polimeri termoplastici hanno una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) alla quale passano da uno stato solido rigido ad uno stato gommoso rammollito. Per ulteriore riscaldamento manifestano un'altra transizione dallo stato gommoso a quello liquido con una temperatura di fusione ( $T_m$ ) che è netta per i polimeri cristallini, ma che diventa un intervallo di temperature per i polimeri con qualche grado di cristallinità, e infine non è più identificabile con i polimeri amorfi nei quali la fusione avviene senza discontinuità.

Alla temperatura  $T_g$  le catene nelle zone amorphe del polimero acquistano mobilità e possono allungarsi e srotolarsi, alla temperatura  $T_m$  anche le catene nelle zone cristalline iniziano a scorrere una sull'altra e possono separarsi.

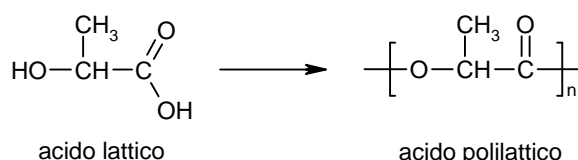
La temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  di un materiale è importante perchè determina entro quali valori di temperatura un oggetto può essere usato senza deformarsi. Le provette di plastica, per esempio, devono resistere alla temperatura di sterilizzazione o una bacinella per la casa deve poter essere usata anche con acqua calda.

I **polimeri termoindurenti** sono quelli che possono essere fusi e messi in forma in uno stampo una volta sola perchè durante questa operazione si sviluppano reazioni chimiche di reticolazione che induriscono la resina in modo definitivo e ne impediscono la rifusione. L'esempio più noto di questa categoria di polimeri è la bakelite o resina fenolo formaldeide che viene prodotta inizialmente con catene di lunghezza modesta e si presenta come un liquido viscoso o come una polvere e può essere introdotta in stampi. Quando questi sono scaldati si produce la reazione di reticolazione che fornisce un oggetto solido e rigido che non può più essere fuso per riscaldamento. Un altro esempio è la gomma stirene butadiene SBR vulcanizzata che si usa nella fabbricazione degli pneumatici nella quale si realizzano, per riscaldamento nello stampo, legami di reticolazione con piccole catene di atomi di zolfo che rendono la gomma finale più resistente chimicamente, fisicamente e con migliori caratteristiche elastiche, ma la rendono anche impossibile da fondere ancora per creare nuovi pneumatici.

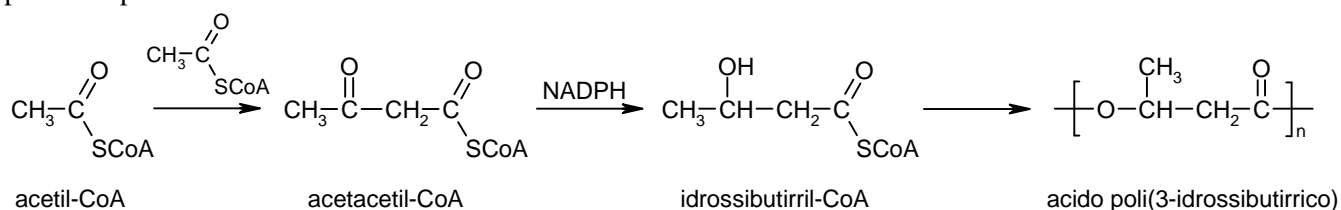
Sono polimeri termoindurenti anche le resine epossidiche che induriscono a freddo per aggiunta di un agente di reticolazione e che poi sono resistenti al calore e non possono essere fuse.

Gli **elastomeri**, come la gomma naturale o la gomma stirene butadiene, sono costituiti da polimeri che quando si trovano sopra  $T_g$  possono essere deformati per trazione o compressione, ma poi tornano ad assumere la forma originale. Questo comportamento deriva dal fatto che le loro catene sono avvolte come molle e quando si applica una forza moderata di trazione si possono allungare, ma alcuni punti della catena rimangono aderenti e consentono al materiale di tornare alla sua forma originale. Le caratteristiche elastiche possono essere migliorate creando chimicamente dei punti di aggancio tra le catene che consentono al materiale di sopportare deformazioni maggiori senza snervarsi. Questa operazione rende però il materiale termoindurente. Se gli agganci tra le catene di elastomero sono di tipo fisico, invece che chimico, allora si possono avere elastomeri termoplastici come la gomma a blocchi SBS stirene-butadiene-stirene nella quale gli agganci tra le catene non sono covalenti ma sono realizzati da legami di Van der Waals tra gli anelli benzenici dello stirene.

I **polimeri biodegradabili** sono una categoria di polimeri che sta diventando sempre più importante dato che il nostro mondo è invaso da materie plastiche abbandonate nell'ambiente che stanno mettendo a rischio gli ecosistemi. I polimeri biodegradabili sono quelli che possono essere degradati dai batteri in un tempo ragionevole. Il più noto è l'acido polilattico un poliesteri dell'acido lattico che viene usato per le buste biodegradabili dei supermercati che hanno sostituito le vecchie buste di polietilene, una plastica non biodegradabile.



Si stanno studiando anche biopolimeri che oltre ad essere biodegradabili siano anche sintetizzati dai batteri. Il più promettente è l'acido poli-idrossibutirrico, che viene sintetizzato dai batteri stessi che lo usano come deposito di energia. La sintesi parte dall'acido acetico che, in pochi passaggi, viene trasformato in acido 3-idrossibutirrico che poi viene polimerizzato:



Gli stessi batteri possiedono anche un enzima in grado di depolimerizzare questa bioplastica che quindi non si accumula nell'ambiente.

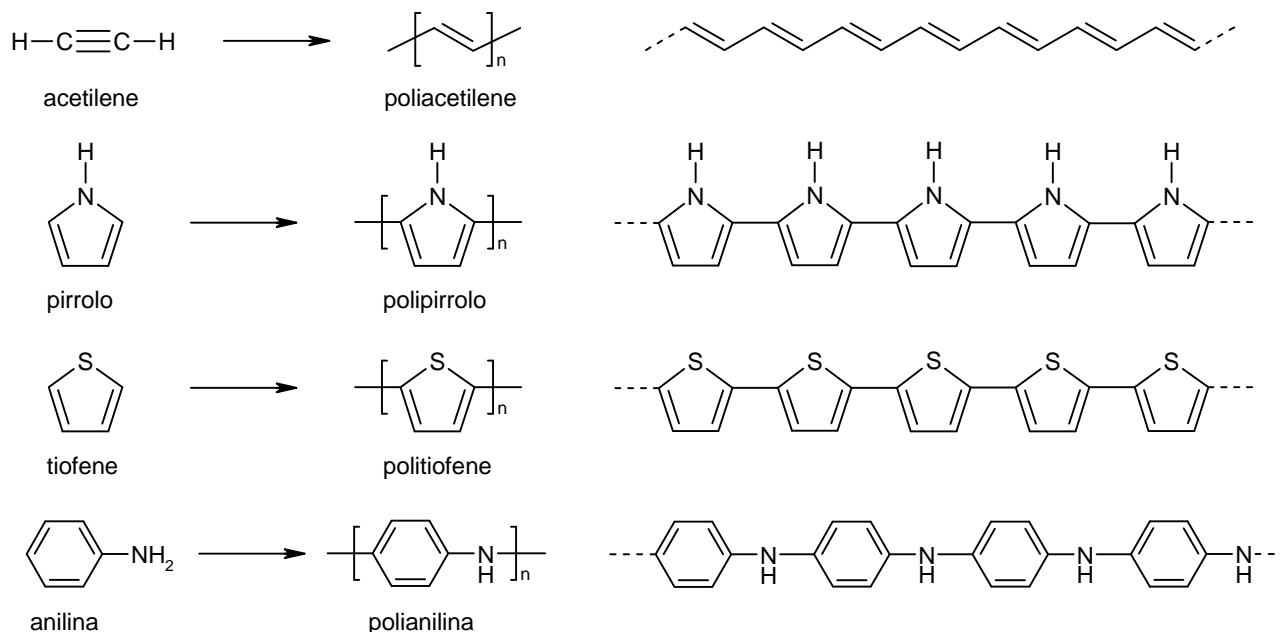
I materiali plastici sono in generale buoni **isolanti elettrici**, ma per trovare applicazione come isolanti per fili e prese elettriche devono anche essere resistenti agli urti, al calore e non si devono alterare nel tempo.

Alcune materie plastiche sono anche ottimi **isolanti termici** come il polistirene espanso o il poliuretano espanso.

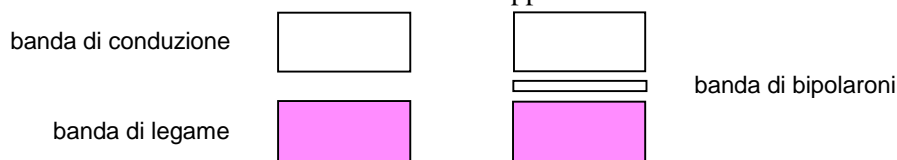
L'inclusione di minuscole bolle di gas gli conferiscono una maggiore capacità isolante e una maggior leggerezza.

Alcuni polimeri possono essere **conduttori elettrici** in modo simile alla grafite nella quale gli elettroni si possono muovere lungo i piani del materiale sfruttando i doppi legami coniugati degli anelli aromatici.

Il più semplice dei polimeri conduttori è il poliacetilene formato da catene lineari con doppi legami coniugati cioè intervallati da legami singoli. Altri polimeri conduttori sono il polipirrolo, il politiofene e la polianilina



In realtà questi polimeri sono dei semiconduttori perchè hanno un piccolo gap tra la banda di orbitali pigreco di legame e quella di antilegame (di conduzione). La loro conducibilità elettrica, però, aumenta molto se vengono ossidati perchè così si formano bipolaroni, lacune elettroniche (cariche positive isolate) che formano una banda di orbitali pigreco vuoti tra le bande di legame e di conduzione. Le cariche positive nel polimero conduttore ossidato devono essere compensate da altrettanti anioni che restano intrappolati tra le catene.



Alcuni polimeri possono essere **conduttori ionici** nel senso che consentono il passaggio di ioni al loro interno. Un esempio è il poli(etilene ossido) PEO che si ottiene dalla polimerizzazione dell'ossido di etilene (eossido).



La catena del PEO si avvolge a spirale e così crea un canale con gli atomi di ossigeno affacciati all'interno che ha le dimensioni esatte per il trasporto di ioni come  $\text{Li}^+$ . Se nel polimero viene sciolto un sale di litio con un anione di grandi dimensioni (come  $\text{LiClO}_4$ ), i grandi anioni restano intrappolati tra le maglie del polimero e solo i cationi di  $\text{Li}^+$  sono mobili. La conducibilità ionica si realizza solo al di sopra della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  ( $-60^\circ\text{C}$ ) perchè è necessario che la componente amorfa del polimero sia mobile per consentire agli ioni di passare da una catena alla successiva. Il PEO è usato nella batterie ai litio polimeri.

