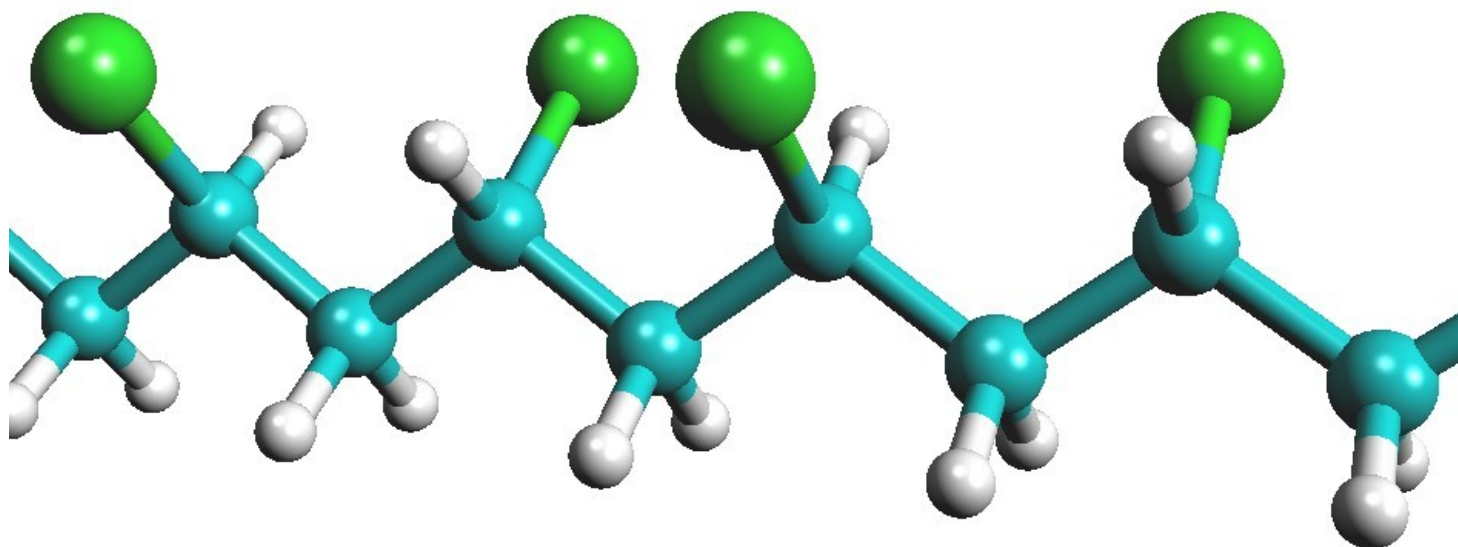


# POLIMERI



## Indice

Introduzione	2
Nomenclatura	2
Classificazione dei polimeri	3
Tipo di reazione	3
Crescita della macromolecola	4
Struttura e configurazione	5
Proprietà dei polimeri	6
Poliaddizione radicalica	8
Poliaddizione cationica	10
Poliaddizione anionica	12
Poliaddizione anionica coordinata	14
Polimeri reticolati	17
Poliaddizione con attacco all'isocianato	20
Poliaddizione con apertura di anello	21
Policondensazione con reazioni SN2	24
Policondensazione con attacco al carbonile	26
Policondensazione con sostituzione elettrofila aromatica	27
Polimeri conduttori elettronici	28
Polimeri conduttori ionici	30

## 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 possono essere classificati 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

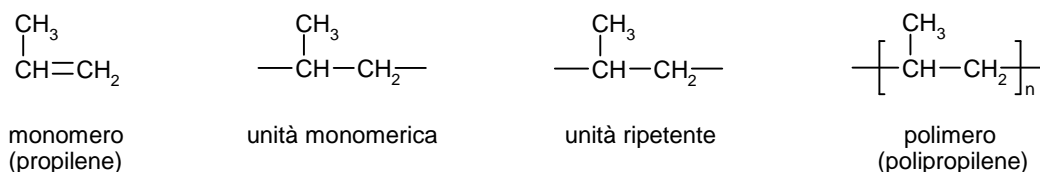
I polimeri, di solito, vengono chiamati usando il nome del monomero da cui sono formati preceduto dal prefisso poli come in polietilene (ottenuto dall'etilene) e polipropilene (ottenuto dal propilene).

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

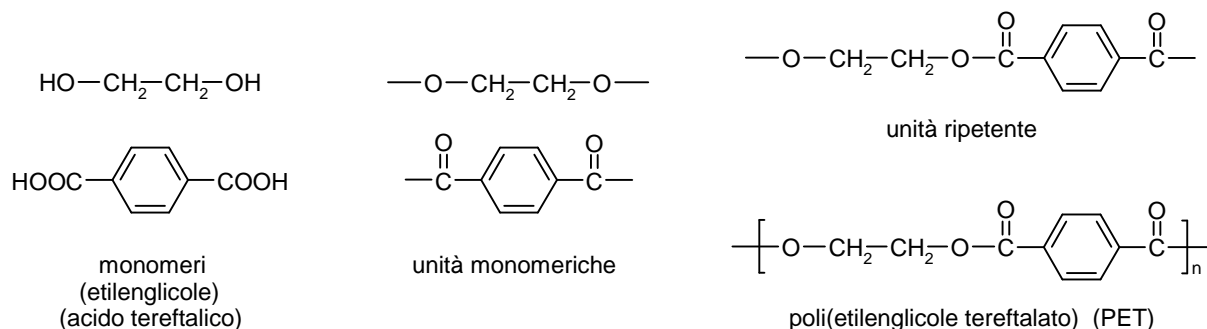
Per rappresentare un polimero è necessario conoscere, oltre al monomero, anche l'unità monomerica (ciò che resta del monomero all'interno del polimero) e l'unità ripetente, cioè la struttura che si ripete  $n$  volte nel polimero.

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, monomero, unità monomerica e unità ripetente hanno la stessa composizione:

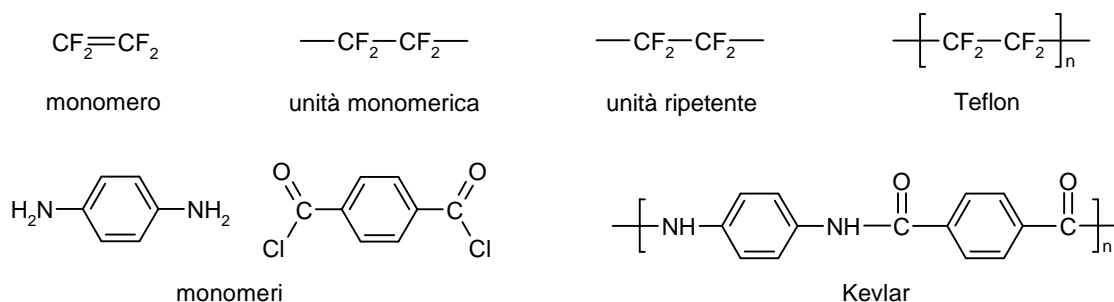


Nei polimeri formati da due o più monomeri diversi, come il poli(etilenglicole tereftalato) (PET), il monomero, l'unità monomerica e l'unità ripetente hanno una composizione ben diversa:



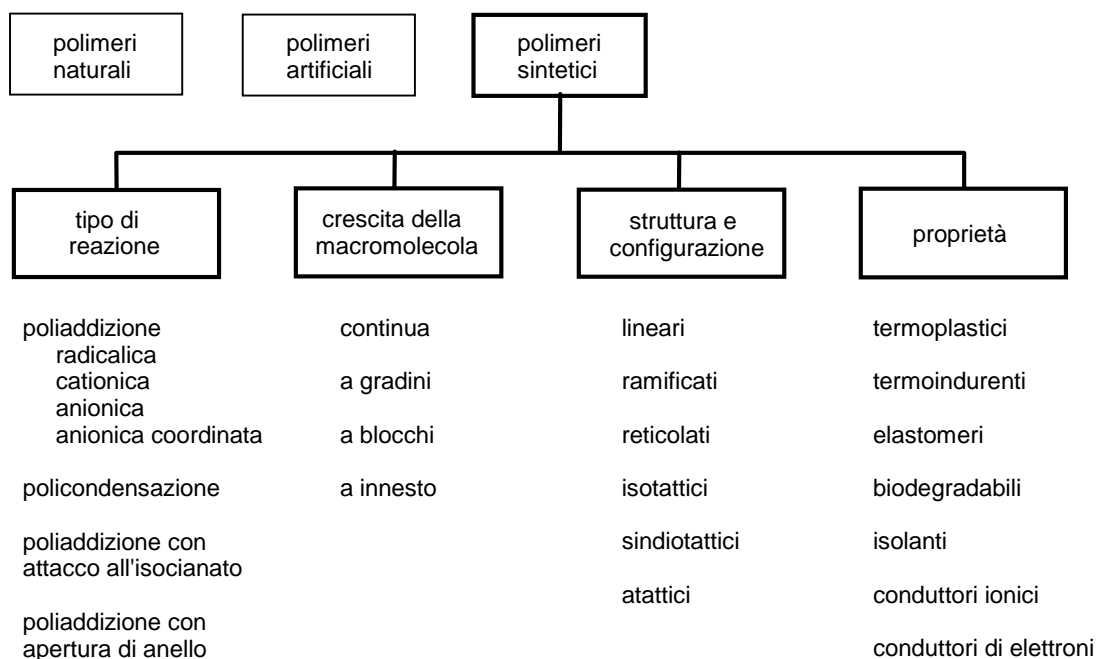
Se il polimero è formato dalla ripetizione dello stesso monomero, come il polipropilene, si chiama omopolimero, se invece è formato da due o più monomeri diversi, come il PET, si chiama copolimero.

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

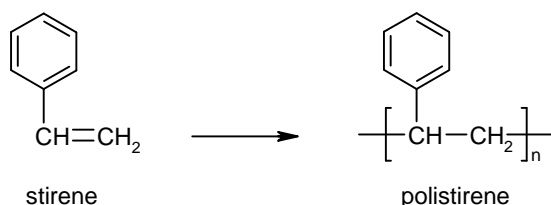
I polimeri si possono classificare, in base alla loro origine, in naturali, artificiali e sintetici. A loro volta i polimeri sintetici possono essere classificati in base al tipo di reazione usata nella loro sintesi, al tipo di crescita delle macromolecole, alla struttura delle catene, alle proprietà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



### Tipo di reazione

I polimeri si possono sintetizzare con più tipi di reazione: poliaddizione, policondensazione, poliaddizione con attacco all'isocianato, poliaddizione con apertura di anello.

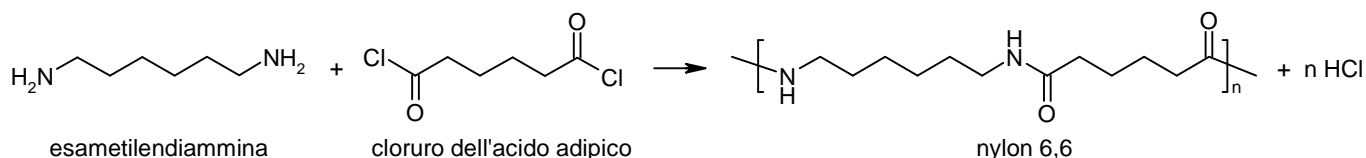
**Le poliaddizioni** sono reazioni a catena nelle quali il polimero si ottiene semplicemente dalla somma delle molecole di monomero. Dato che tutti gli atomi dei monomeri vengono inclusi nella catena del polimero, la composizione percentuale del polimero è uguale a quella del monomero.



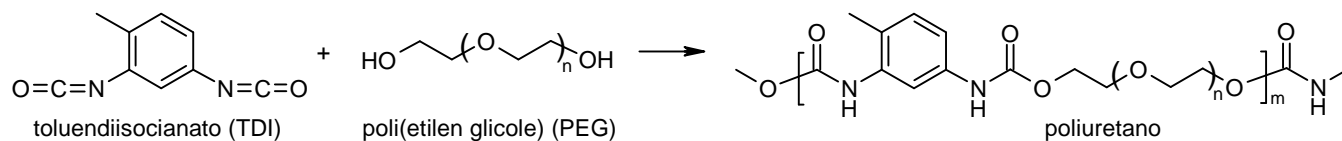
Le poliaddizioni sono tipiche di molecole che contengono doppi legami C=C cioè che contengono alcheni o dieni. Avvengono con meccanismo a catena, cioè, in seguito ad una reazione di inizio, si forma sul primo monomero un punto reattivo che attacca il secondo monomero trasferendo a questo il punto reattivo e così via.

In base alla natura del punto reattivo, le poliaddizioni si dividono in radicaliche, cationiche, anioniche e anioniche coordinate. Queste ultime sono reazioni in cui il polimero in crescita con carattere anionico non attacca il monomero direttamente, ma solo dopo che questo è stato coordinato dal controione.

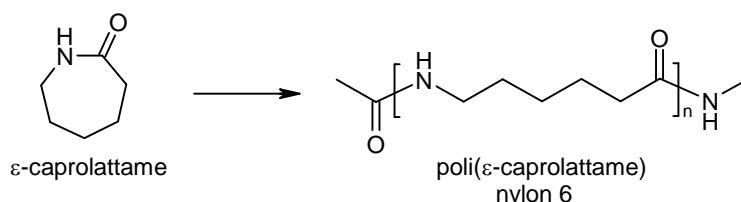
**Le policondensazioni** sono reazioni che non hanno bisogno di un inizio, ma i monomeri possono unirsi tra loro con espulsione di piccole molecole, in genere acqua, acido cloridrico o metanolo. I monomeri devono contenere almeno due gruppi funzionali e, in questo caso, formano polimeri lineari come 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 attacco all'isocianato o con apertura di anello** hanno caratteristiche intermedie tra le due precedenti, infatti avvengono senza espulsione di piccole molecole come le poliaddizioni, ma danno prodotti (uretani, uree, esteri, ammidi o eteri) che si possono ottenere anche per policondensazione. Nell'isocianato o nella struttura ad anello del monomero, infatti, si è già persa la piccola molecola. Un esempio di poliaddizione con attacco all'isocianato è la sintesi di un poliuretano tra toluendiisocianato TDI e poli(etilen glicole) PEG.