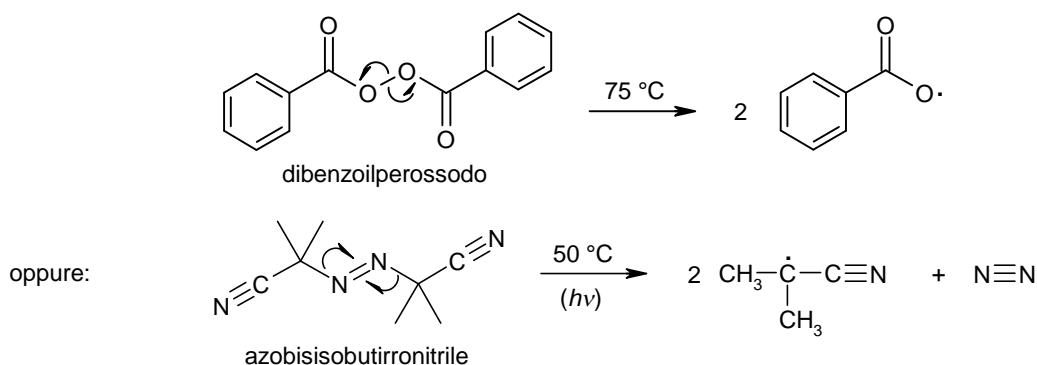
Infine, i polimeri **conduttori ionici polielettroliti** non hanno un sale sciolto al loro interno, ma hanno cariche ioniche legate chimicamente alla catena del polimero. Il nafion è il più importante e più usato polielettrolita. Si tratta di Teflon modificato, cioè politetrafluoroetilene nel quale sono state introdotte ramificazioni che terminano con un gruppo solfonico (acido forte). Nel polimero si formano così delle bolle di acqua attorno ai gruppi solfonici e gli ioni  $\text{H}^+$  possono muoversi tra queste. Il nafion è usato per le membrane polimeriche permeabili agli  $\text{H}^+$  nelle celle a combustibile o nelle celle cloro soda per la produzione di  $\text{Cl}_2$  e  $\text{NaOH}$  perchè è permeabile agli ioni  $\text{Na}^+$ .

## Poliaddizione radicalica

Le reazioni di poliaddizione sono reazioni a catena di alcheni o dieni che possono essere iniziate da radicali, cationi o anioni. Le poliaddizioni radicaliche; rispetto a quelle anioniche, formano polimeri meno densi, più morbidi ed elastici perchè hanno catene di lunghezza molto variabile e ramificate. I tre polimeri principali che si ottengono per questa via sono il polietilene a bassa densità LDPE, il poli(vinil cloruro) PVC e il polistirene PS. La sintesi del polietilene richiede pressioni molto elevate (1700 atm) perchè il radicale non è stabilizzato da sostituenti. Vediamo ora le fasi di inizio, propagazione e terminazione nella sintesi del **polietilene**.

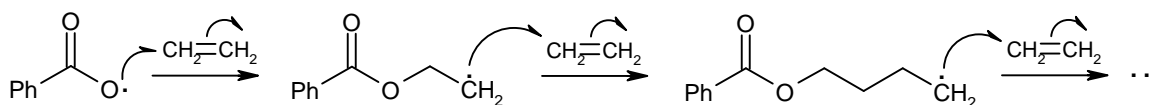
### Inizio:

Nello stadio di inizio un perossido (od un azocomposto) viene degradato per formare due radicali.



### Propagazione:

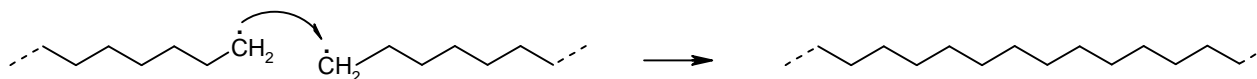
Nelle reazioni di propagazione il radicale viene consumato e rigenerato ogni volta.



Ci sono tre modi con cui può terminare una reazione radicalica a catena: per accoppiamento di radicali, per disproporzionamento o per trasferimento di catena.

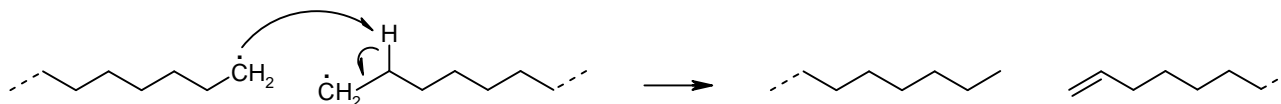
### Terminazione per accoppiamento di radicali:

due catene in crescita si accoppiano tra loro formando una catena stabile di lunghezza doppia



### Terminazione per disproporzionamento:

una catena si riduce ad alcano, l'altra si ossida ad alchene attraverso un'estrazione di idrogeno



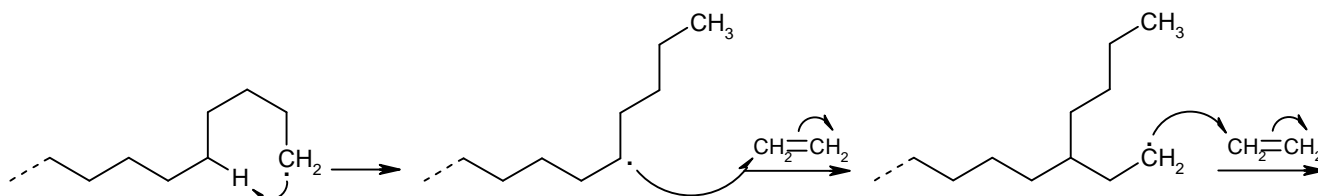
### Terminazione per trasferimento di catena:

questa terminazione ferma la reazione a catena in un punto, ma la fa proseguire in un altro punto. Il trasferimento avviene per estrazione di idrogeno dal solvente, dal monomero, dal polimero o da un regolatore del peso molecolare, come il dodecilmercaptano, che può essere aggiunto intenzionalmente per controllare la lunghezza del polimero e quindi le sue caratteristiche meccaniche.

### Trasferimento di catena al polimero:

Il più frequente è il trasferimento di catena intramolecolare cioè sulla stessa catena e forma una tipica ramificazione di quattro carboni perchè si realizza con uno stato di transizione a sei atomi come mostrato qui sotto. Un polimero che possiede ramificazioni ricorrenti di quattro carboni non può impaccarsi in modo soddisfacente.

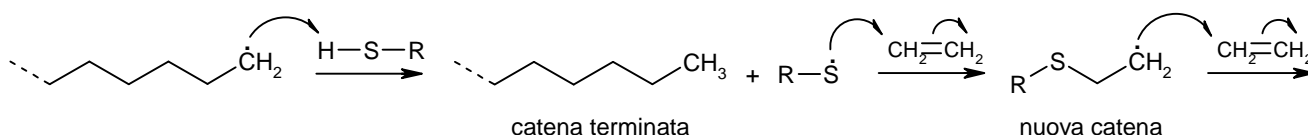




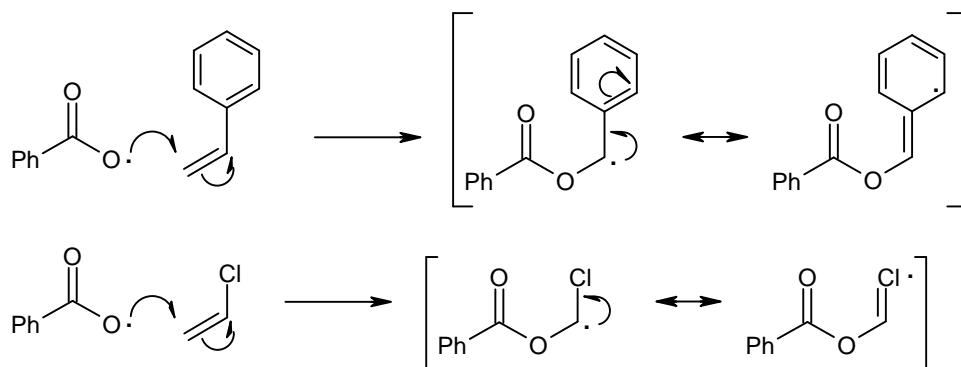
Se il trasferimento di catena al polimero è intermolecolare, viene strappato un idrogeno da un punto qualsiasi della catena di un altro polimero che quindi riprende ad allungarsi formando una ramificazione molto lunga. Questo fa aumentare non solo le ramificazioni, ma anche la diversità di lunghezza tra le catene.

### Trasferimento di catena al regolatore del peso molecolare:

la quantità di regolatore aggiunto determina la lunghezza media delle catene di polimero perchè determina la probabilità della terminazione.

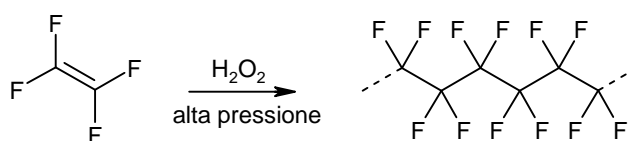


Le poliaddizioni radicaliche del cloruro di vinile e dello stirene, invece, sono molto più facili perchè i loro radicali sono stabilizzati per risonanza.



In entrambi i casi, però, si ottengono polimeri non cristallini di modesta qualità a causa delle ramificazioni, della lunghezza non omogenea delle catene e della loro struttura atattica cioè con una stereochimica casuale che pone i sostituenti (Ph e Cl) da un lato o dall'altro della catena in modo imprevedibile e questo non consente un avvolgimento ordinato del polimero.

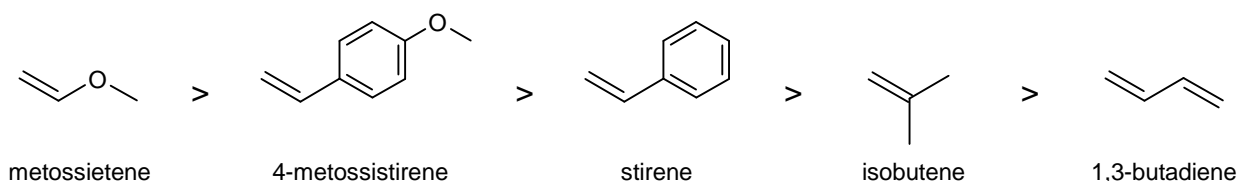
Anche il Teflon poli(tetrafluoroetilene) viene sintetizzato per via radicalica, la reazione si fa in soluzione perchè il polimero finale è del tutto insolubile e precipita. L'iniziatore può essere un perossido come  $H_2O_2$ .



Il Teflon è un polimero inerte chimicamente, resistente al calore fino a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , insolubile, antiaderente, scivoloso che trova applicazione in meccanica, elettronica e anche in cucina (padelle antiaderenti).

## Poliaddizione cationica

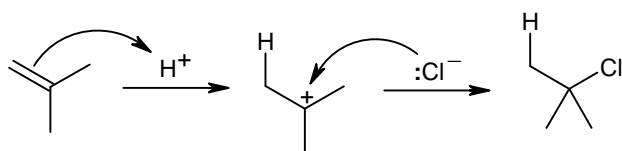
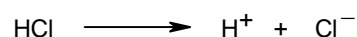
Le poliaddizioni cationiche hanno un carbocatione in testa alla catena in accrescimento e quindi funzionano bene solo con monomeri che, sul doppio legame, hanno sostituenti elettron donatori che sono in grado di stabilizzare il carbocatione per risonanza o per effetto induttivo. I tipici monomeri che danno poliaddizione cationica, quindi, sono gli eteri vinilici o gli alcheni terziari, allilici, benzilici come quelli mostrati qui sotto in ordine di reattività.



Mentre nelle poliaddizioni radicaliche il terminale della catena in crescita è semplicemente un radicale, nelle poliaddizioni ioniche vi è sia uno ione che il suo controione quindi una coppia ionica.

Dato che il carbocatione formato si trova vicino al controione negativo, è indispensabile che questo non sia nucleofilo e non reagisca col catione, altrimenti la reazione terminerebbe dopo un solo passaggio.