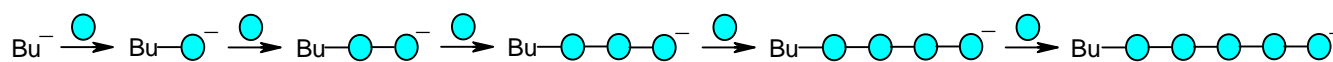


Un esempio di poliaddizione con apertura di anello è la sintesi del poli( $\epsilon$ -caprolattame) noto come nylon 6.

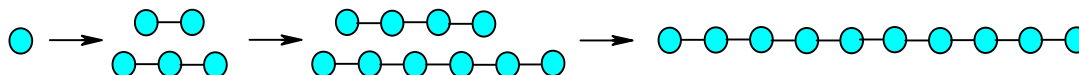


## Crescita della macromolecola

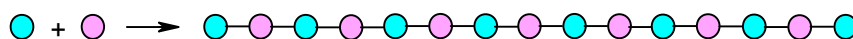
**Crescita continua:** nelle reazioni a catena di poliaddizione, il punto reattivo è un radicale, un catione o un anione che si trova sull'estremità in crescita della catena e reagisce incorporando i monomeri uno alla volta. Quindi già nelle fasi iniziali della reazione si formano catene di polimero 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 litiorganico, butillitio, che qui è stato semplificato come ione  $\text{Bu}^-$ .



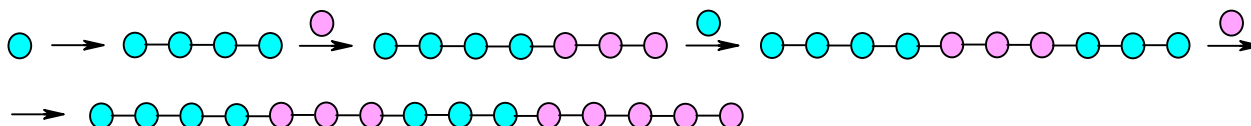
**Crescita a gradini:** nelle reazioni di policondensazione ogni monomero è abbastanza reattivo da reagire con i monomeri vicini così, nelle fasi iniziali, si formano **dimeri** e **trimeri**. Successivamente questi si legano tra loro formando catene di media lunghezza chiamate **oligomeri**, mentre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



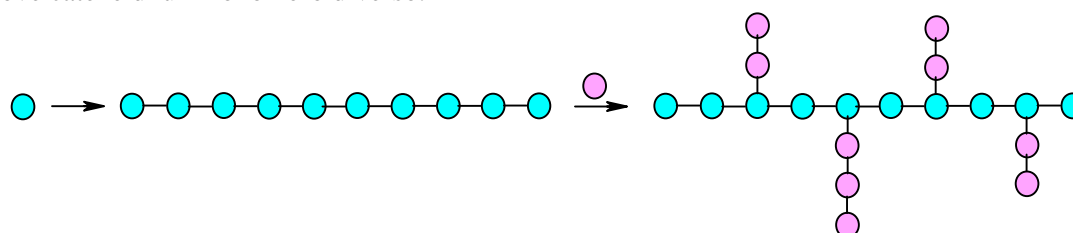
**Copolimeri alternati, a blocchi a innesto:** la sintesi di un copolimero come il nylon 6,6 avviene formando catene lineari con monomeri alternati di esametildiammina e acido adipico.



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 rifuso 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.

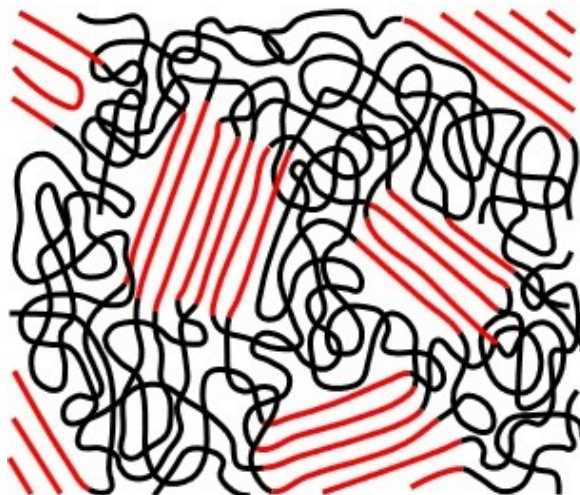


## Struttura e configurazione

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 se 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.

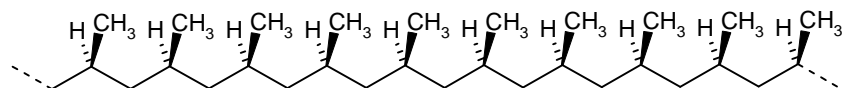


L'intensità delle forze intermolecolari tra le catene dipende dalla percentuale di cristallinità. Un polimero altamente cristallino ha le catene impaccate con maggiore efficienza, quindi ha una densità maggiore e sarà più rigido e resistente al calore.

I polimeri con **catena ramificata** hanno molte 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 e di resistenza al calore.

I polimeri con **catena reticolata** hanno le catene unite tra loro 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 ad avvolgersi ad elica e si possono impaccare strettamente solo se la struttura elicoidale è regolare e rettilinea. 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 che scenda girando sempre verso sinistra. Se inserissimo per errore un tratto di scala che gira verso destra questo farebbe deviare la scala fuori asse.



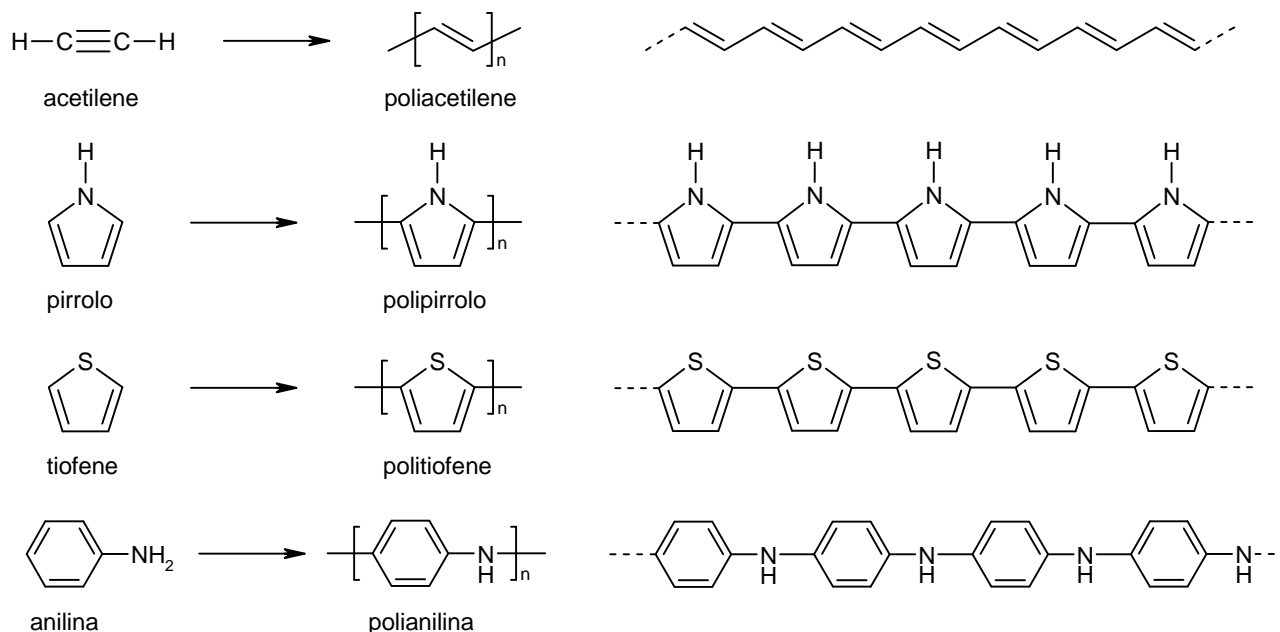
Gli stessi batteri possiedono anche un enzima in grado di depolimerizzare questa bioplastica che quindi non si accumula nell'ambiente.

I materiali plastici, in generale, sono 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.

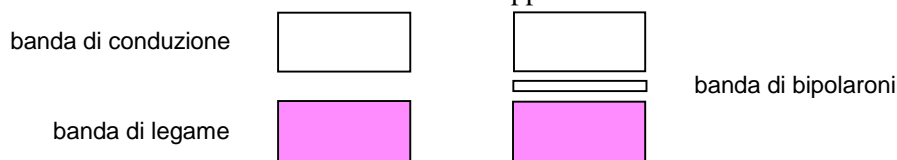
I polimeri, in generale, sono anche buoni **isolanti termici**. Il polistirene espanso e il poliuretano espanso, che includono minuscole bolle di gas, hanno sia un ottimo potere isolante che una eccezionale leggerezza.

Alcuni polimeri particolari sono **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 o di conduzione. La loro conducibilità elettrica, però, aumenta molto se vengono ossidati perchè così si formano bipolaroni, coppie di cariche positive isolate negli orbitali pigreco che formano una banda di orbitali 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 (un epossido).



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  $\text{Li}^+$ . 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  $\text{Li}^+$  sono mobili. La conducibilità ionica si realizza solo al di sopra della temperatura di transizione vetrosa  $T_g$  ( $-10^\circ\text{C}$ ) perchè è necessario che la componente amorfa del polimero sia fusa, e quindi mobile, per consentire agli ioni di passare da una catena alla successiva. Il PEO è usato nella batterie ai litio polimeri.

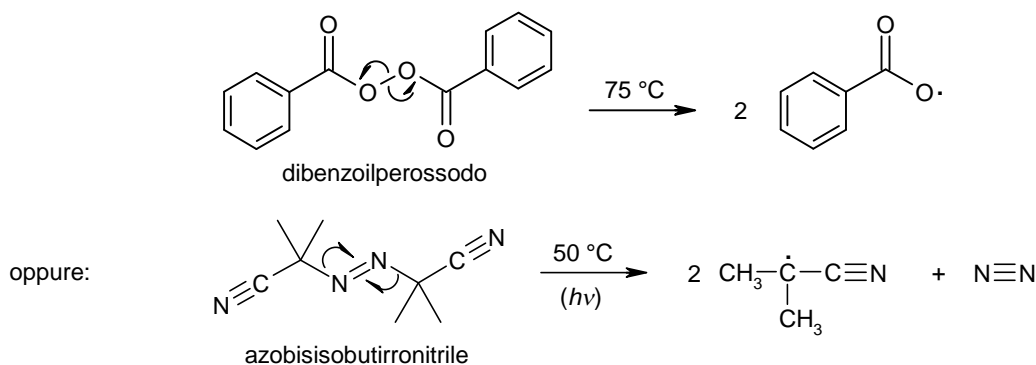
Infine, i polimeri **conduttori ionici polielettroliti** non hanno un sale sciolto al loro interno, ma hanno cariche ioniche legate covalentemente al polimero. Il nafion è il più importante e più usato polielettrolita. Si tratta di Teflon modificato, cioè politetrafluoroetilene nel quale sono state introdotte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

## 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 ramificate e di lunghezza molto variabile. 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**.

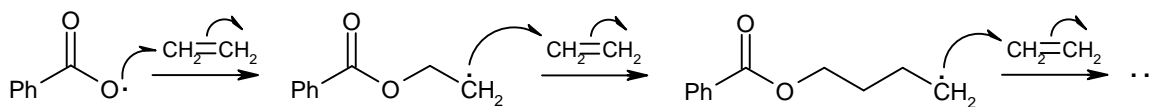
### Inizio:

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



### Propagazione:

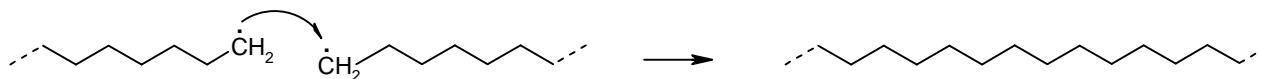
Nelle reazioni di propagazione il radicale viene consumato e rigenerato ogni volta.



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

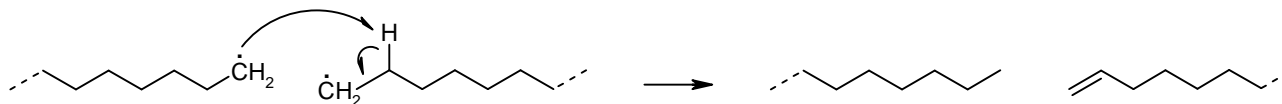
### Terminazione per accoppiamento di radicali:

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.



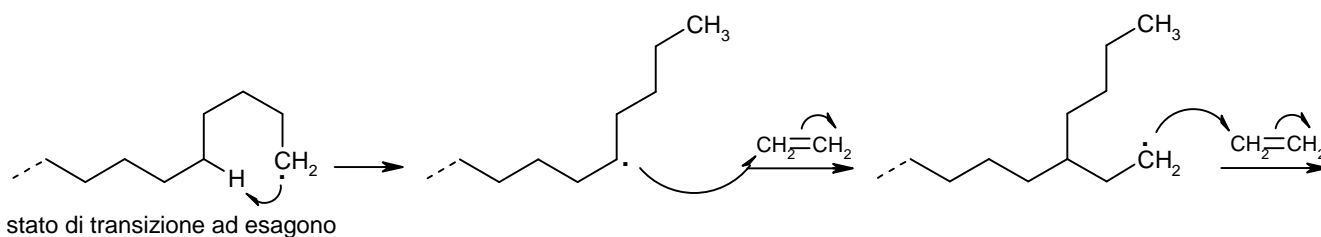
### Terminazione per trasferimento di catena:

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 trasferimento di catena al polimero è quello 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 e quindi avrà una bassa cristallinità.

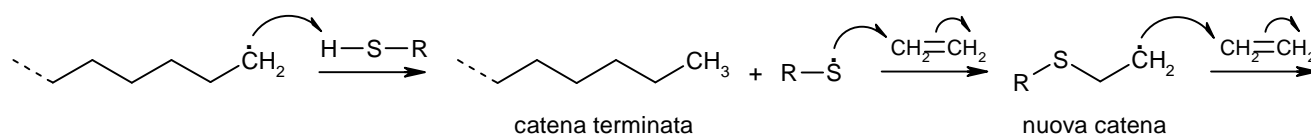




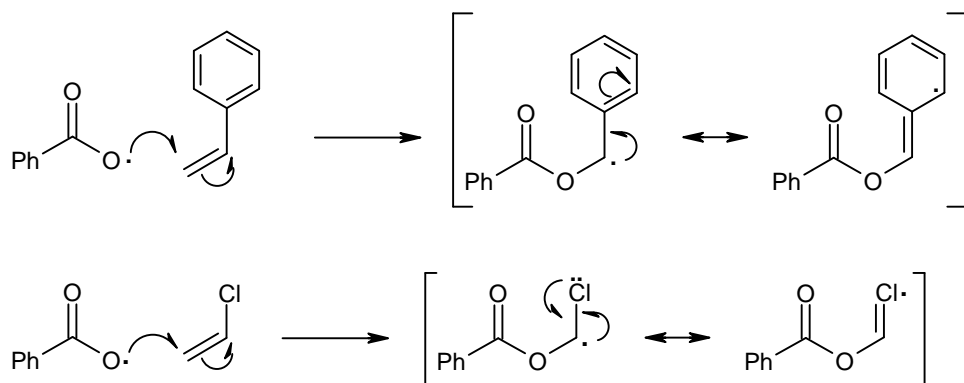
Se, invece, il trasferimento di catena al polimero è intermolecolare, viene strappato un idrogeno da un punto generico della catena di un altro polimero che quindi riprende ad allungarsi formando una ramificazione molto lunga. Questo fa aumentare non solo le ramificazioni, ma anche la diversità di lunghezza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

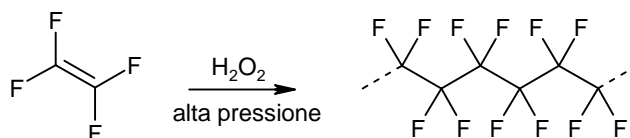


Le poliaddizioni radicaliche del cloruro di vinile e dello stirene, invece, sono molto più facili perchè i loro radicali sono stabilizzati per risonanza.



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.

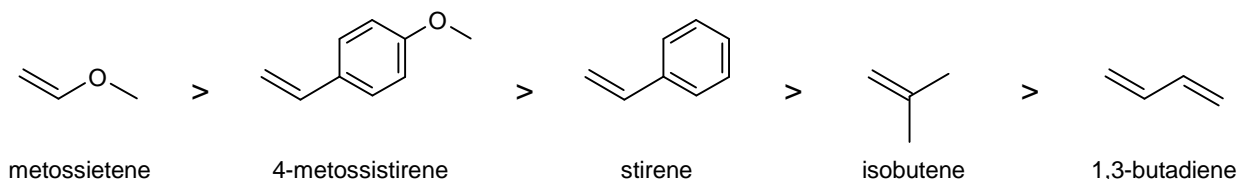
Anche il Teflon poli(tetrafluoroetilene) viene sintetizzato per via radicalica, la reazione si fa in soluzione perchè il polimero finale è del tutto insolubile e precipita. L'iniziatore può essere un perossido come  $H_2O_2$ . Dato che la reazione è esotermica, è importante controllarne la temperatura che non deve superare gli  $80\text{ }^\circ\text{C}$  altrimenti diventa esplosiva.



Il Teflon è un polimero inerte chimicamente grazie alla grande stabilità del legame C-F ( $130\text{ kcal/mol}$ ), resiste al calore fino a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , è insolubile, antiaderente, scivoloso. Trova applicazione in meccanica, elettronica e anche in cucina (padelle antiaderenti). Queste proprietà dipendono dal fatto che le sue catene sono molto lunghe e hanno una struttura ad elica compatta e ordinata con gli atomi di fluoro che sporgono tutto intorno.

## Poliaddizione cationica

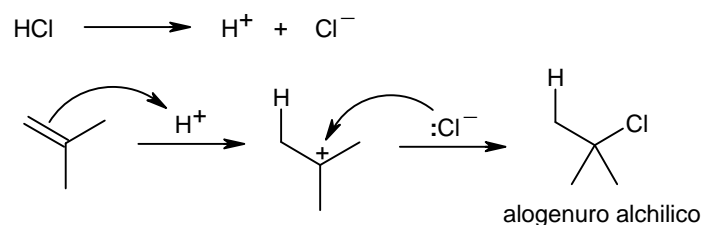
Le poliaddizioni cationiche hanno un carbocatione in testa alla catena in accrescimento e quindi funzionano bene solo con monomeri che, sul doppio legame, hanno sostituenti elettron donatori che sono in grado di stabilizzare il carbocatione per risonanza o per effetto induttivo. I tipici monomeri che 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.

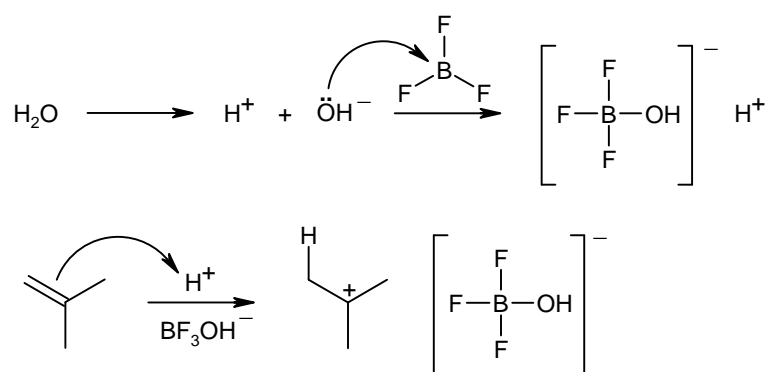
Ricordiamo, infatti, che le classiche reazioni di addizione elettrofila agli alcheni si fanno spesso in condizioni acide (che producono un carbocatione come intermedio) perchè danno solo il prodotto di monoaddizione senza il rischio di innescare reazioni a catena. Un acido protico come HCl non produce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



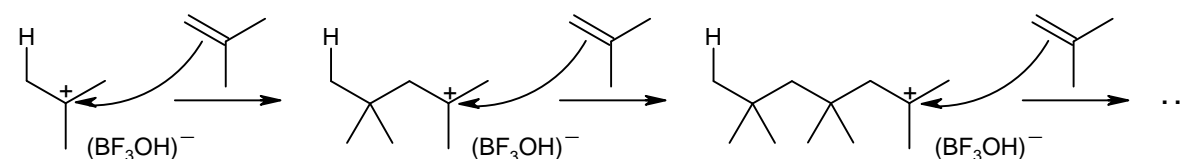
Anche  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$  non sono adatti come iniziatori di una poliaddizione cationica nonostante i loro anioni siano di grandi dimensioni e quindi siano pochissimo nucleofili. L'iniziatore ideale è un acido protico che liberi  $\text{H}^+$  senza produrre un controione negativo 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:

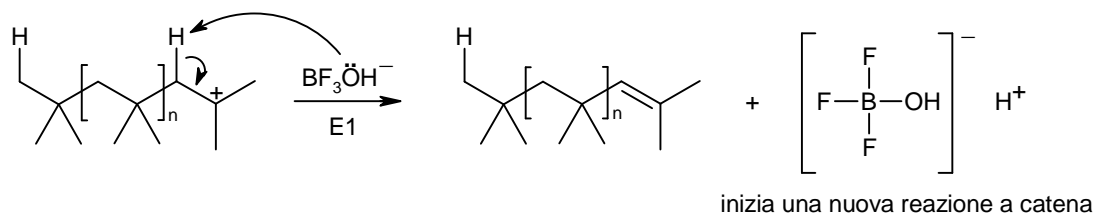


### Propagazione:

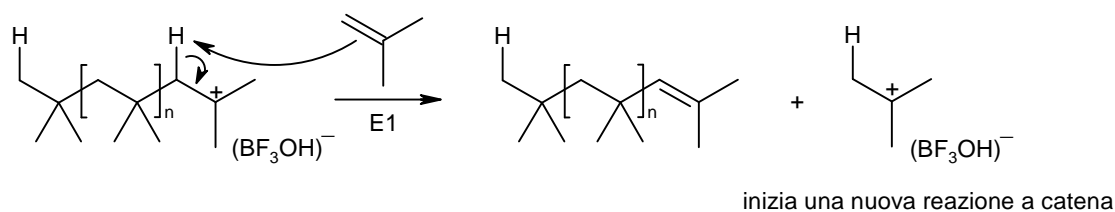


La terminazione di catena può avvenire in tre modi: per trasferimento di un protone al controione (E1), per trasferimento di un protone al monomero (E1), per reazione con l'anione (SN1). Nei primi due casi la reazione continua iniziando una nuova catena, nel terzo caso si è consumata una molecola di iniziatore (H<sub>2</sub>O).

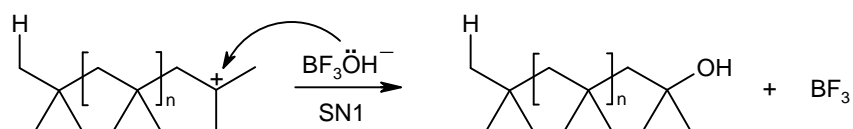
**Terminazione per trasferimento di H<sup>+</sup> al controione (E1):**



**Terminazione per trasferimento di H<sup>+</sup> al monomero (E1):**

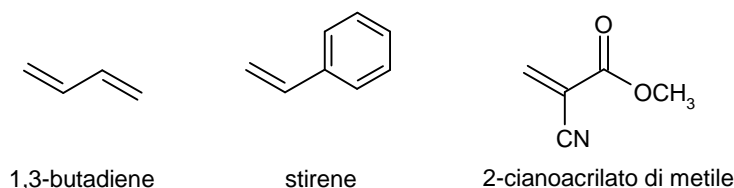


**Terminazione per reazione con l'anione (SN1):**



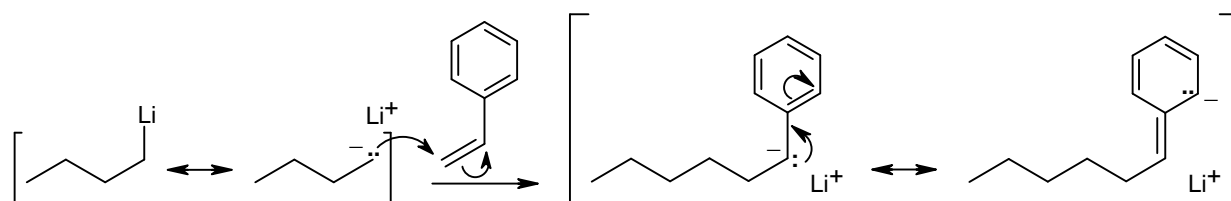
## Poliaddizione anionica

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.

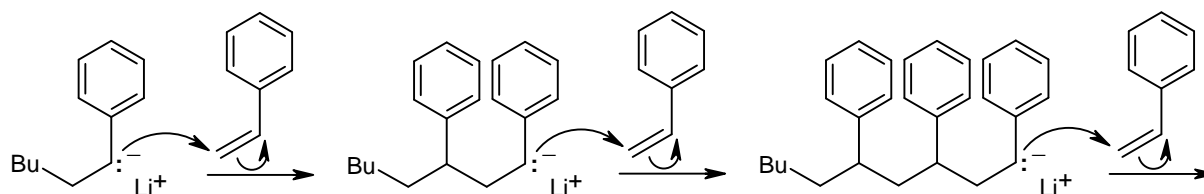


Gli iniziatori possono essere metalli alcalini (Na), reattivi organometallici (BuLi, BuMgBr, AlEt<sub>3</sub>), o sodioamide. Uno dei più usati è butillitio perchè ha un forte carattere carbanionico che può trasferire completamente alle catene in crescita. Qui sotto è mostrata la poliaddizione anionica 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



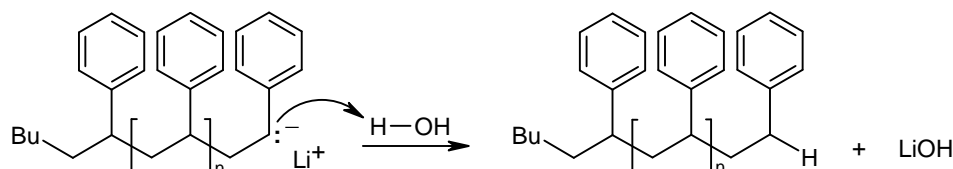
### Propagazione



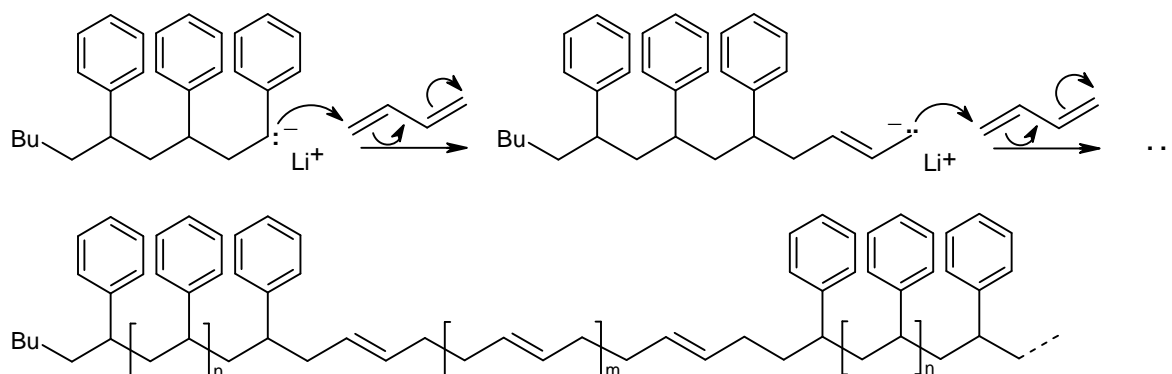
Le catene polimeriche ottenute sono lineari e hanno tutte circa la stessa lunghezza. Questo significa che, all'inizio della reazione, ogni molecola di butillitio si lega ad una molecola di stirene creando altrettante catene in accrescimento che si allungano con la stessa velocità fino a quando lo stirene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