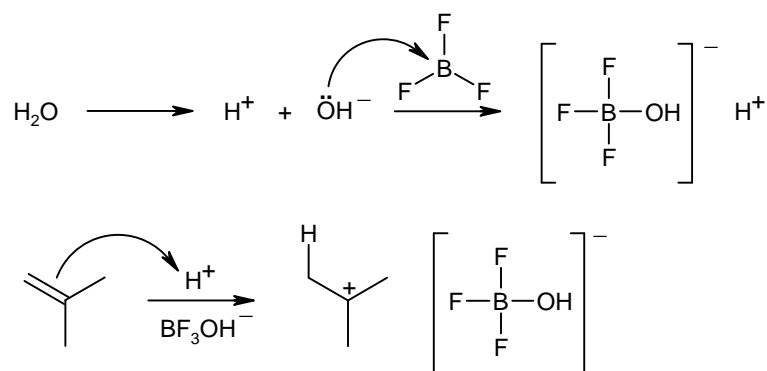
Ricordiamo, infatti, che le classiche reazioni di addizione elettrofila agli alcheni si fanno spesso in condizioni acide (che producono un carbocatione come intermedio) perchè danno solo il prodotto di monoaddizione senza il rischio di innescare reazioni a catena. Un acido protico come HCl non produce una poliaddizione cationica reagendo con un alchene, ma forma un alogenuro alchilico perchè  $\text{Cl}^-$  è troppo nucleofilo e attacca il carbocatione intermedio.



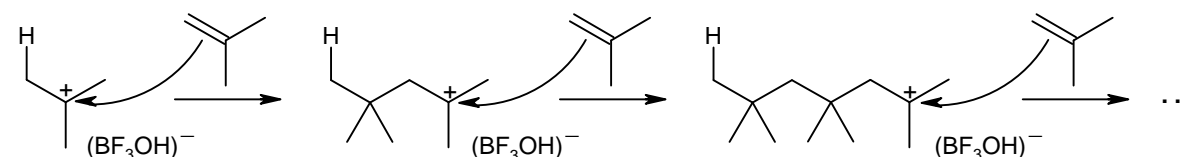
Anche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$  non sono adatti come iniziatori di una poliaddizione cationica nonostante i loro anioni siano di grandi dimensioni e quindi siano pochissimo nucleofili. L'iniziatore ideale è un acido protico che liberi  $\text{H}^+$  senza produrre un controione negativo nucleofilo. Questo si realizza utilizzando un acido protico in combinazione con un acido di Lewis che sequestri l'anione dell'acido. Come iniziatore si usa, quindi, una miscela di un acido di Lewis come  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  o  $\text{BF}_3$  in presenza di una minima quantità (circa 1%) di un acido protico come acido acetico, fenolo o  $\text{H}_2\text{O}$ .

Qui sotto sono mostrate le fasi di inizio, propagazione e terminazione nella sintesi del **poliisobutene**.

### Inizio:

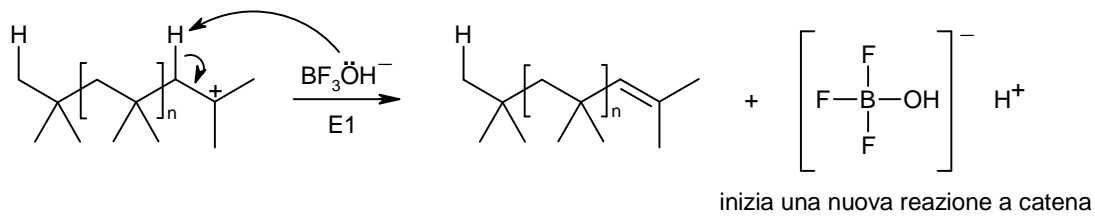


### Propagazione:

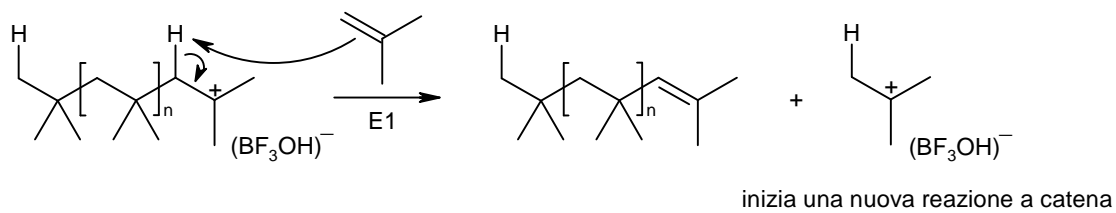


Ci sono tre modi con cui può avvenire la terminazione di catena: per trasferimento di un protone al controione (E1), per trasferimento di un protone al monomero (E1), per reazione con l'anione (SN1). Nei primi due casi la reazione continua iniziando una nuova catena, nel terzo caso si è consumata una molecola di iniziatore ( $H_2O$ ).

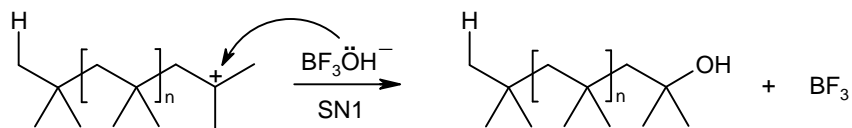
**Terminazione per trasferimento di  $H^+$  al controione (E1):**



**Terminazione per trasferimento di  $H^+$  al monomero (E1):**

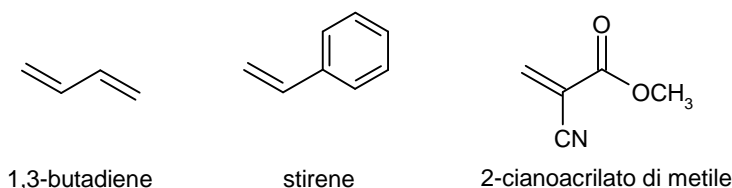


**Terminazione per reazione con l'anione (SN1):**



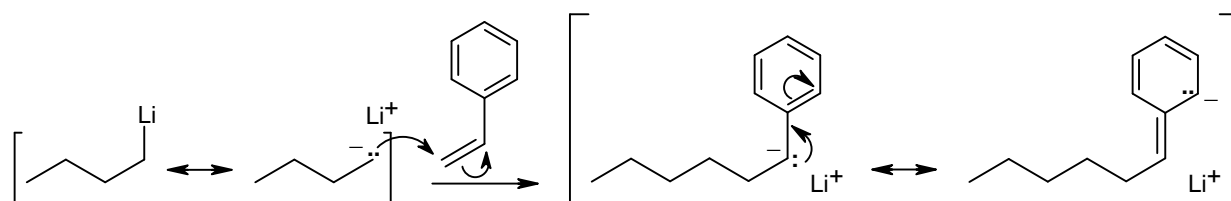
## Poliaddizione anionica

Le poliaddizioni anioniche hanno un carbanione in testa alla catena in accrescimento e quindi funzionano bene con monomeri che, sul doppio legame, hanno sostituenti che sono in grado di stabilizzare il carbanione per risonanza o per effetto induttivo. I tipici monomeri che danno poliaddizione anionica, quindi, sono gli alcheni allilici, benzilici o con sostituenti elettronegativi.

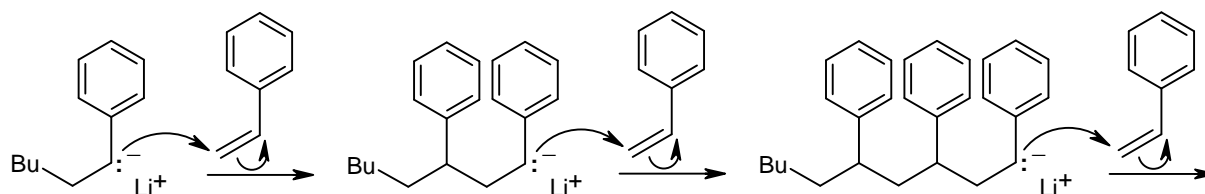


Gli iniziatori possono essere metalli alcalini (Na), reattivi organometallici (BuLi, BuMgBr, AlEt<sub>3</sub>), o sodioamide. Uno dei più usati è butillitio perchè ha un forte carattere carbanionico che può trasferire completamente alle catene in crescita. Qui sotto è mostrata la poliaddizione anionica del **polistirene**. Per semplicità il butillitio e gli altri anioni vengono rappresentati in forma ionica anche se il legame col litio è solo parzialmente ionico. L'attacco nucleofilo avviene sul carbonio primario dello stirene dove emerge una parziale carica positiva per risonanza con l'anello e dove c'è meno ingombro sterico. L'intermedio è un carbanione benzilico stabilizzato per risonanza.

### Inizio



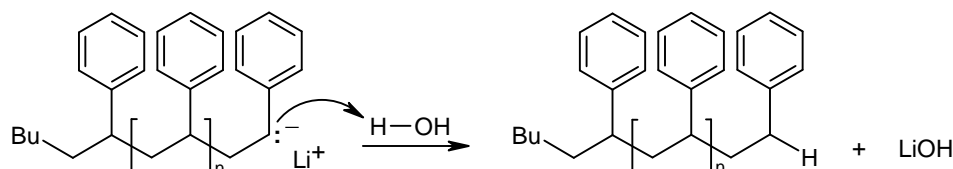
### Propagazione



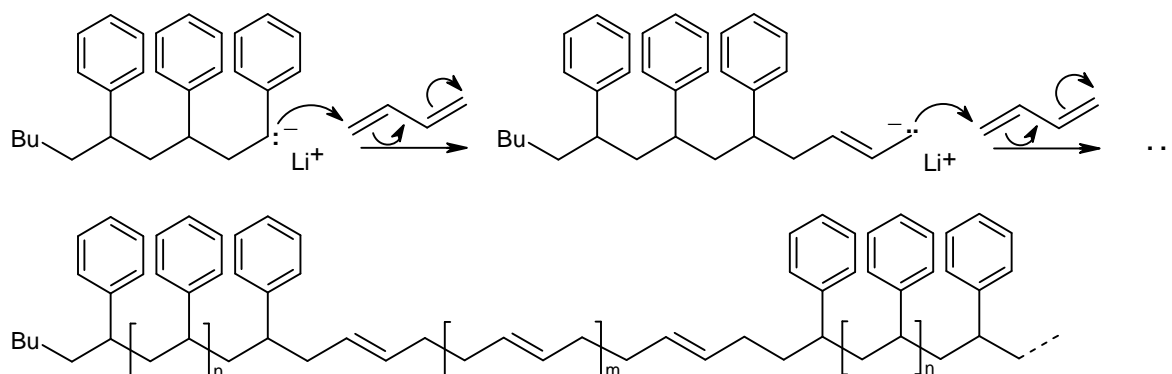
Le catene polimeriche ottenute sono lineari e hanno tutte circa della stessa lunghezza. Questo significa che, all'inizio della reazione, ogni molecola di butillitio si lega ad una molecola di stirene creando altrettante catene in accrescimento che si allungano tutte con la stessa velocità fino a quando tutto lo stirene si è consumato. Il polimero ottenuto si dice così **monodisperso** e le sue proprietà meccaniche sono migliori.

### Terminazione

La terminazione può avvenire per protonazione del carbanione, però non vi sono protoni acidi nell'ambiente di reazione perchè il butillitio li avrebbe distrutti all'inizio della reazione, quindi, se si vuole che la reazione termini, si deve aggiungere deliberatamente un acido debole, per esempio acqua.



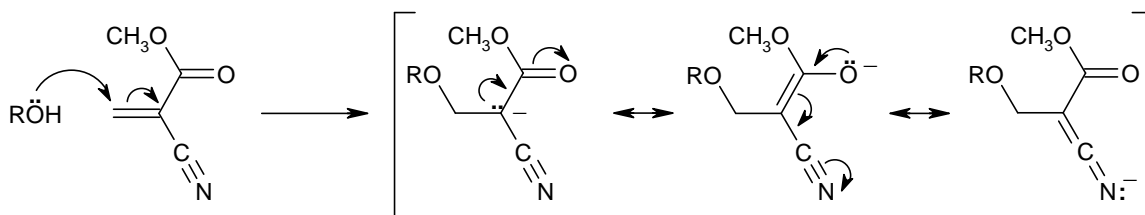
Se non si aggiunge acqua, dato che non ci sono altri meccanismi di terminazione, la reazione si arresta solo quando si esaurisce il monomero. Se si aggiunge altro monomero, la reazione riprende perchè i terminali anionici sono rimasti intatti. Si parla così di **polimero vivente**. Questa proprietà consente di costruire un polimero a blocchi, cioè di aggiungere un monomero diverso quando il primo si è esaurito, come accade nella sintesi del polimero SBS stirene butadiene stirene, un elastomero termoplastico usato ad esempio per il fondo delle piste di atletica leggera.