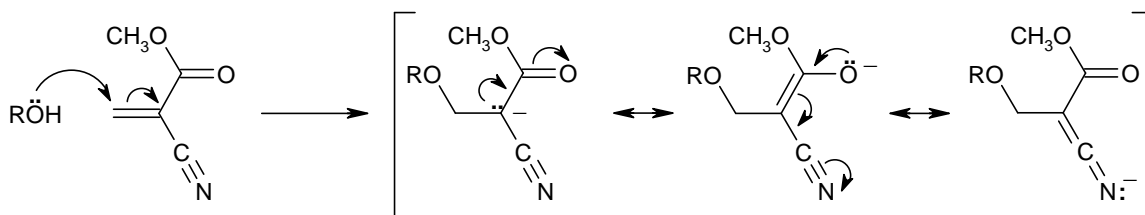


Se non si aggiunge acqua, dato che non ci sono altri meccanismi di terminazione, la reazione si arresta solo quando si esaurisce il monomero. Se si aggiunge altro monomero, la reazione riprende perchè i terminali anionici sono rimasti intatti. Si parla così di **polimero vivente**. Questa proprietà consente 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 per il fondo delle piste di atletica leggera.

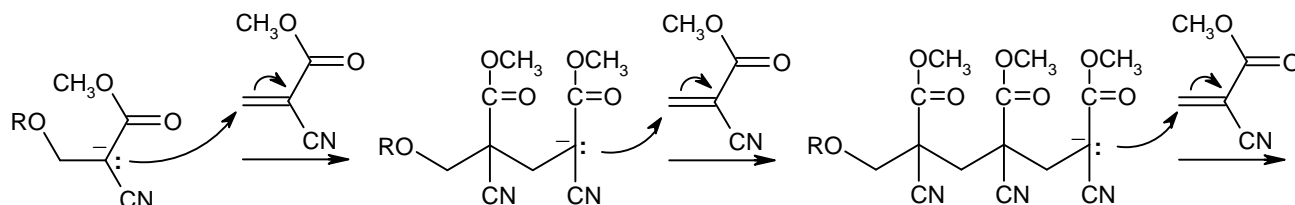


Infine citiamo il **poli(metil 2-cianoacrilato)** che è conosciuto come colla cianoacrilica o supercolla. Il monomero 2-cianoacrilato di metile è molto reattivo e polimerizza facilmente per via anionica perchè sul carbonio primario vinilico emerge una parziale carica positiva facilmente attaccabile dai 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 sulle proteine della pelle o sulla cellulosa del legno e della carta. Le catene polimeriche sono quindi legate covalentemente al materiale che devono incollare.

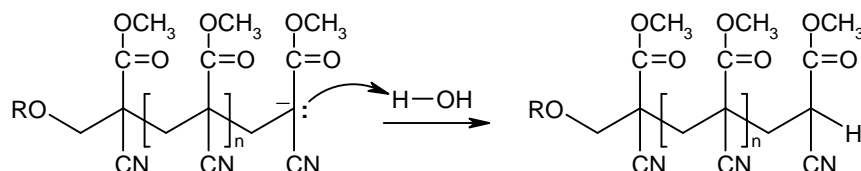
### Inizio



### 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  $\text{AlEt}_3$ .

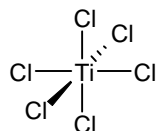
Nel 1954 Giulio Natta è riuscito ad ottenere il **polipropilene isotattico** con rese del 90% usando un catalizzatore simile a quello di Ziegler costituito da  $\text{TiCl}_3$  (solido cristallino) e  $\text{AlEt}_3$ . Questa è stata la prima reazione di poliaddizione anionica coordinata. Il polipropilene 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.

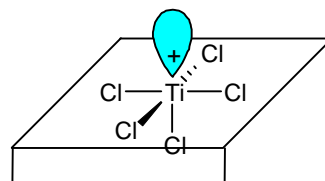
La poliaddizione anionica coordinata è una variante della poliaddizione anionica convenzionale nella quale il carbanione in testa alla catena in accrescimento non attacca in modo diretto il monomero. Il controione (in questo caso  $\text{TiCl}_3$ ) ha un ruolo chiave nella reazione perchè coordina attorno 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  $\text{AlEt}_3$ .  $\alpha\text{-TiCl}_3$  è un solido cristallino con struttura esagonale compatta nel quale 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.

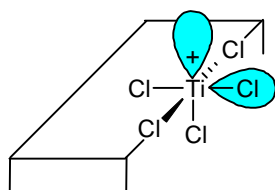


$\text{Ti}^{3+}$  esacoordinato

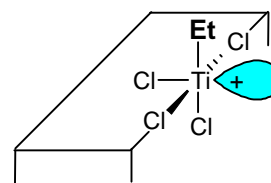


titanio pentacoordinato

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 catalitico attivato** capace di dare inizio alla reazione. Il titanio nel sito attivato 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

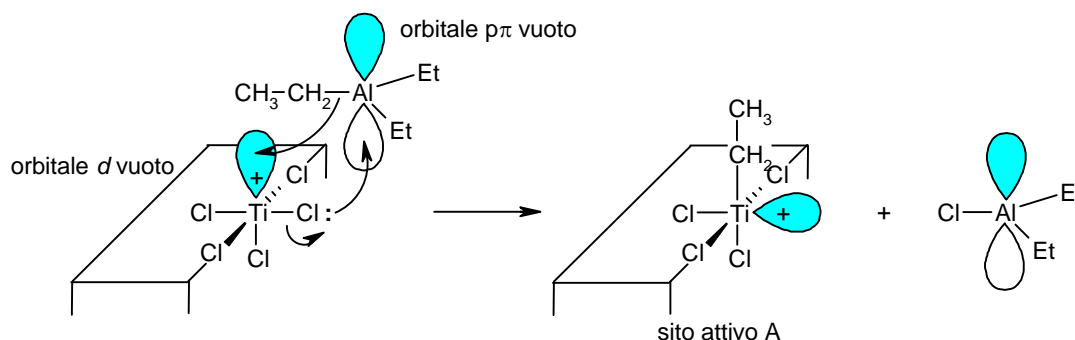


sito catalitico attivato

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

### Inizio: formazione del complesso catalitico

L'iniziatore è  $\text{AlEt}_3$  un composto organometallico molto reattivo che alchila il  $\text{TiCl}_3$  sul bordo dei cristalli creando i centri catalitici attivati. 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**.

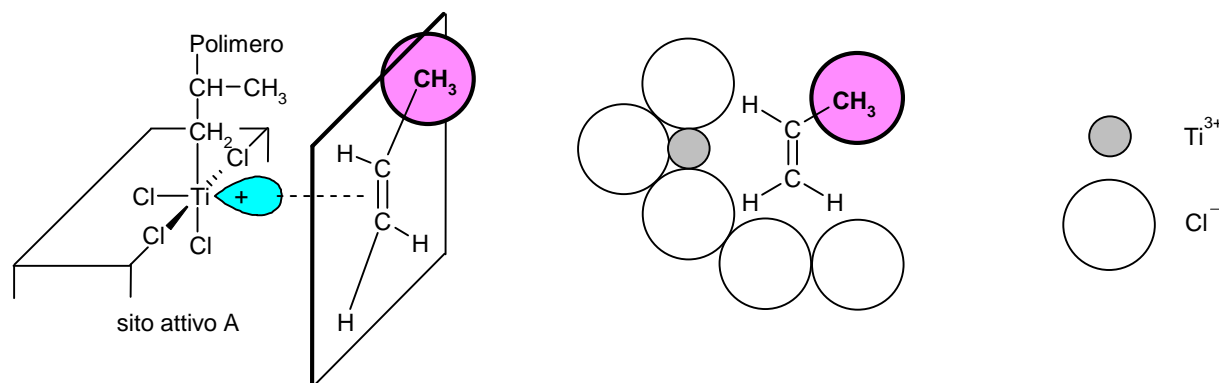


### Propagazione

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.

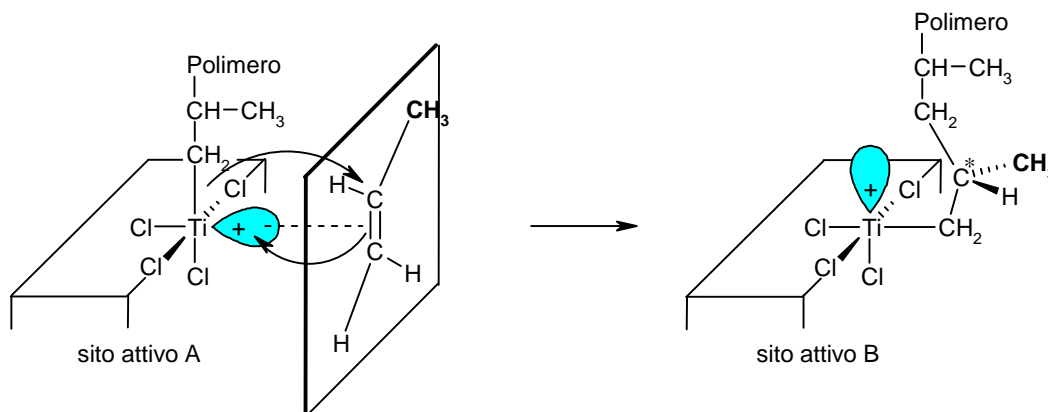
1) **Adsorbimento**. Prima della formazione del legame tra monomero e titanio, il monomero viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore formando un complesso  $\pi$  che spiega come il propilene si avvicini al metallo di transizione sempre con la **stessa orientazione** disponendo il gruppo più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



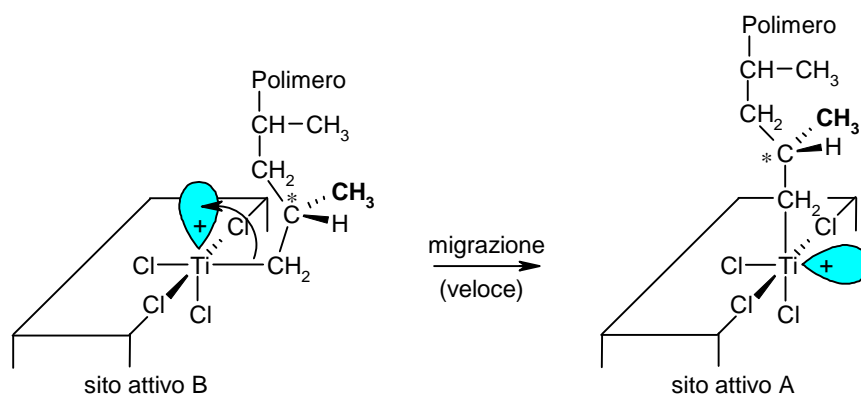
2) **Addizione** del monomero. Si realizza attraverso due passaggi che avvengono contemporaneamente.

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**.

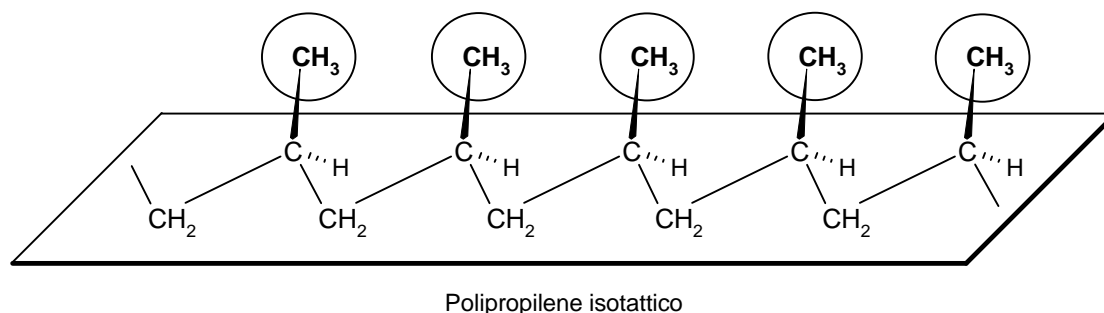
Dopo questo passaggio, l'orbitale vuoto non è più nello stesso punto, ora è vuoto l'orbitale che prima ospitava il polimero. Chiameremo questa nuova struttura **sito attivo B**. Notate che si è formato un nuovo centro stereogenico indicato con un asterisco.



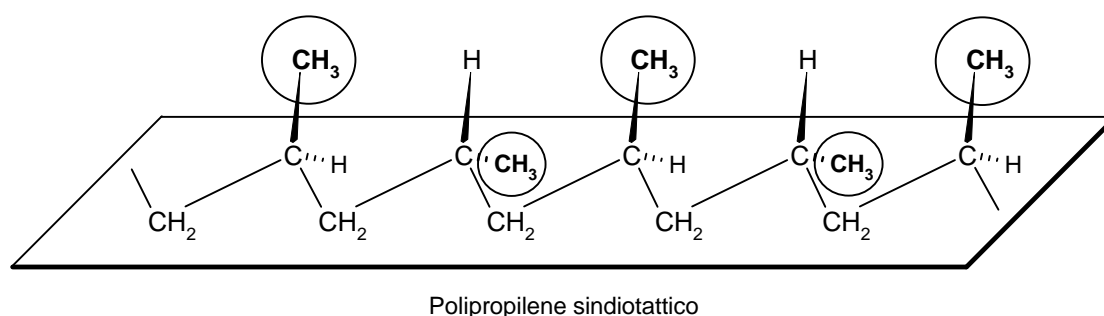
3) **Migrazione.** In questa fase, molto veloce, la catena del polimero migra verso la sua posizione originale, la meno ingombrata stericamente, rigenerando il **sito attivo A** che poi continua la catena di reazioni. In questo modo, tutte le addizioni del monomero avvengono sempre su un sito catalitico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



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. Il propene, però, si lega al sito attivo sempre con la stessa orientazione a causa dell'ingombro sterico del metile, e rivolge sempre la stessa faccia verso il polimero che lo deve attaccare. 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 gruppi metilici sui carboni asimmetrici rivolti **tutti dalla stessa parte** 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 e la nuova addizione avviene su un sito attivo di struttura B. In questo modo la struttura del catalizzatore cambia ad ogni addizione: A-B-A-B-A-B e si ottiene **polipropilene sindiotattico** che ha i gruppi metilici sui carboni asimmetrici rivolti **da una parte e dall'altra in modo alternato** come nella figura seguente.



Le catene di polipropilene **isotattico**, a causa della loro forma regolare, producono lunghe catene polimeriche lineari **avvolte ad elica** che sono in grado di impaccarsi molto strettamente e danno luogo a polimeri di **grande cristallinità** che presentano ottime caratteristiche meccaniche e di resistenza al calore e ai solventi.

Anche molti polimeri naturali hanno una struttura 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.

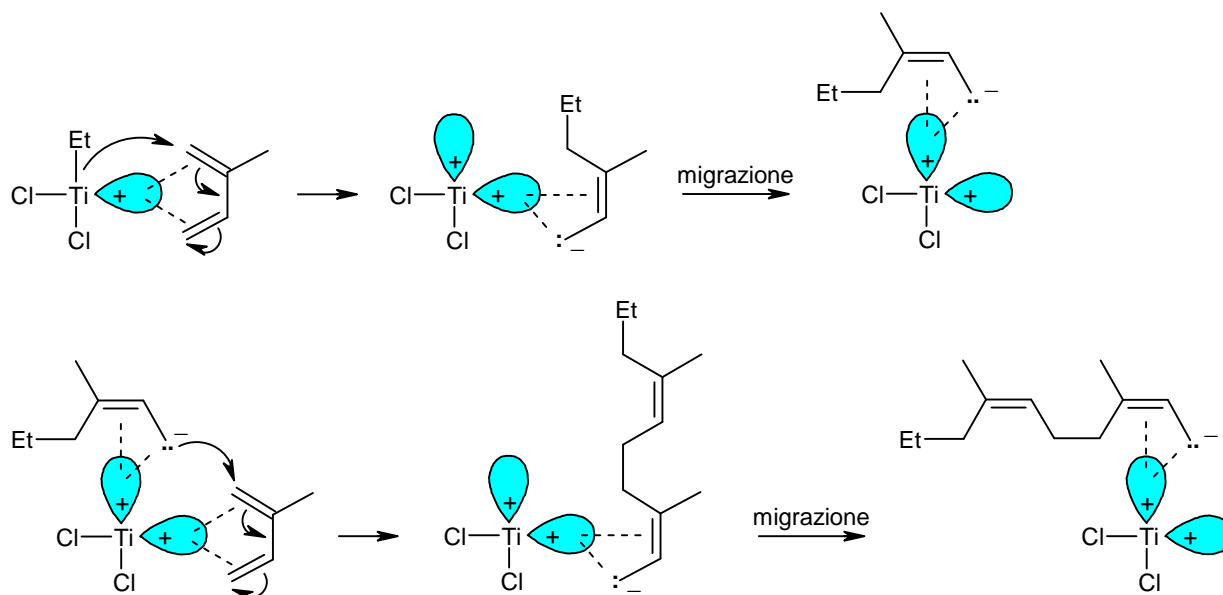


Un altro successo notevole della poliaddizione anionica coordinata con catalizzatori Ziegler-Natta è stata la riproduzione per sintesi della **gomma naturale**. Questa è un politerpene che si ottiene dall'albero del caucciù e si può immaginare come un polimero dell'isoprene (2-metil-1,3-butadiene).

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.



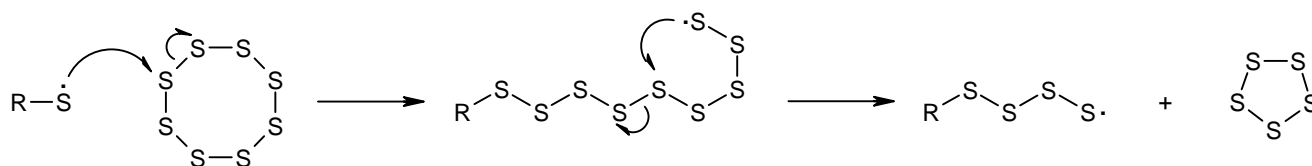
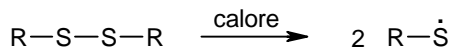
## Polimeri reticolati

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.

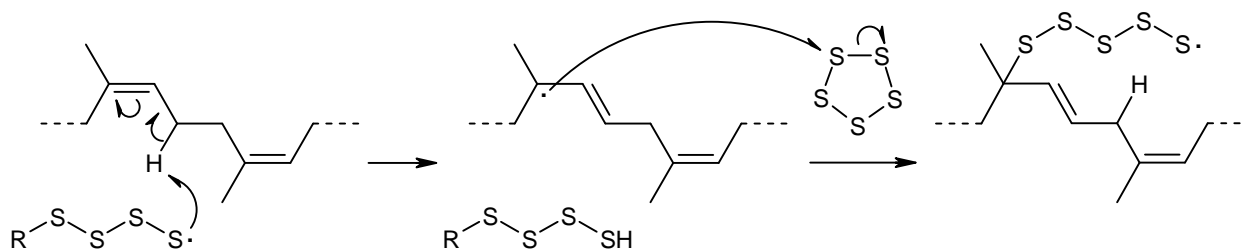
Qui esamineremo tre esempi di polimeri reticolati: la gomma vulcanizzata, il copolimero stirene-divinilbenzene e la melammina.

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, 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.

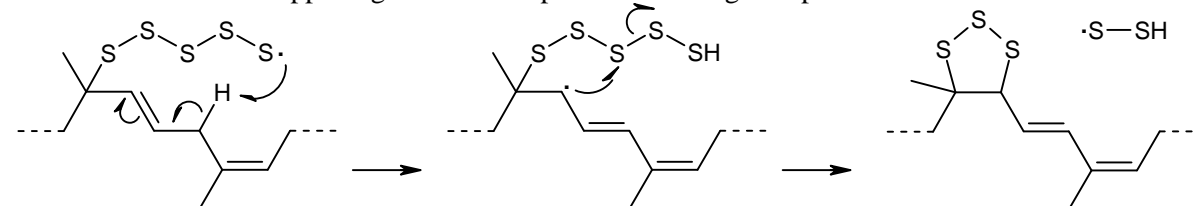
La vulcanizzazione inizia con la formazione di radicali allo zolfo per rottura omolitica del legame disolfuro dell'accelerante e continua con l'attacco di questi radicali agli anelli di atomi di zolfo  $S_8$ . La lunga catena radicalica di atomi di zolfo può ripiegarsi all'indietro e reagire con se stessa. Questo porta alla formazione di nuovi radicali allo zolfo e di anelli  $S_5$ .

**Inizio****Propagazione**

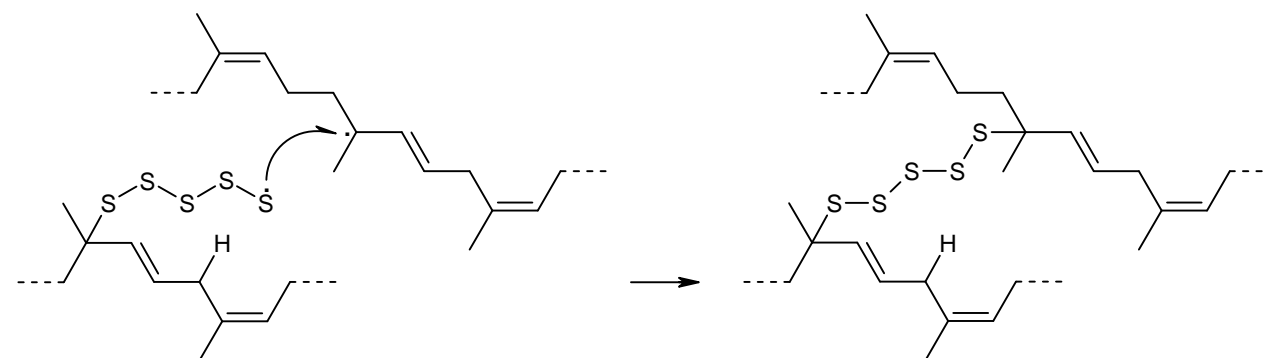
L'attacco alla catena della gomma da parte dei radicali allo zolfo avviene con estrazione di atomi di idrogeno dalle posizioni allilliche che forma **radicali allilici terziari**. Questi continuano a reagire attaccando molecole di zolfo come S<sub>8</sub> o S<sub>5</sub> appena formato.



Si formano così piccole catene radicaliche di atomi di zolfo legate al polimero che possono fare più cose come, per esempio, frantumarsi in segmenti più brevi (reazione non mostrata) o strappare un idrogeno allilico provocando l'isomerizzazione del doppio legame verso la posizione coniugata e poi chiudere un anello sulla stessa catena.



Queste piccole catene radicaliche di atomi di zolfo possono anche legarsi ad una posizione radicalica di un'altra catena creando legami incrociati tra le catene che danno robustezza alla gomma. Questa reazione, essendo una ricombinazione di radicali è una **terminazione**.



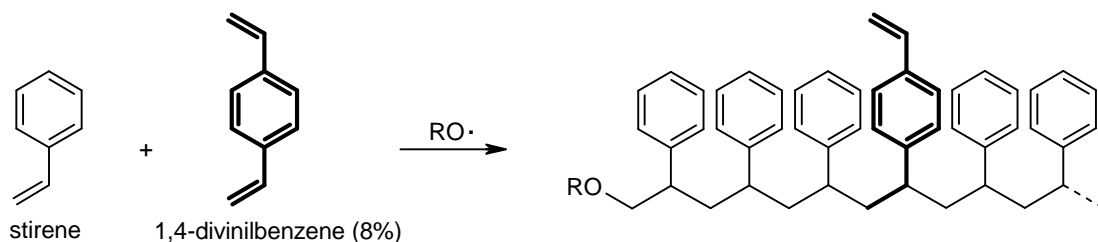
Il polistirene è un polimero molto versatile che viene usato per la fabbricazione di oggetti rigidi ed economici come custodie per CD, rasoi usa e getta, contenitori alimentari o, in forma espansa, per l'isolamento termico delle case. Uno dei suoi difetti è che non resiste ai solventi organici e si deforma se sottoposto a pressioni elevate.

Il **copolimero stirene divinilbenzene** è resistente ai solventi organici ed è anche più rigido perché è reticolato.

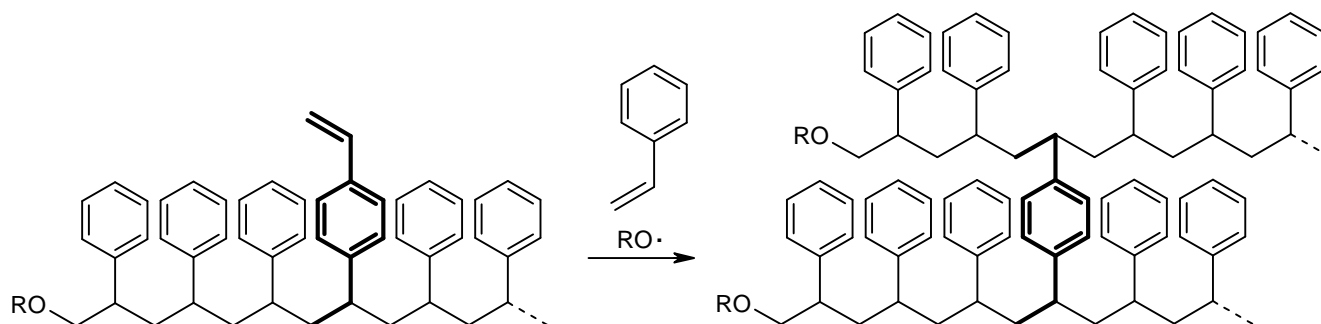
Una percentuale del 2% di divinilbenzene rende la resina resistente, ma ancora rigonfiabile in solventi come DMF e diclorometano, ideale per la sintesi di peptidi in fase solida, dopo aver introdotto alcuni gruppi clorometilici a cui agganciare il primo amminoacido.

Una percentuale dell'8% di divinilbenzene rende la resina rigida, capace di sopportare alte pressioni, ideale per la cromatografia a scambio ionico, dopo aver introdotto alcuni gruppi solfonici negativi.