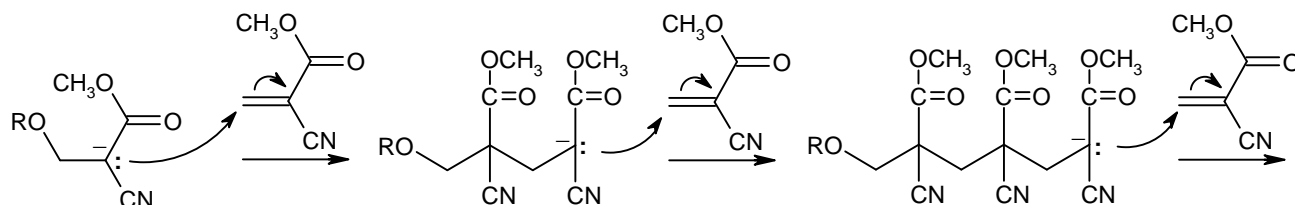
Infine citiamo il **poli(metil 2-cianoacrilato)** che è conosciuto come colla cianoacrilica o supercolla.

Il monomero 2-cianoacrilato di metile è molto reattivo e polimerizza facilmente con poliaddizione anionica perchè sul carbonio primario vinilico emerge una parziale carica positiva facilmente attaccabile dai nucleofili, inoltre la carica negativa che si forma dopo l'attacco è stabilizzata dai due sostituenti sia per risonanza che per effetto induttivo. Sono sufficienti tracce di umidità nell'aria per innescare la reazione a catena, ma l'acqua può anche terminarla. Il potente effetto collante deriva dal fatto che la reazione può partire da qualsiasi nucleofilo, come i gruppi alcolici o amminici presenti in abbondanza sulle proteine della pelle o sulla cellulosa del legno e della carta. Le catene polimeriche sono quindi legate covalentemente al materiale che devono incollare.

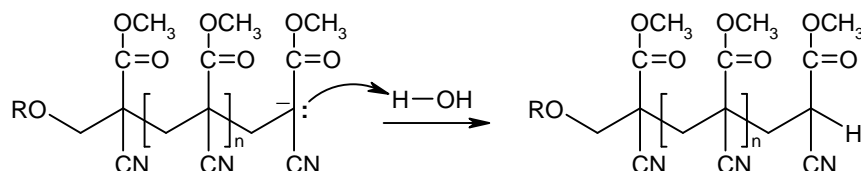
### Inizio



### Propagazione



### Terminazione



## Poliaddizione anionica coordinata

La storia della chimica delle materie plastiche ha avuto una svolta a metà del secolo scorso in seguito alla collaborazione tra Karl Ziegler e Giulio Natta. Nel 1953 Karl Ziegler ha sintetizzato il polietilene a catena lineare ad alta densità con una poliaddizione anionica usando come catalizzatore una miscela di  $\text{TiCl}_4$  (liquido) e  $\text{AlEt}_3$ .

Nel 1954 Giulio Natta è riuscito ad ottenere il polipropilene isotattico con rese del 90% usando un catalizzatore simile a quello di Ziegler costituito da  $\text{TiCl}_3$  (solido cristallino) e  $\text{AlEt}_3$ . Questa è stata la prima reazione di poliaddizione anionica coordinata. Il polipropilene isotattico si è rivelato un polimero leggero, robusto, lucente, resistente al calore ben diverso dal polipropilene atattico che si era ottenuto fino a quel momento, una plastica molle e dalle caratteristiche meccaniche scadenti. Il nome isotattico è stato proposto dalla moglie di Natta e deriva da due parole greche che significano “con la stessa struttura”.

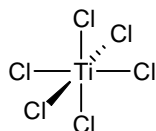
Per questa scoperta, nel 1963, Ziegler e Natta sono stati insigniti del premio Nobel per la chimica.

La poliaddizione anionica coordinata è una variante della poliaddizione anionica convenzionale nella quale il carbanione in testa alla catena in accrescimento non attacca in modo diretto il monomero. Il controione (in questo caso  $\text{TiCl}_3$ ) ha un ruolo chiave nella reazione perchè coordina attorno a sé sia il carbanione che il monomero.

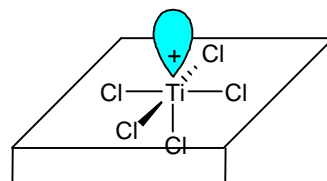
L'attacco del carbanione al monomero non avviene quindi in modo casuale, ma solo dopo che il monomero si è legato al controione. Se il controione obbliga il monomero a legarsi con un'orientazione preferenziale, tutti gli attacchi avvengono con questa orientazione e si ottengono polimeri stereoregolari.

### Struttura del complesso catalitico

Il catalizzatore Ziegler-Natta è formato da  $\alpha\text{-TiCl}_3$  trattato con  $\text{AlEt}_3$ . Nella struttura cristallina esagonale compatta di  $\alpha\text{-TiCl}_3$ , il titanio è esacoordinato e si trova al centro di un ottaedro ai cui vertici sono disposti sei ioni  $\text{Cl}^-$ . Sulla superficie del cristallo gli atomi di titanio sono pentacoordinati data l'interruzione della struttura cristallina e quindi, dove manca uno ione  $\text{Cl}^-$ , hanno un orbitale  $d$  vuoto.

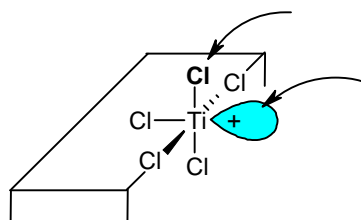


$\text{Ti}^{3+}$  esacoordinato

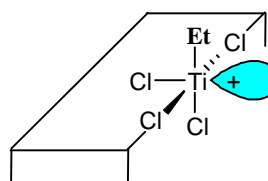


Titanio pentacoordinato

Studi al microscopio elettronico hanno rivelato che i centri catalitici sui quali avviene la crescita delle catene di polimero si trovano sui bordi del cristallo. Solo gli atomi di titanio sui bordi del cristallo possono disporre di due orbitali  $d$  per legare attorno a sé sia il monomero che il polimero in crescita. Quando un gruppo etilico di  $\text{AlEt}_3$  sostituisce uno ione  $\text{Cl}^-$  si forma il sito attivo capace di catalizzare la reazione. Infatti il titanio in questo sito attivo possiede un orbitale  $d$  libero per coordinare il monomero e un gruppo etile con carattere carbanionico che può reagire col monomero coordinato.



Titanio con due orbitali  $d$  disponibili

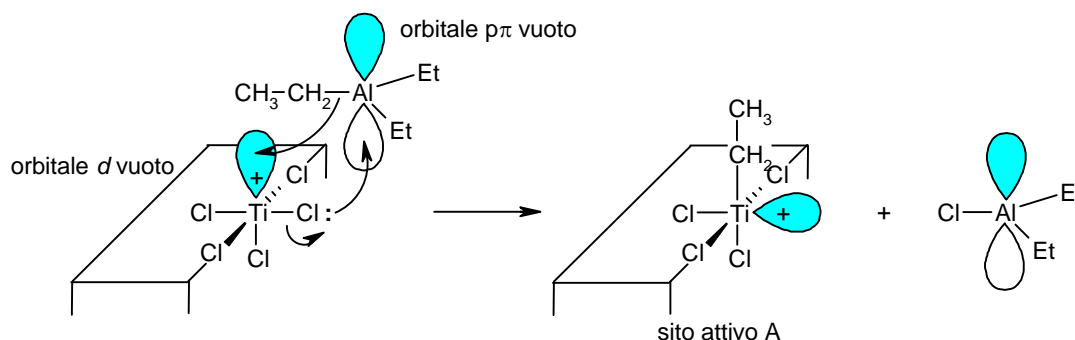


sito catalitico attivato

Esaminiamo ora inizio, propagazione e terminazione della sintesi del polipropilene.

### Inizio: formazione del complesso catalitico

L'iniziatore utilizzato è  $\text{AlEt}_3$  un composto organometallico molto reattivo che alchila il  $\text{TiCl}_3$  sul bordo dei cristalli creando i centri catalitici. Il meccanismo della reazione è concertato: il gruppo etilico, come carbanione, attacca l'orbitale  $d$  vuoto del titanio e contemporaneamente uno ione  $\text{Cl}^-$  si trasferisce sull'orbitale  $p\pi$  vuoto dell'alluminio. Chiameremo la struttura appena formata **sito attivo A**.

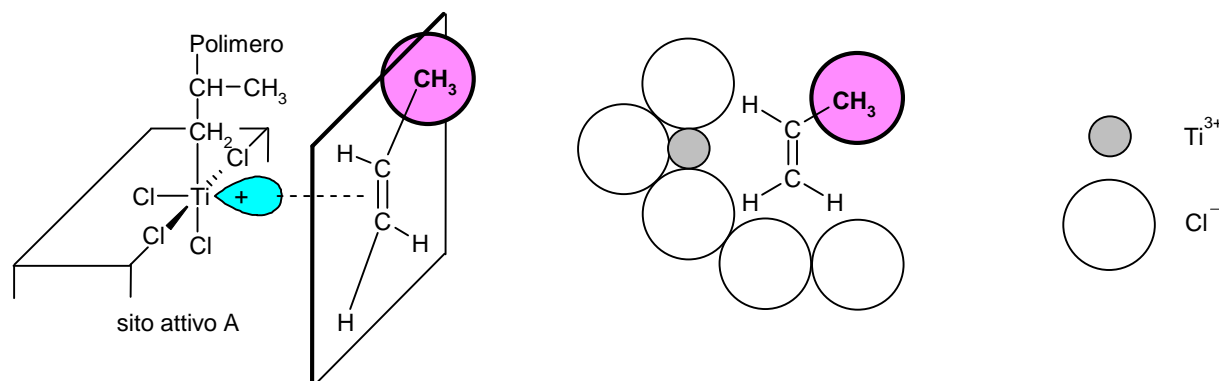


### Propagazione

La propagazione consiste in tre fasi distinte che avvengono nell'ordine:

- 1) adsorbimento del monomero sulla superficie del catalizzatore con formazione di un complesso  $\pi$
- 2) addizione del monomero
- 3) migrazione della catena formata verso la sua posizione originale con ripristino del sito vacante iniziale.

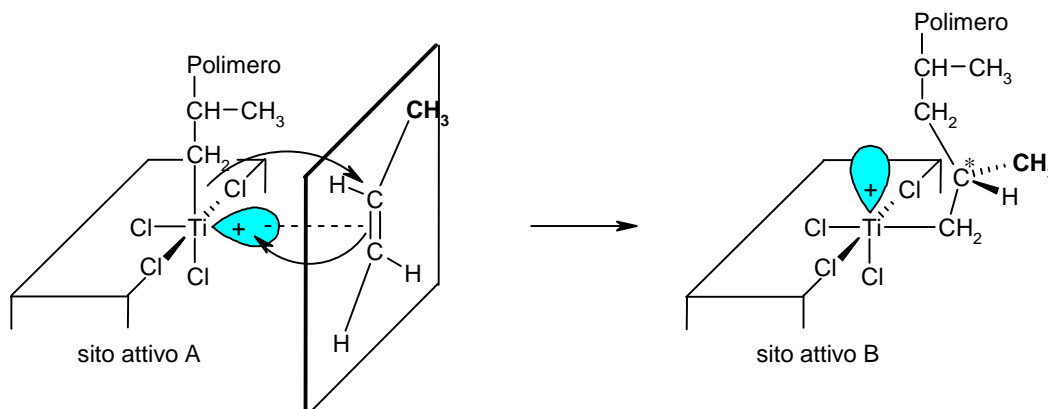
1) **Adsorbimento**. Prima della formazione del legame tra monomero e titanio, il monomero viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore formando un complesso  $\pi$  che spiega come il propilene si avvicini al metallo di transizione sempre con la **stessa orientazione** disponendo il gruppo più ingombrante, il metile, dalla parte dove c'è **minore ingombro sterico**.