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



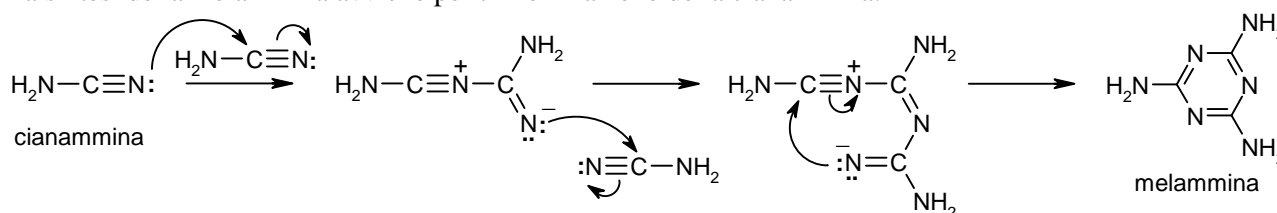
Il secondo gruppo vinilico del divinilbenzene può essere incorporato in una nuova catena e così si ottiene il polistirene reticolato.



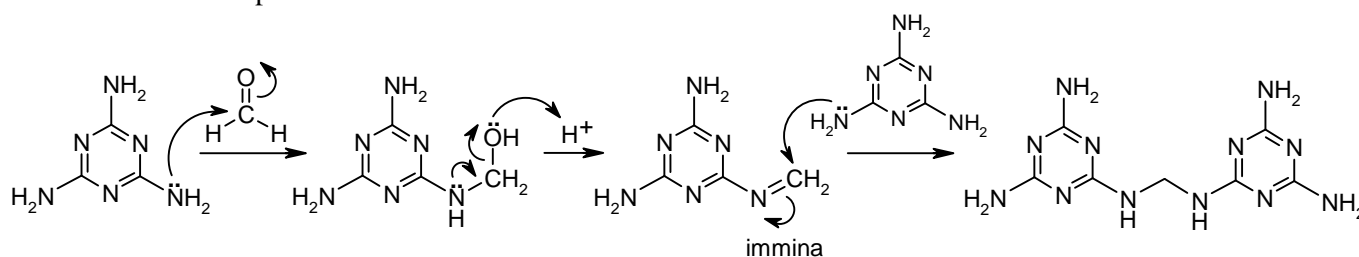
La **resina melamminica** è un altro esempio di polimero altamente reticolato che è usato per oggetti estremamente resistenti come i piatti di plastica infrangibili o per i rivestimenti di formica in cucina.

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.

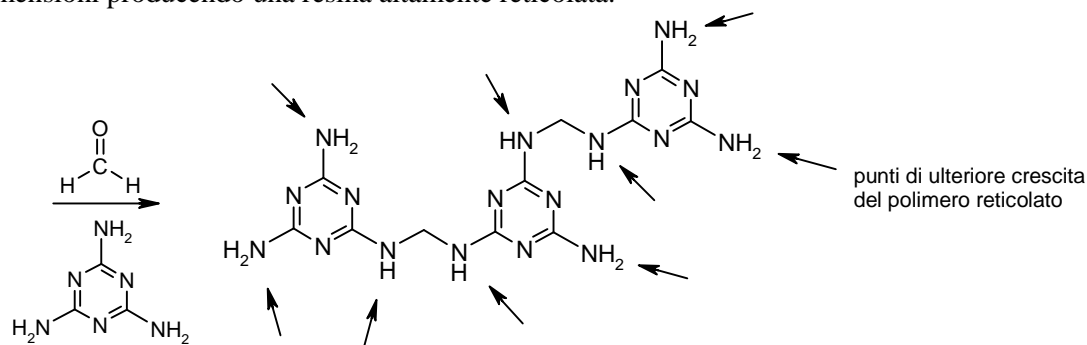
La sintesi della melammina avviene per trimerizzazione della cianammina.



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.



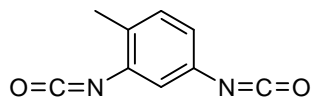
La reazione con altre molecole di formaldeide e melammina fa allungare la catena del polimero che però cresce nelle tre dimensioni producendo una resina altamente reticolata.



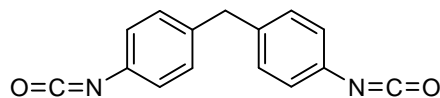
## Poliaddizione con attacco all'isocianato

La poliaddizione con attacco all'isocianato e quella con apertura di anello vengono trattate in un capitolo a parte perchè hanno caratteristiche intermedie tra le poliaddizioni e le policondensazioni. Sono poliaddizioni perchè non danno espulsione di piccole molecole, ma formano polimeri ottenibili anche per policondensazione.

Nella poliaddizione con attacco all'isocianato si formano **poliuretani** per attacco nucleofilo di un **diolo** (ad esempio polietilenglicole) su un **diisocianato** (toluendiisocianato TDI, o metilendifenilisocianato MDI). Gli uretani (carbammati) sono ammidi ed esteri dell'acido carbonico.

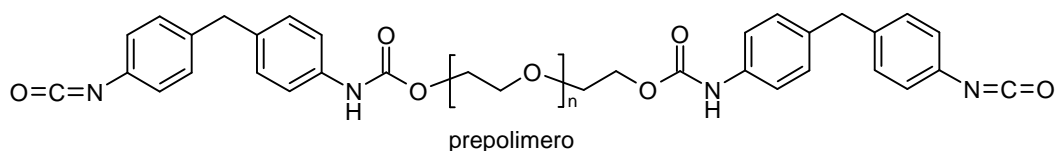
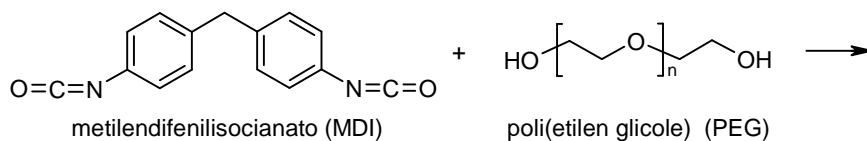


toluendiisocianato (TDI)



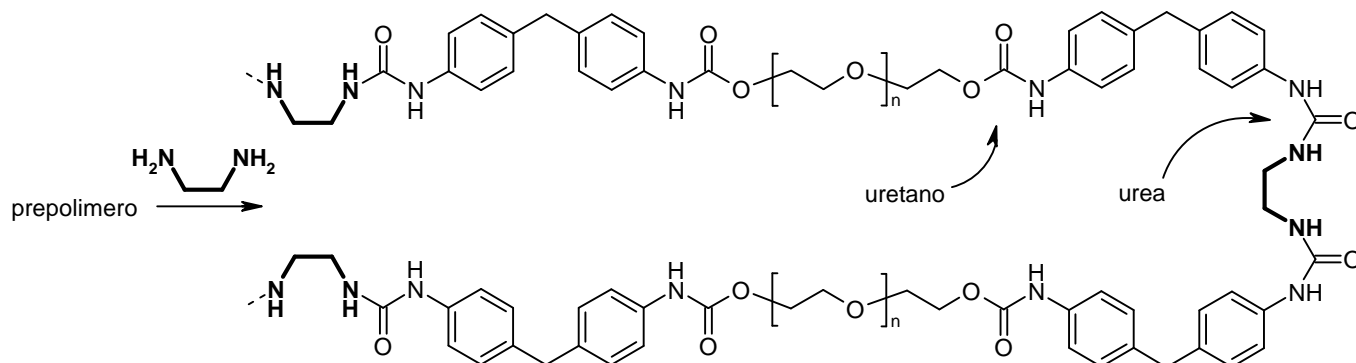
metilendifenilisocianato (MDI)

Nella prima parte della sintesi, si fanno reagire MDI e PEG in rapporto 2:1 e si ottiene un prepolimero che possiede, ad entrambe le estremità, un isocianato.



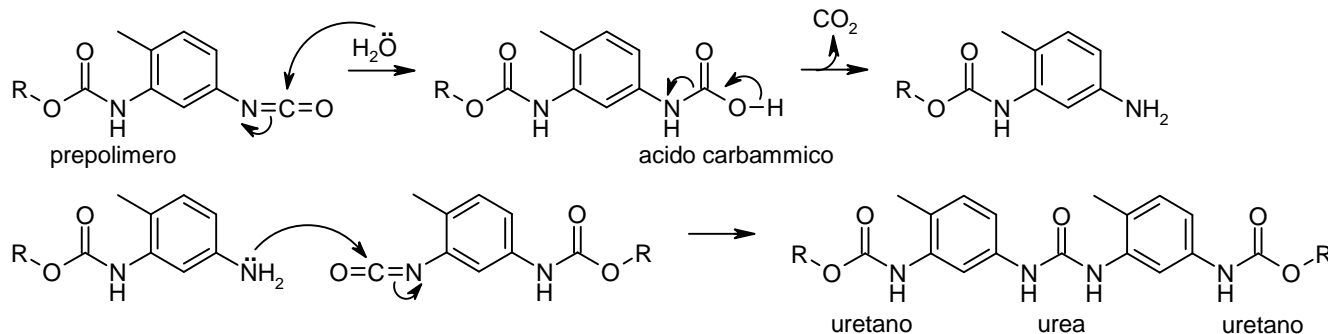
prepolimero

Nella seconda parte si fa reagire il prepolimero con una diammina che unisce tra loro le catene con legami urea.



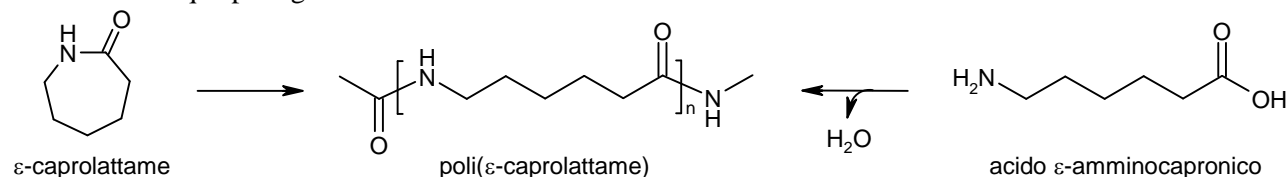
Modulando la lunghezza del PEG si possono ottenere polimeri più **elastici** o più **rigidi**. Per ottenere un polimero elastico, il polietilenglicole deve avere una lunghezza di più di 300 unità monomeriche in modo da formare una lunga catena avvolta a spirale che si può estendere per trazione come una molla, mentre gli anelli aromatici uniti dalla diammina formano una zona più rigida che crea dei punti di adesione tra le catene con i legami di Van der Waals e ne impedisce lo scorrimento. Inoltre, aggiungendo un solvente basso bollente come **pentano**, si ottiene un **poliuretano espanso** perchè il calore liberato dalla reazione provoca l'ebollizione del solvente i cui vapori creano delle piccolissime bolle (aperte). Si ottiene un polimero elastico e spugnoso usato per imbottiture e materassi.

Il poliuretano espanso si può ottenere anche aggiungendo una piccola quantità di acqua al prepolimero durante la messa in opera. L'acqua trasforma le terminazioni isocianato del prepolimero in acido carbammico instabile che si degrada liberando CO<sub>2</sub> e un'ammina. La CO<sub>2</sub> è un gas e fa rigonfiare la resina, mentre l'ammina si aggancia all'isocianato di un altro prepolimero e unisce le catene formando urea. Nell'esempio qui sotto, il diisocianato è TDI.

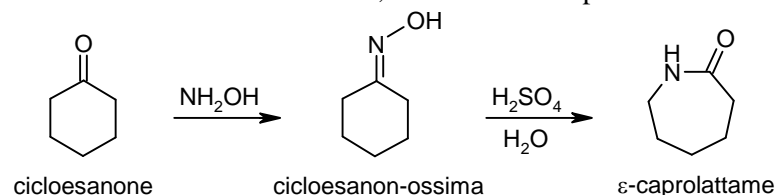


## Poliaddizione con apertura di anello

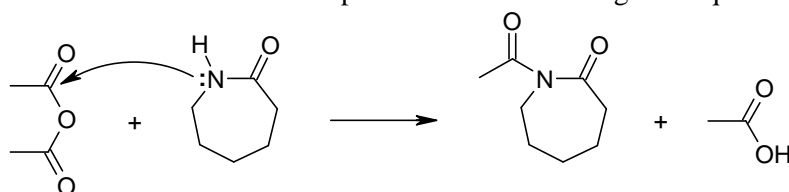
Anche questa polimerizzazione avviene senza espulsione di piccole molecole (poliaddizione), ma forma polimeri che si sarebbero potuti ottenere anche per policondensazione. Le piccole molecole (come  $H_2O$ ,  $HCl$  o  $NH_3$ ) non vengono espulse perchè sono già state perse in precedenza nella chiusura dell'anello. Un esempio classico è la sintesi del **poli( $\epsilon$ -caprolattame)** o **nylon 6**, (lattame significa amide ciclica). Questa poliammide si sarebbe anche potuta ottenere per polimerizzazione dell'acido  $\epsilon$ -amminocaproico, un  $\epsilon$ -amminoacido, espellendo però una molecola di acqua per ogni condensazione.



L' $\epsilon$ -caprolattame si ottiene dal cicloesanoone con le seguenti due reazioni. La seconda reazione, la disidratazione dell'ossima con acido solforico, è nota come trasposizione di Beckmann (è descritta nel capitolo sulle ammine).

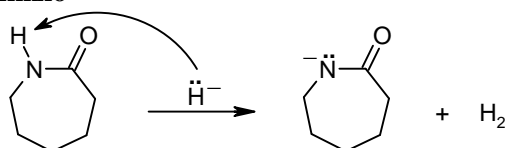


La polimerizzazione del  $\epsilon$ -caprolattame non è condotta nè in ambiente acido, perchè l'ammina che deve fare l'attacco sarebbe protonata e non più nucleofila, nè in ambiente basico, perchè l'anione dell'ammina è un cattivo gruppo uscente. La reazione si realizza con un tipo speciale di polimerizzazione 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.



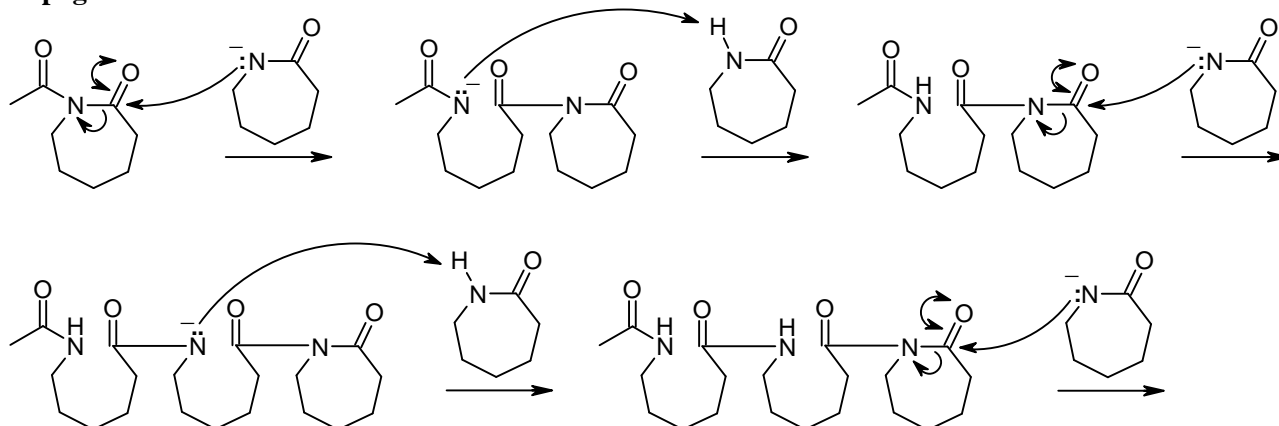
Dopo l'attivazione con anidride acetica, la polimerizzazione viene innescata dall'aggiunta di un idruro di un metallo alcalino come  $NaH$  che prima neutralizza l'acido acetico rimasto dalla prima reazione e poi deprotona alcune molecole di  $\epsilon$ -caprolattame.

### Inizio



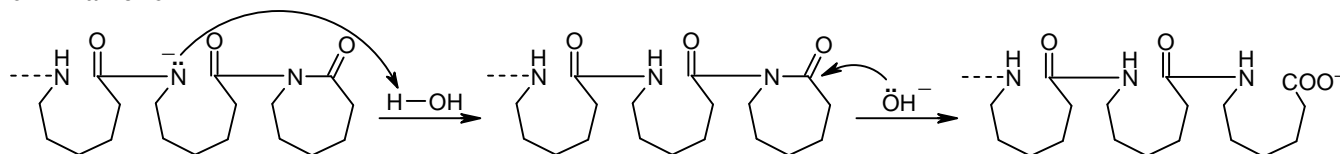
L' $\epsilon$ -caprolattame deprotonato attacca l' $\epsilon$ -caprolattame acetilato in una reazione di apertura di anello nella quale il gruppo uscente non è una ammina, ma un'amide, miglior gruppo uscente perchè è meno basica a causa della risonanza. La reazione di polimerizzazione è veloce e si completa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

### Propagazione

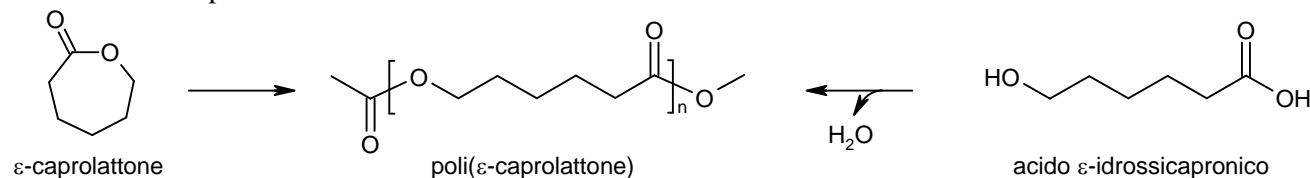


La reazione termina per aggiunta di acqua che neutralizza l'azoto basico e apre l'ultimo anello della catena.

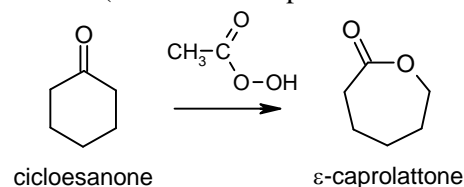
### Terminazione



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 con proprietà interessanti. E' una plastica biodegradabile (anche se più lentamente dell'acido polilattico) per cui trova applicazioni mediche 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.

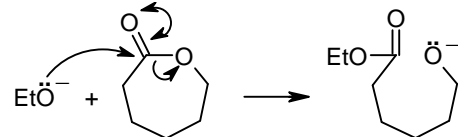


Il monomero ε-caprolattone si prepara con una ossidazione di Baeyer-Williger del cicloesanoone con acido perossiacetico (descritta nel capitolo su aldeidi e chetoni).

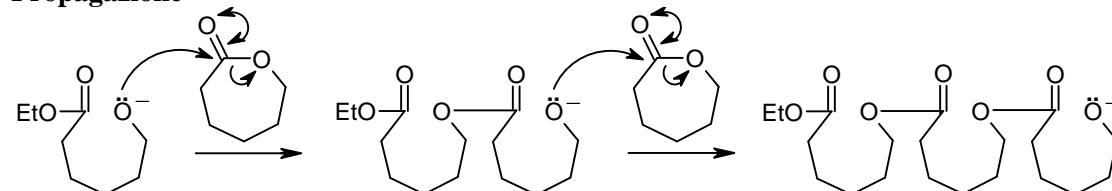


La polimerizzazione anionica è iniziata da un alcossido che apre l'anello del lattone liberando un nuovo alcossido.

### Inizio

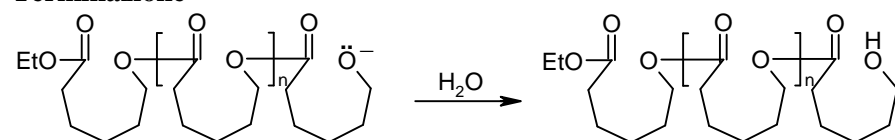


### Propagazione

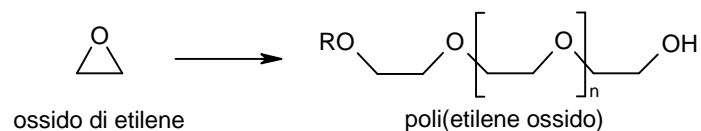


La reazione termina per aggiunta di acqua che neutralizza l'alcossido terminale della catena.

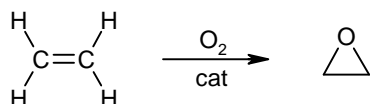
### Terminazione



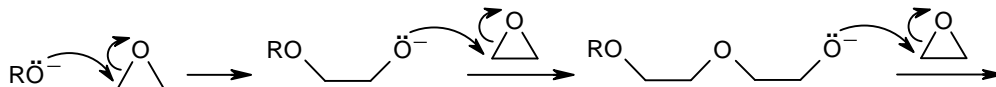
Per concludere citiamo un altro importante polimero che si ottiene per poliaddizione con apertura di anello, il **PEO** o **poli(etilene ossido)** un polimero che mostra interessanti proprietà come conduttore ionico e trova applicazioni nelle moderne batterie ai litiopolimeri. Il PEO è un polietero ad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



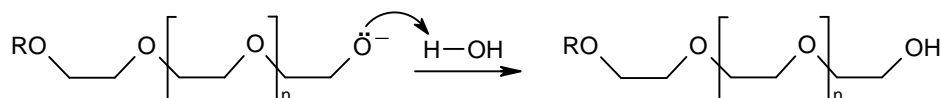
Il monomero di partenza è l'ossido di etilene, un epossido, che si ottiene dall'etilene per ossidazione con ossigeno e catalizzatore.



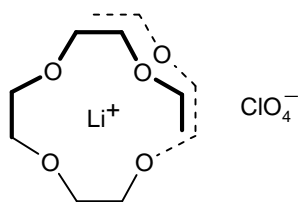
La reazione di polimerizzazione è anionica e può essere iniziata da alcossidi o da ammine.



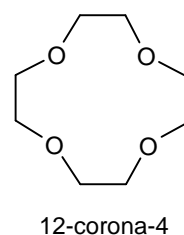
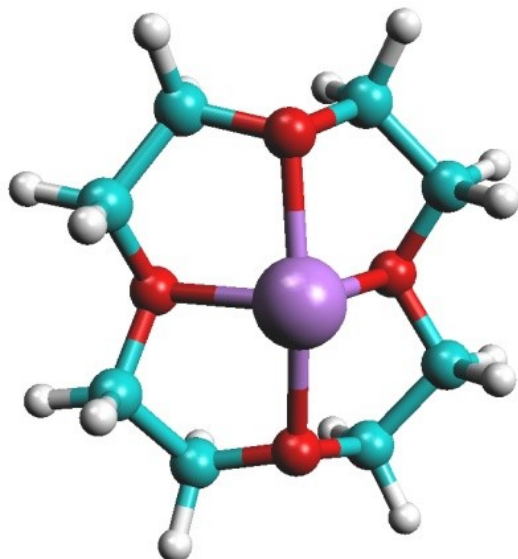
La terminazione è provocata dall'aggiunta di acqua.



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 un canale polare 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  $\text{Li}^+$  entrano nei canali dove sono liberi di muoversi. 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.

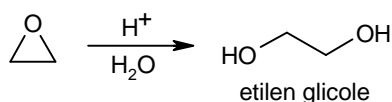


Un complesso simile si forma tra  $\text{Li}^+$  e l'etere corona **12-corona-4**.

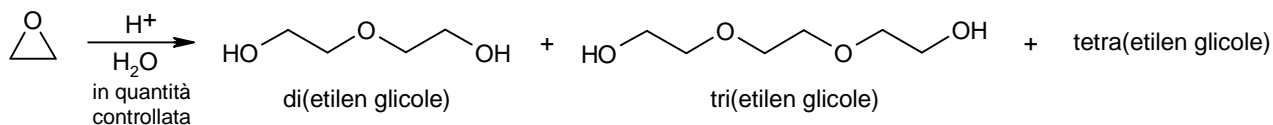


Il  $\text{Li}^+$  rimane esterno alla cavità di 12-corona-4 e, in soluzione, forma un complesso a sandwich tra due eteri corona. Il PEO invece fornisce, nella spirale successiva, i due legami mancanti per coordinare al meglio gli ioni  $\text{Li}^+$ . Il punto terminale di ogni catena deve avere una certa mobilità per far giungere lo ione litio alla catena successiva. Per questo la conducibilità ionica esiste solo al di sopra della temperatura  $T_g$  di fusione della parte amorfa ( $-10\text{ }^\circ\text{C}$  per il sistema PEO-Li), ma la conducibilità diventa ottimale sopra la temperatura  $T_m$  di fusione della parte cristallina ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) 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.

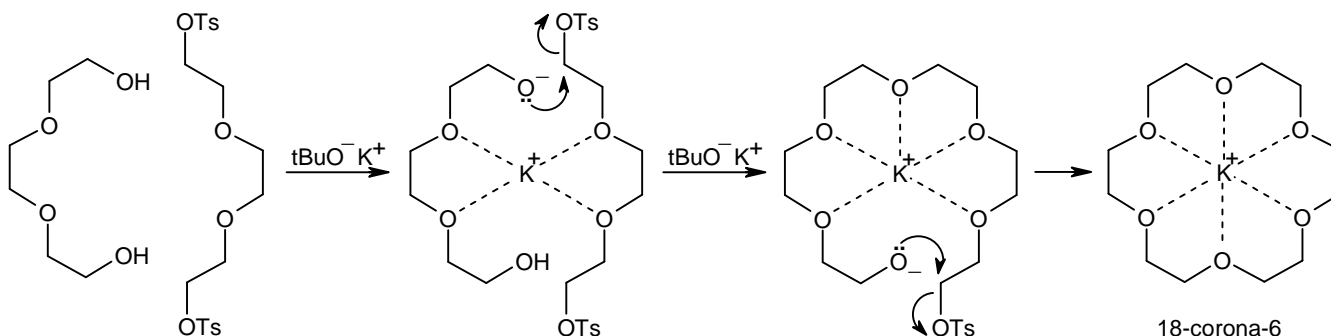
Se la reazione viene fatta in presenza di acqua e  $H^+$ , si ha la semplice apertura dell'anello dell'epossido e si ottiene etilen glicole che è usato come liquido di raffreddamento nei motori.



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.

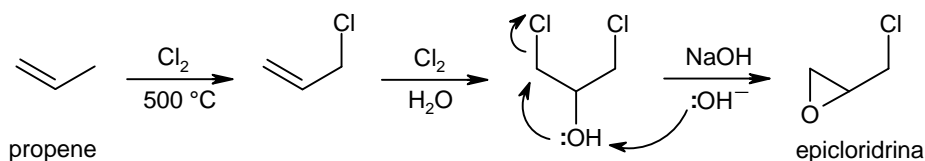


Senza gli ioni potassio la sintesi fallisce e produce solo molecole lineari.

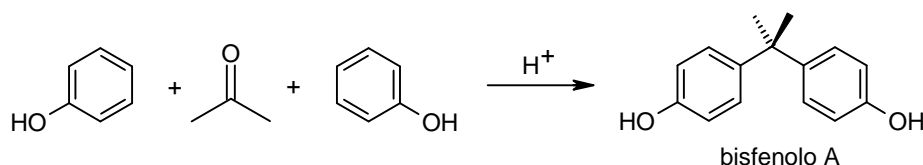
## Policondensazione con reazioni $SN_2$

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  $SN_2$  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 a seconda di quale resina si vuole ottenere. In una colla molto tenace il secondo componente è un'ammina polifunzionale, **dietilentriammina** 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.