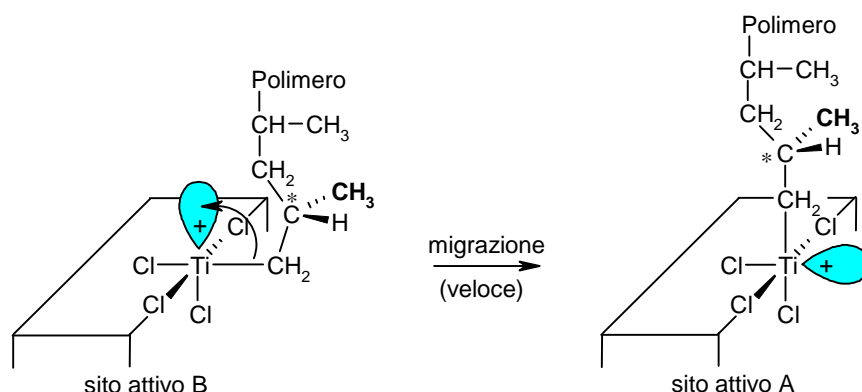
2) **Addizione** del monomero. Si realizza attraverso due passaggi che avvengono contemporaneamente.

L'anione del polimero in crescita si stacca dal controione  $\text{TiCl}_3$  e **attacca il carbonio più sostituito** del propene, mentre il carbonio terminale del propene, diventato **anione**, **si lega all'orbitale  $d$  vuoto del titanio**.

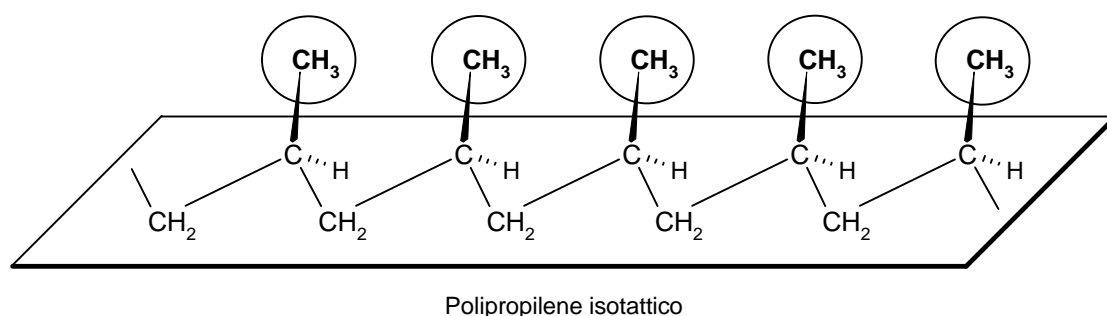
Dopo questo passaggio, l'orbitale vuoto non è più nello stesso punto, ora è vuoto l'orbitale che prima ospitava il polimero. Chiameremo questa nuova struttura **sito attivo B**. Notate che si è formato un nuovo centro stereogenico indicato con un asterisco.



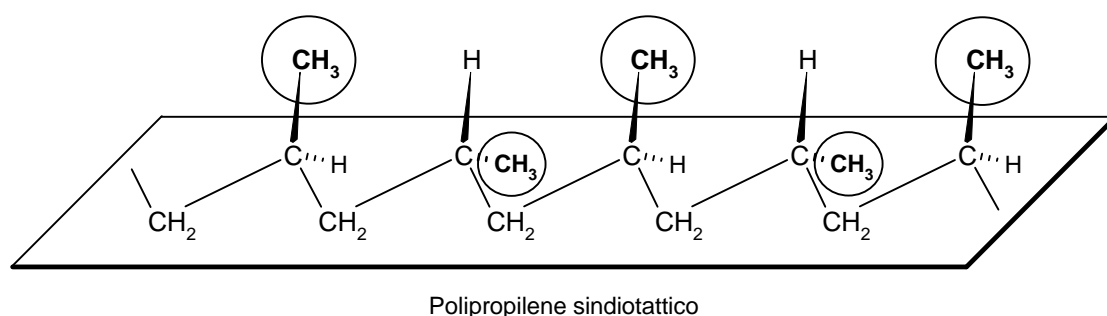
3) **Migrazione.** In questa fase, molto veloce, la catena del polimero migra verso la sua posizione originale, la meno ingombrata stericamente, rigenerando il **sito attivo A** che poi continua la catena di reazioni. In questo modo tutte le addizioni del monomero avvengono sempre su un sito catalitico di struttura costante A-A-A ecc.



Ogni addizione di monomero crea un **nuovo carbonio asimmetrico**, indicato con un asterisco, che può avere due diverse configurazioni R o S. Il polimero, in teoria, potrebbe attaccare l'alchene da un lato o dall'altro del piano molecolare. Dato, però, che il propene si lega al sito attivo sempre con la stessa orientazione a causa dell'ingombro sterico del metile, rivolge sempre la stessa faccia verso il polimero che lo attacca. Quindi i carboni asimmetrici del polimero si formano tutti con la stessa configurazione a patto però che anche la struttura del sito attivo resti sempre la stessa A-A-A-A-A, cioè che ad ogni passaggio avvenga sempre la migrazione del polimero verso la posizione meno ingombrata. In questo caso si forma **polipropilene isotattico** cioè con i carboni asimmetrici che hanno **tutti la stessa struttura** come nella figura seguente.



Se però la reazione viene condotta a temperatura molto bassa ( $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) si impedisce la migrazione che rigenera il sito attivo A, in questo modo la nuova addizione avviene su un sito attivo di struttura B. La struttura del catalizzatore cambia ad ogni addizione: A-B-A-B-A-B e così si ottiene **polipropilene sindiotattico** cioè che possiede carboni asimmetrici con **struttura alternata R-S-R-S-R-S** ecc. come nella figura seguente.



Le catene di polipropilene **isotattico**, a causa della loro forma regolare, producono delle lunghe catene polimeriche lineari **avvolte ad elica** in modo compatto che quindi sono in grado di impaccarsi molto strettamente e danno luogo a polimeri di **grande cristallinità** che presentano ottime caratteristiche meccaniche e di resistenza ai solventi. Molti polimeri naturali producono strutture avvolte ad elica grazie alla loro stereoregolarità. Tra questi ricordiamo le proteine che sono composte di L-amminoacidi o l'amilosio formato da D-glucosio unito con legami alfa-1,4, o infine il DNA composto da unità di D-deossiribosio legate da ponti fosfato.

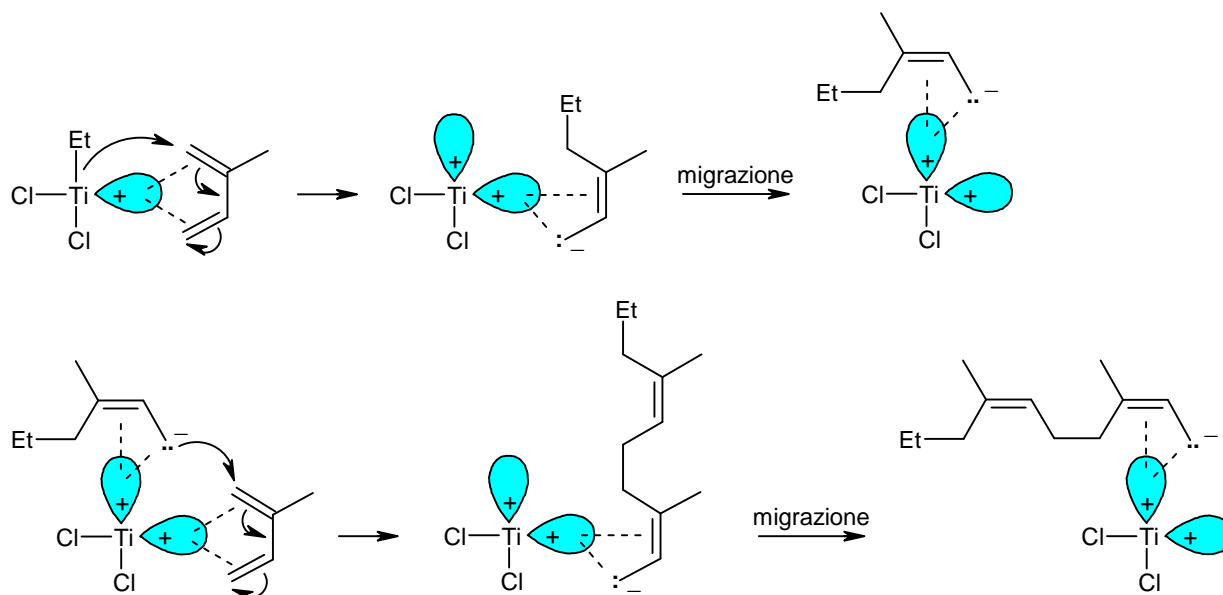


Un altro successo notevole della poliaddizione anionica coordinata con catalizzatori Ziegler-Natta è stata la riproduzione per sintesi della **gomma naturale**. Questa è un politerpene che si ottiene dall'albero del caucciù e si può immaginare come un polimero dell'isoprene (2-metil-1,3-butadiene).

La gomma naturale è polimerizzata con **attacco coniugato 1,4 testa-coda** e inoltre ha **tutti i doppi legami in forma cis (Z)**, questo la fa ripiegare a spirale come una molla e le conferisce il carattere di elastomero. La struttura della gomma naturale è mostrata qui sotto, i legami che uniscono le unità isopreniche sono tratteggiati.



La sfida, per la sintesi chimica, sta nel costringere l'isoprene ad assumere la conformazione sigma-cis piuttosto di quella sigma-trans più stabile e nel conservare la conformazione sigma-cis anche negli intermedi allilici. Il titanio svolge questo ruolo chiave perchè forma un complesso  $\pi$  con entrambi i doppi legami dell'isoprene e così lo costringe a piegarsi e ad assumere la forma sigma-cis. Per semplicità, nelle figure qui sotto, abbiamo mostrato solo i due legami Ti-Cl che si trovano nel piano e abbiamo trascurato gli altri due davanti e dietro il foglio.



## Polimeri reticolati

Talvolta i polimeri lineari non sono abbastanza resistenti per alcune applicazioni che richiedono una speciale robustezza, o una grande elasticità. In questi casi vengono creati dei legami incrociati tra le catene per ottenere polimeri reticolati più forti, ma che non sono più rimodellabili per fusione.

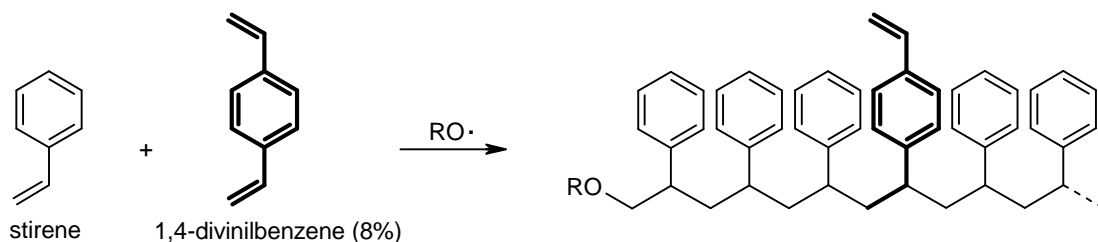
Qui esamineremo tre esempi di polimeri reticolati: la gomma vulcanizzata, il copolimero stirene-divinilbenzene e la melammina.

La gomma degli pneumatici è composta da una miscela di molti elastomeri tra i quali vi sono il poliisoprene e la gomma stirene butadiene SBR. Durante la fusione degli pneumatici la gomma deve subire un trattamento di reticolazione detto **vulcanizzazione**. La gomma non vulcanizzata non è abbastanza elastica e si deforma facilmente, a temperature inferiori ai 10 °C diventa vetrosa e fragile, mentre sopra i 65 °C rammollisce, infine non resiste ai solventi e all'ossidazione. La vulcanizzazione è una reazione radicalica a caldo in presenza di zolfo e di opportuni acceleranti, come i disolfuri, che crea legami covalenti di reticolazione tra le catene. Questi impediscono lo scorrimento reciproco delle catene quando la gomma è sottoposta a trazione e quindi ne migliorano l'elasticità e inoltre, dato che i punti più reattivi vengono eliminati, migliorano anche la resistenza chimica. La vulcanizzazione è un processo termoindurente irreversibile e quindi rende la gomma impossibile da fondere ancora.

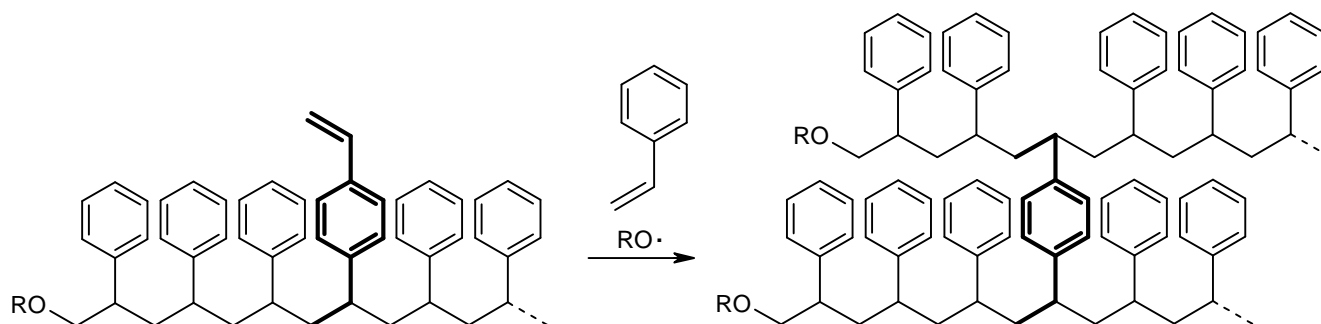
La vulcanizzazione inizia con la formazione di radicali allo zolfo per rottura omolitica del legame disolfuro dell'accelerante e continua con l'attacco di questi radicali agli anelli di atomi di zolfo  $\text{S}_8$ . La lunga catena radicalica di atomi di zolfo può ripiegarsi all'indietro e reagire con sè stessa. Questo porta alla formazione di nuovi radicali allo zolfo e di anelli  $\text{S}_5$ .



La reazione è condotta per via radicalica e produce inizialmente una catena di polistirene che ha incorporato qua e là una molecola di 1,4-divinilbenzene.



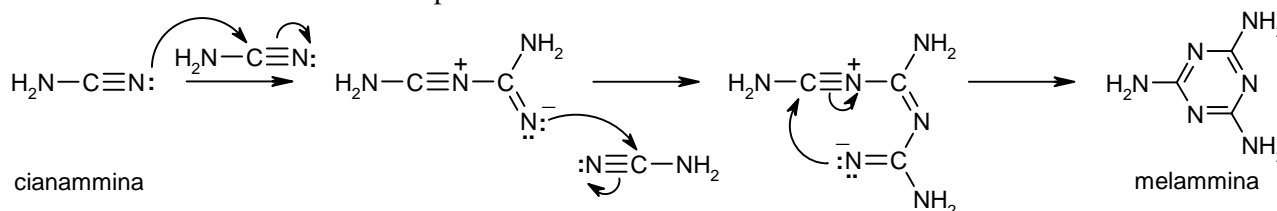
Il secondo gruppo vinilico del divinilbenzene può essere incorporato in una nuova catena e così si ottiene il polistirene reticolato.



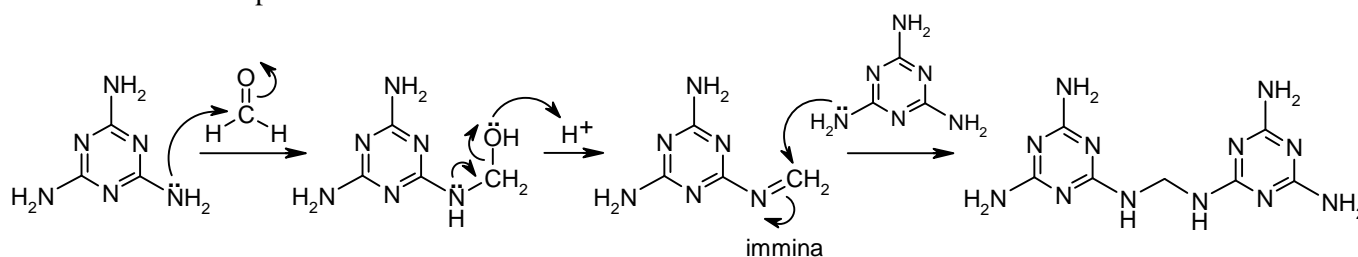
La **resina melamminica** è un altro esempio di polimero altamente reticolato che è usato per oggetti estremamente resistenti come i piatti di plastica infrangibili o per i rivestimenti di formica in cucina.

Il materiale di partenza è una molecola che contiene tre gruppi amminici, la melammina. Con due gruppi amminici può formare polimeri lineari, con il terzo può dar luogo a reticolazioni.

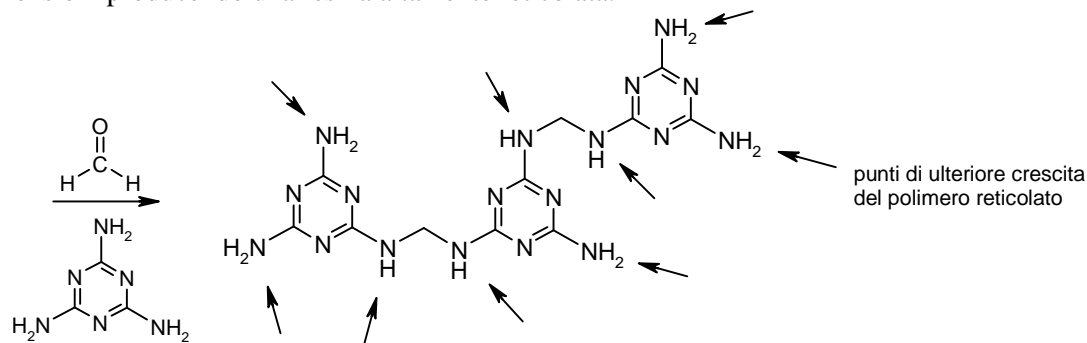
La sintesi della melammina avviene per trimerizzazione della cianammina.



Quando la melammina viene fatta reagire con formaldeide, inizialmente si forma un'immina con espulsione di una molecola d'acqua. Poi questa reagisce con il gruppo amminico di un'altra melammina e così le due melammine si trovano unite con un ponte metilenico.

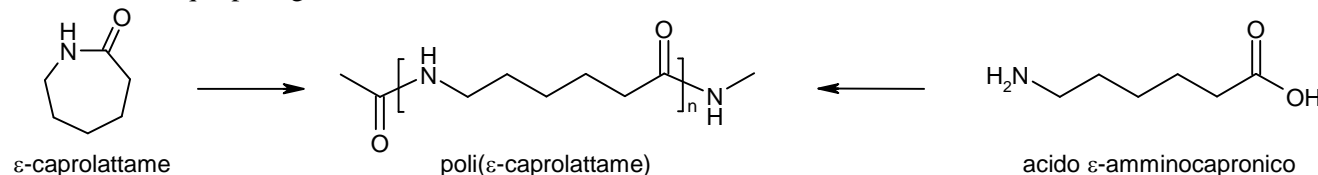


La reazione con altre molecole di formaldeide e melammina fa allungare la catena del polimero che però cresce nelle tre dimensioni producendo una resina altamente reticolata.

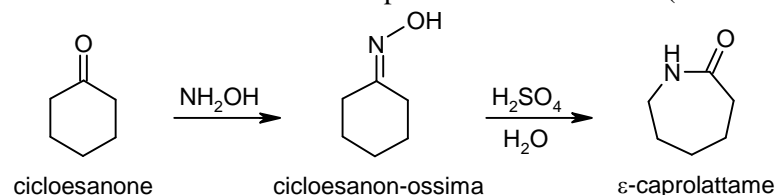


## Poliaddizione con apertura di anello

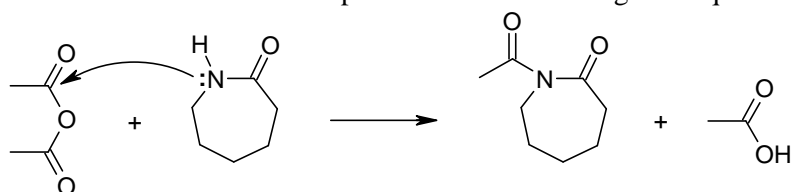
Sono polimerizzazioni che avvengono senza espulsione di piccole molecole (come le poliaddizioni), ma formano polimeri che si sarebbero potuti ottenere anche per policondensazione. Questo dipende dal fatto che le piccole molecole (come  $H_2O$ ,  $HCl$  o  $NH_3$ ) sono già state perse in precedenza nella chiusura dell'anello. Un esempio classico è la poliammide **nylon 6**, **poli( $\epsilon$ -caprolattame)** (lattame significa amide ciclica), che si sarebbe anche potuta ottenere per polimerizzazione dell'acido  $\epsilon$ -amminocapronico, un  $\epsilon$ -amminoacido, espellendo però una molecola di acqua per ogni condensazione.



L' $\epsilon$ -caprolattame si ottiene con le seguenti reazioni che partono da cicloesanonone. La disidratazione dell'ossima con acido solforico è nota come trasposizione di Beckmann (descritta nel capitolo sulle ammine).

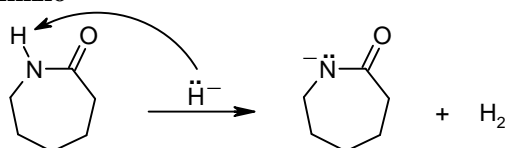


La polimerizzazione del  $\epsilon$ -caprolattame non è condotta in ambiente acido perchè l'ammina, che deve fare l'attacco, sarebbe protonata e non più nucleofila, nè in ambiente basico perchè l'anione dell'ammina è un cattivo gruppo uscente. La reazione si realizza con un tipo speciale di polimerizzazione anionica che però è preceduta dalla aggiunta di una piccola quantità di anidride acetica per creare un derivato acetilato più reattivo del  $\epsilon$ -caprolattame. Il numero di molecole di  $\epsilon$ -caprolattame acetilato è uguale a quello delle catene polimeriche che si formano.



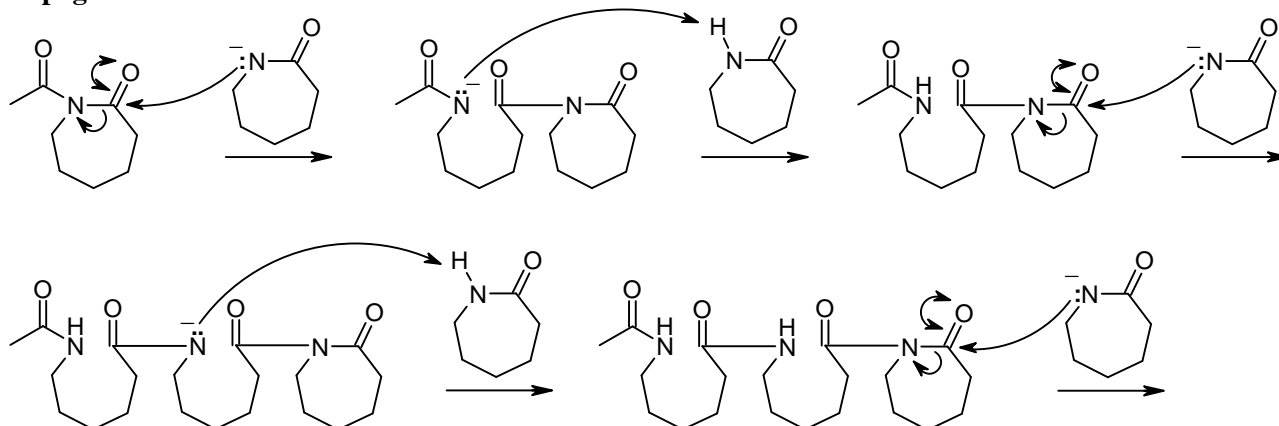
Dopo l'attivazione con anidride acetica, la polimerizzazione viene innescata dall'aggiunta di un idruro di un metallo alcalino come  $NaH$  che prima neutralizza l'acido acetico rimasto dalla prima reazione e poi deprotona alcune molecole di  $\epsilon$ -caprolattame.

### Inizio



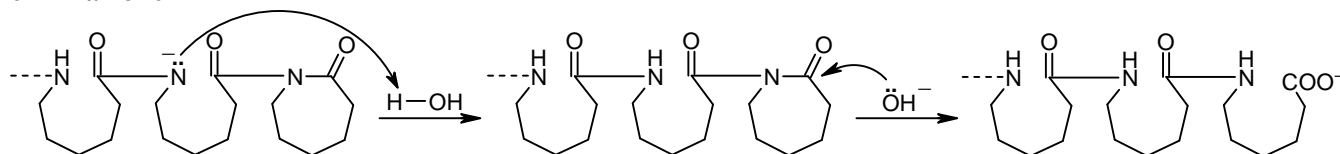
L' $\epsilon$ -caprolattame deprotonato attacca l' $\epsilon$ -caprolattame acetilato in una reazione di apertura di anello nella quale il gruppo uscente non è una ammina, ma un'amide, miglior gruppo uscente perchè è meno basica a causa della risonanza. La reazione di polimerizzazione è veloce e si completa in pochi minuti.

### Propagazione

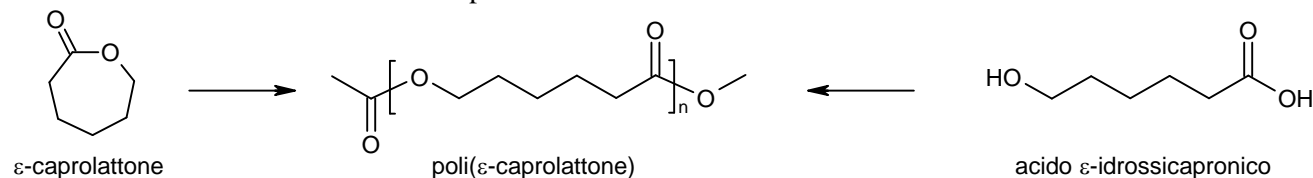


La reazione termina per aggiunta di acqua che neutralizza l'azoto basico e apre l'ultimo anello della catena.

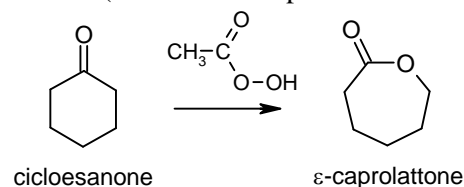
### Terminazione



Un'altra materia plastica ottenibile per poliaddizione con apertura di anello è il **poli(ε-caprolattone)** (lattone significa estere ciclico). Si tratta di un poliesteri che presenta proprietà interessanti. E' una plastica biodegradabile (anche se più lentamente dell'acido polilattico) per cui trova applicazioni biomediche per suture a lento riassorbimento, per fissare protesi, per la ricostruzione ossea (mescolato a calcio fosfato ceramico), o per il lento rilascio di farmaci nel corpo. Trova applicazioni anche in hobbistica perchè assomiglia al nylon, ma è facilmente modellabile a 60° C e aderisce ad altre plastiche.

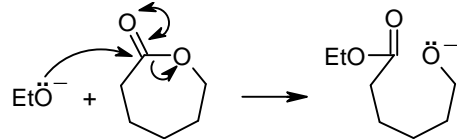


Il monomero ε-caprolattone si prepara con una ossidazione di Baeyer-Williger del cicloesanoone con acido perossiacetico (descritta nel capitolo su aldeidi e chetoni).

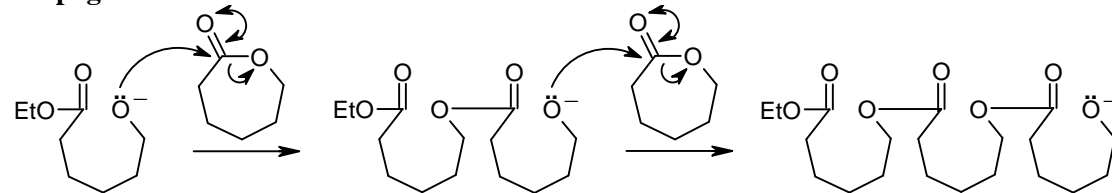


La polimerizzazione anionica è iniziata da un alcossido che apre l'anello del lattone liberando un nuovo alcossido.

### Inizio

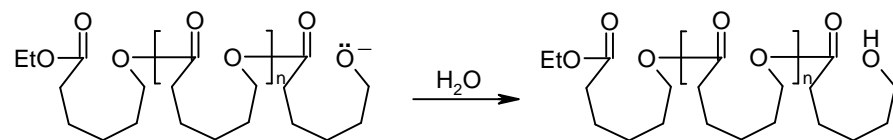


### Propagazione

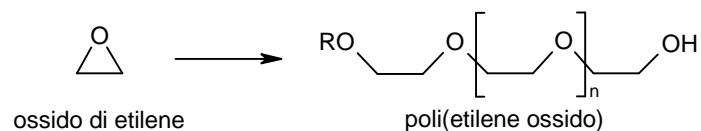


La reazione termina per aggiunta di acqua che neutralizza l'alcossido terminale della catena.

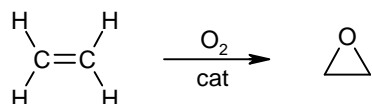
### Terminazione



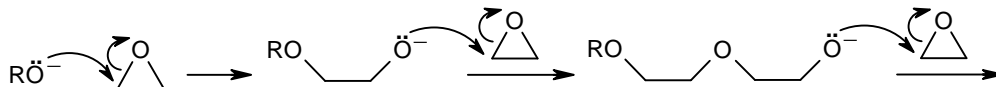
Per concludere citiamo un altro polimero che si ottiene per poliaddizione con apertura di anello, il **PEO** o **poli(etilene ossido)** un polimero che mostra interessanti proprietà come conduttore ionico e trova applicazioni nelle moderne batterie ai litiopolimeri. Il PEO è un polieteri ad alto peso molecolare (maggiore di 20.000 g/mol, 500 unità monomeriche, ma è comune da oltre 5000 unità).



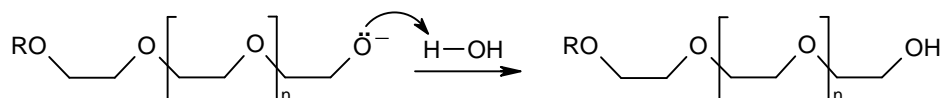
Il monomero di partenza è l'ossido di etilene, un ossido, che si ottiene dall'etilene per ossidazione con ossigeno e catalizzatore.



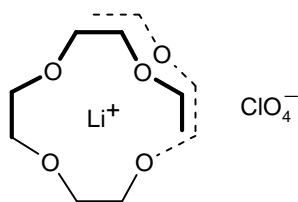
La reazione di polimerizzazione è anionica e può essere iniziata da alcossidi o da ammine.



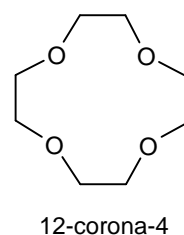
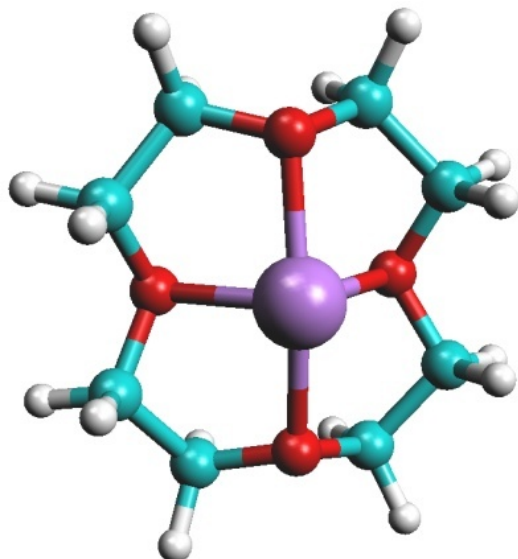
La terminazione è provocata dall'aggiunta di acqua.



Le lunghe catene di PEO hanno una struttura a spirale con gli atomi di ossigeno rivolti all'interno per creare un ambiente polare. Si forma così una specie di canale all'interno del quale possono scorrere ioni di opportune dimensioni. Se si mescola al polimero un sale come  $\text{LiClO}_4$ , gli anioni di grandi dimensioni  $\text{ClO}_4^-$  restano intrappolati fuori dai canali e garantiscono l'elettroneutralità, mentre i piccoli cationi  $\text{Li}^+$  sono liberi di muoversi all'interno dei canali, probabilmente sono coordinati con 6 atomi di ossigeno e scorrendo passano da una cella di 6 atomi di ossigeno alla successiva in modo simile a quanto accade nei canali ionici delle nostre cellule.



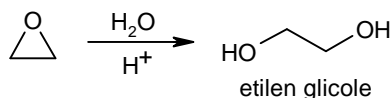
Un complesso simile si forma tra  $\text{Li}^+$  e l'etere corona **12-corona-4**.



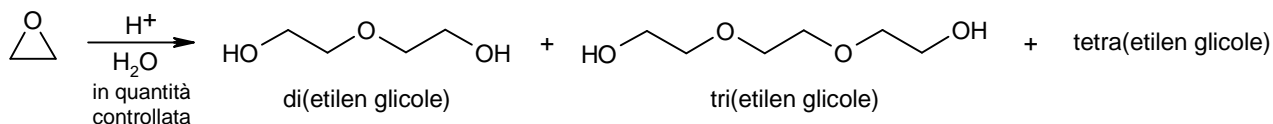
Il  $\text{Li}^+$  rimane esterno alla cavità di 12-corona-4 e, in soluzione, forma un complesso a sandwich tra due eteri corona. Il PEO invece fornisce, nella spira successiva, i due legami mancanti per coordinare al meglio gli ioni  $\text{Li}^+$ . Il punto terminale di ogni catena deve avere una certa mobilità per far giungere lo ione litio alla catena successiva. Per questo la conducibilità ionica esiste solo al di sopra della temperatura di transizione vetrosa (circa  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ) dove le zone amorfe della catena rammolliscono, ma la conducibilità diventa soddisfacente solo sopra i  $20\text{ }^\circ\text{C}$  perchè la mobilità delle catene può accompagnare meglio il moto degli ioni litio.

Se la reazione di polimerizzazione si fa in **condizioni acide**, si ottengono polimeri di lunghezza molto minore (meno di 500 unità). Per distinguerli dai precedenti, questi vengono chiamati PEG poli(etilen glicole) ed hanno molte applicazioni in campo biomedico e nel restauro di opere d'arte.

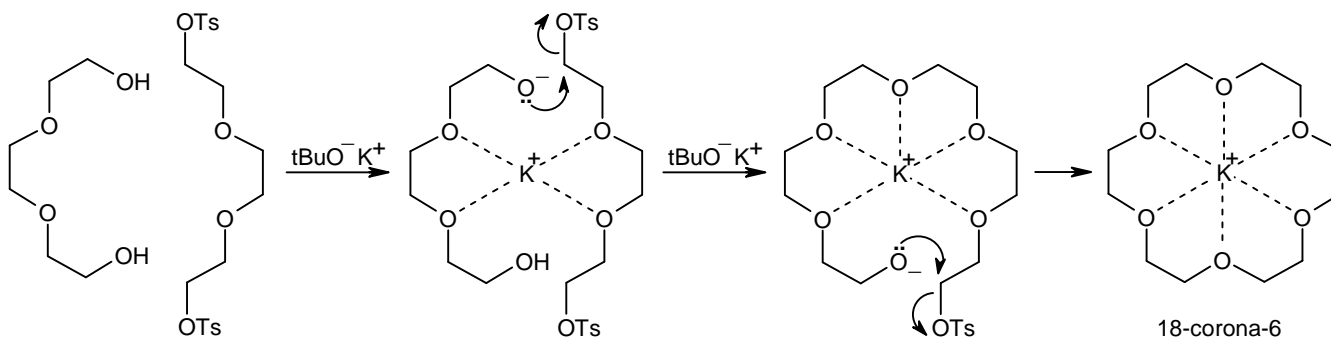
Se la reazione viene fatta in presenza di acqua e  $H^+$ , si ha la semplice apertura dell'anello dell'epossido e si ottiene etilen glicole che è usato come liquido di raffreddamento nei motori.



Se la reazione viene fatta in presenza di  $H^+$  e di una quantità controllata di acqua, si ottiene una miscela di dimeri, trimeri e tetrameri.



Il trimero tri(etilen glicole) è usato per la sintesi di un importante etere corona, 18-corona-6 che complessa gli ioni potassio  $K^+$  in modo così intenso che permette di sciogliere un sale come  $KMnO_4$  in benzene lasciando l'anione libero di reagire.

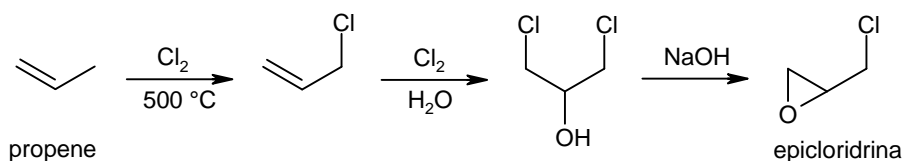


Senza gli ioni potassio la sintesi fallisce e produce solo molecole lineari.

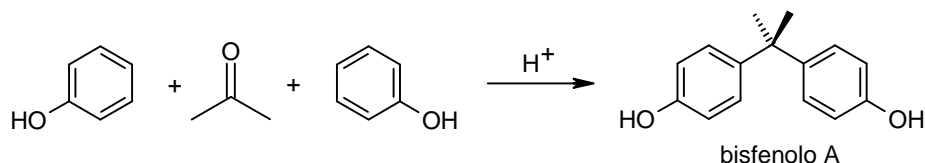
## Policondensazione con reazioni SN2

Cominciamo la rassegna delle policondensazioni con la sintesi delle **resine epossidiche**, una reazione collegata a quella appena vista qui sopra. Le resine epossidiche sono polimeri a blocchi ottenuti dall'attacco nucleofilo SN2 di un **diolo**, bisfenolo A, su una molecola che può produrre **due epossidi**, epicloridrina. In una prima fase si formano piccoli oligomeri che terminano con un anello epossidico ad entrambi i lati e costituiscono il primo dei due componenti da miscelare per ottenere la resina finale. Il secondo componente può variare da resina a resina a seconda delle caratteristiche desiderate. In una colla molto tenace si usa un'ammina polifunzionale, **dielentriammina** che possiede tre gruppi amminici e ciascuno può fare più legami creando un polimero finale estremamente reticolato e resistente usato come collante persino per le ali degli aerei.

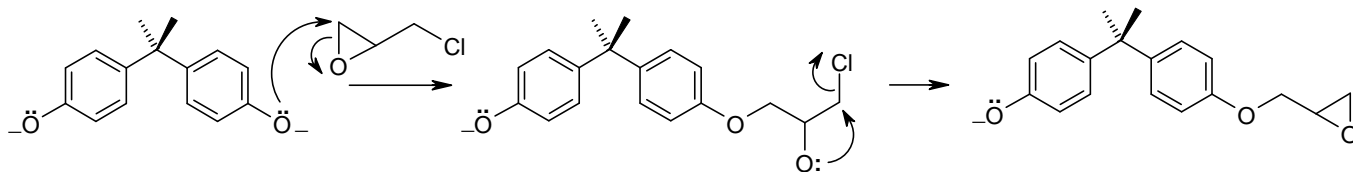
L'**epicloridrina** si prepara dal propene attraverso la seguente serie di reazioni.



Il **bisfenolo A** si ottiene per condensazione di un eccesso di fenolo con acetone in catalisi acida.

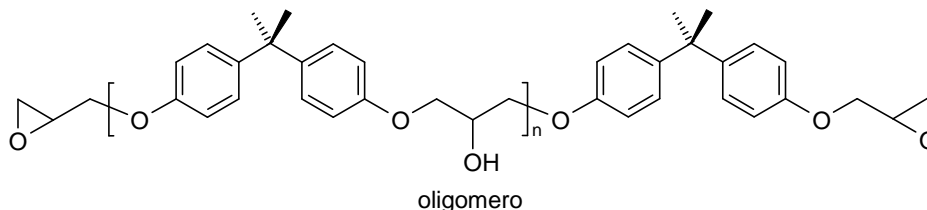


Nella prima parte della reazione si formano piccoli oligomeri che contengono circa 10 unità di bisfenolo A. La reazione comincia con il bisfenolo A in forma anionica che attacca l'epicloridrina con una reazione SN2 di apertura dell'anello epossidico. L'alcolossido formato in questo passaggio produce subito un secondo anello epossidico espellendo un  $Cl^-$  con una reazione SN2 interna.

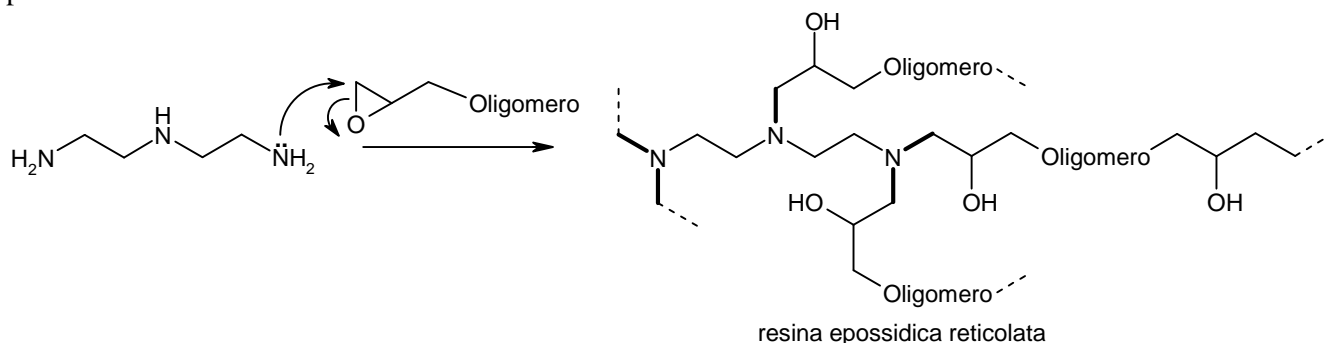


Questo nuovo anello epossidico può essere attaccato da un altro bisfenolo A e così la reazione di allungamento di catena può proseguire.

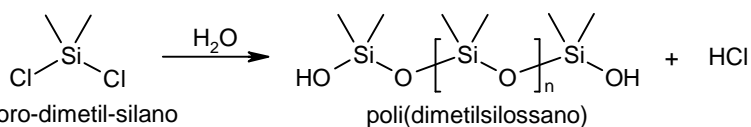
Se la quantità di epichloridrina è in eccesso rispetto al bisfenolo A, gli oligomeri che si ottengono terminano ad ogni estremità con un anello epossidico che può rimanere stabile in attesa che venga ricominciata una nuova reazione di polimerizzazione quando verrà aggiunto il secondo componente.



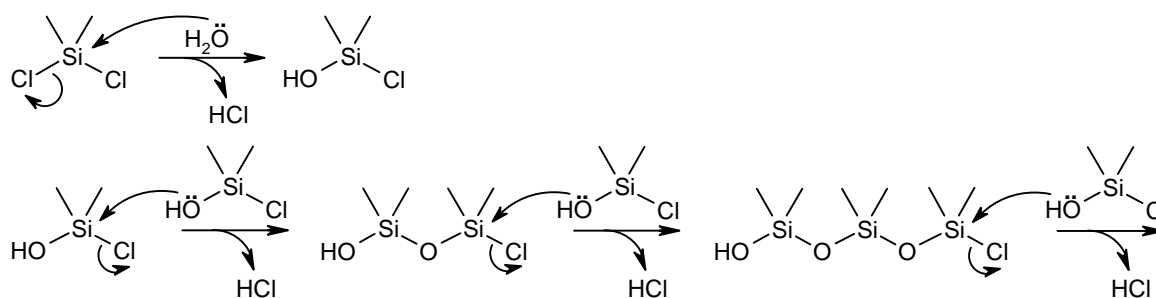
Quando viene aggiunta dietilentriammina, i gruppi amminici del nuovo reattivo attaccano gli anelli epossidici con reazioni SN2 di apertura di anello, ma dato che i gruppi NH<sub>2</sub> possono reagire due volte e i gruppi NH una volta, si possono avere cinque legami di reticolazione per ogni molecola di dietilentriammina aggiunta e quindi si ottiene un polimero altamente reticolato.



Anche le **resine silconiche** si ottengono per policondensazione con reazioni SN2. Variando leggermente il monomero si possono avere polimeri lineari o reticolati che si comportano come oli, elastomeri o materiali più rigidi con buone proprietà ottiche. Introducendo sostituenti opportuni si possono ottenere resine con proprietà molto diverse resistenti all'acqua, ai microorganismi, alla luce, al calore. Qui descriviamo il polimero di base che è un poli(dimetilsilossano) con riferimento all'unità ripetente.



L'acqua trasforma il diclorodimetilsilano in un silanolo. Il polimero lineare si ottiene con l'ossidril del silanolo che attacca, via SN2, il silicio legato al cloro. Dato che il silicio subisce le reazioni SN2 più facilmente del carbonio, la catena cresce velocemente.



Il polimero lineare è un olio resistente al calore. Se si vogliono ottenere elastomeri è necessario introdurre dei punti di ramificazione nelle catene che producano un certo grado di reticolazione, per esempio introducendo un po' di triclora-metilsilano o di tetraclorosilano. Ulteriori variazioni si ottengono sostituendo ai gruppi metile anelli aromatici od olefine.



Chi ha provato ad usare sigillanti siliconici in casa avrà notato che lasciano un profumo di acido acetico, infatti, per gli usi casalinghi, al posto del cloro, che libera HCl, si usa acetato che produce acido acetico durante la reazione di polimerizzazione, un acido molto meno problematico. La reazione risulta solo leggermente più lenta.

## **Policondensazione con attacco al carbonile**

Dispensa in corso di lavorazione