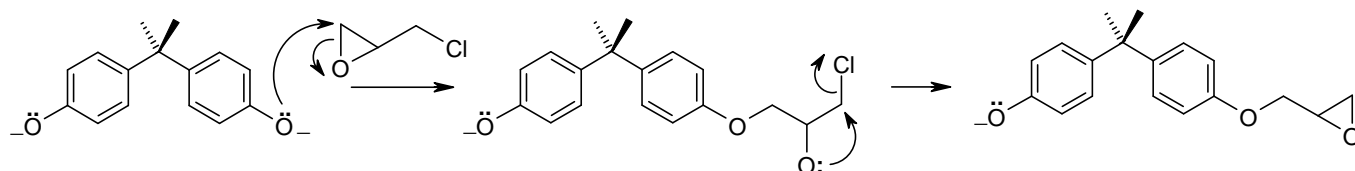


Il **bisfenolo A** si ottiene per condensazione di un eccesso di fenolo con acetone in catalisi acida. Il meccanismo di questa reazione è descritto a pagina 28.



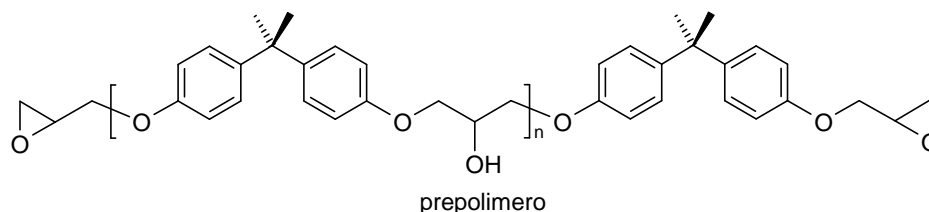
Nella prima parte della sintesi della resina epossidica si forma un **prepolimero** che contiene circa 10 unità di bisfenolo A. La sintesi del prepolimero comincia con il bisfenolo A in forma anionica che attacca l'epicloridrina con una reazione  $SN_2$  di apertura dell'anello epossidico. L'alcossido formato in questo passaggio produce subito un secondo anello epossidico espellendo un  $Cl^-$  con una reazione  $SN_2$  interna.



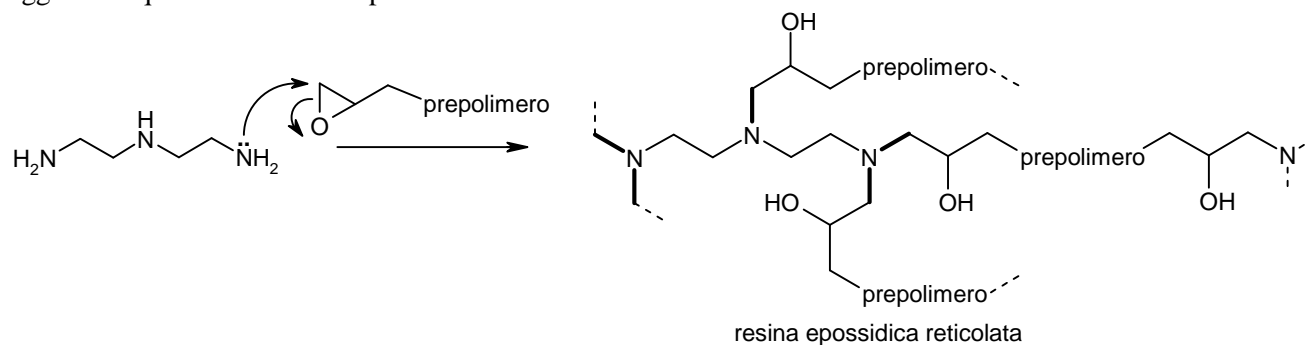


Questo nuovo anello epossidico può essere attaccato da un altro bisfenolo A e così la reazione di allungamento di catena può proseguire.

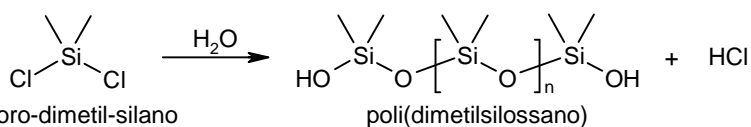
La quantità di epichloridrina deve essere in leggero eccesso rispetto al bisfenolo A, così il prepolimero che si ottiene termina ad ogni estremità con un anello epossidico che può rimanere stabile in attesa che si completi la polimerizzazione quando verrà aggiunto il secondo componente.



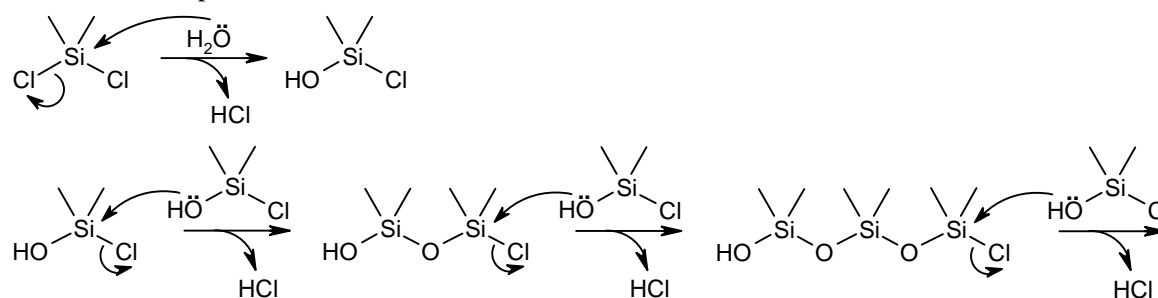
Quando il prepolimero viene mescolato con dietilentriammina, i gruppi amminici del nuovo reattivo attaccano gli anelli epossidici con reazioni SN2 di apertura di anello, ma dato che i gruppi NH<sub>2</sub> possono reagire due volte e i gruppi NH una volta, si possono avere cinque legami di reticolazione 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. Sono formate da due monomeri bifunzionali alternati, il primo è dicloro-dimetilsilano, il secondo è acqua, che forma ponti eterici tra atomi di silicio. La catena principale è un polisilossano cioè è costituita da una sequenza -Si-O-Si-O- tipica dei silicati, che resiste agli agenti chimici e al calore (fino a 250 °C), grazie al fatto che il legame Si-O (103 kcal/mol) è più forte del legame C-C (85 kcal/mol). Variando i sostituenti del monomero diclorodimetilsilano si possono avere polimeri lineari, per ottenere oli, o reticolati, per avere elastomeri o materiali più rigidi resistenti all'acqua, ai microorganismi, alla luce, al calore. Il polimero di base è un **poli(dimetilsilossano)** con riferimento all'unità ripetente.

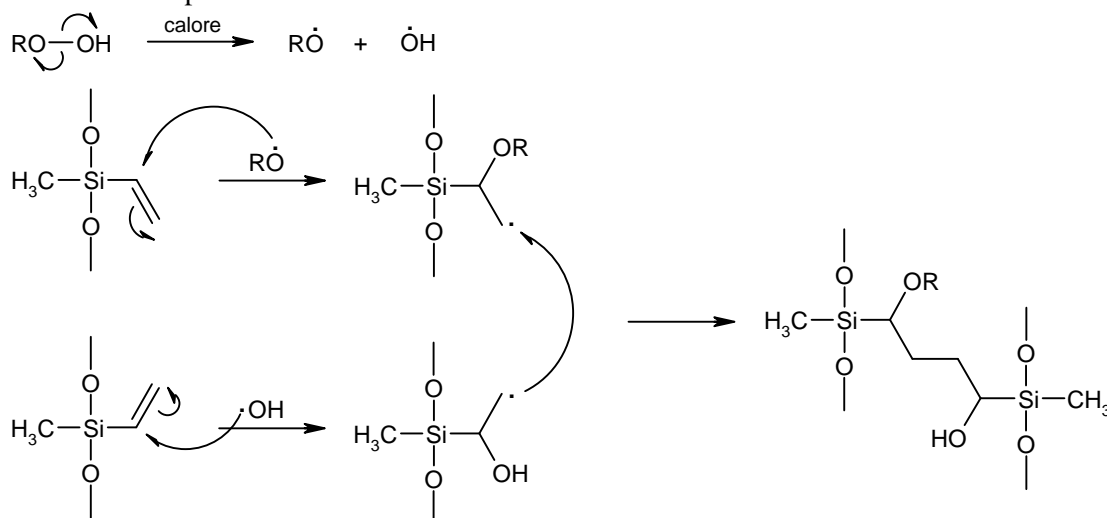


Durante la reazione, l'acqua trasforma il diclorodimetilsilano in un silanolo. Il polimero lineare si ottiene con l'ossidrilico del silanolo che attacca, via SN2, un'altra molecola sul silicio legato al cloro. Dato che il silicio subisce le reazioni SN2 più facilmente del carbonio, la catena cresce velocemente.



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

tricloro-metilsilano o di tetraclorosilano, oppure introducendo una piccola quantità di monomeri con sostituenti vinilici che possano produrre una specie di **vulcanizzazione senza zolfo** innescata da perossidi e calore o da catalizzatori al platino.

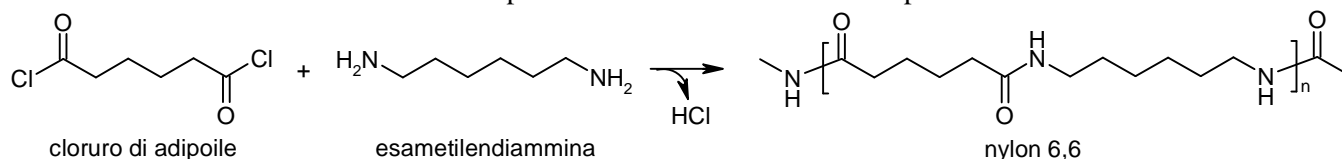


Le catene di polimetilsilossano si avvolgono ad elica con i gruppi metilici rivolti verso l'esterno e quindi hanno basse forze intermolecolari e, dopo la vulcanizzazione, sono agganciate qua e là tra di loro dando al materiale elasticità e flessibilità in un ampio intervallo di temperature, tipicamente da  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Policondensazione con attacco al carbonile

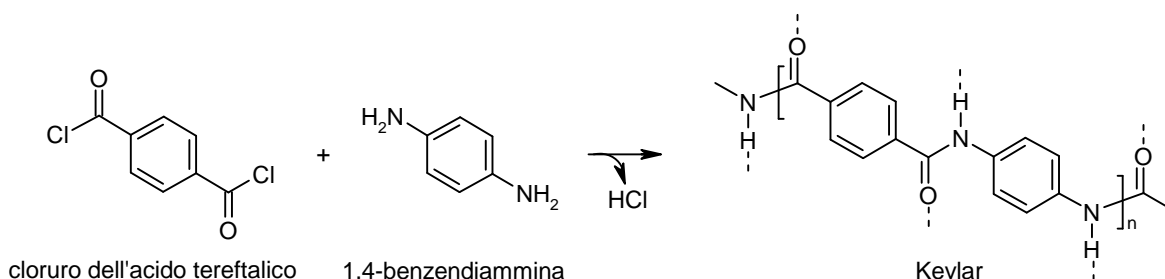
I tipici polimeri di questa categoria sono poliammidi, poliesteri e policarbonati.

Tra le poliammidi ricordiamo il **nylon 6,6** che è composto di un diacido, acido adipico, e una diammina, esametildiammina. Per accelerare la reazione si preferisce usare il dicloruro che è più reattivo del diacido.



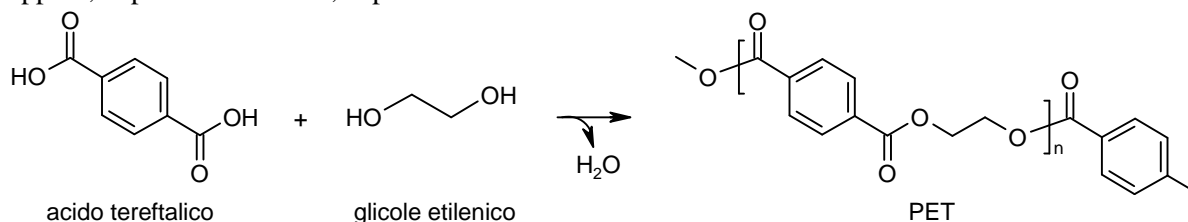
Il legame ammidico garantisce una certa stabilità chimica al nylon e ne fa un materiale robusto e resistente. Anche le proteine sono delle poliammidi e, nel nostro corpo assolvono a importanti funzioni sia strutturali, pensiamo alla cheratina dei capelli e delle unghie, sia chimiche, pensiamo agli enzimi che hanno il compito di catalizzare quasi tutte le reazioni che avvengono nel nostro corpo.

Un altro esempio di poliammide è il **Kevlar**, una poliammide aromatica (aramide) talmente robusta che viene usata per gli elmetti dei soldati e per i giubbotti antiproiettile. Si ottiene facendo reagire il cloruro dell'acido tereftalico con 1,4-benzendiammina

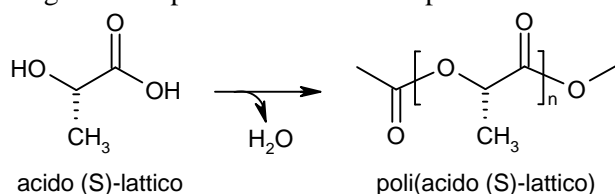


Nella figura sono mostrati con tratteggi i legami idrogeno tra l'ossigeno del carbonile di una catena e l'azoto ammidico di un'altra. Questo materiale ha una particolare resistenza alla penetrazione dovuta alla rigidità della fibra che è costretta a rimanere planare dalla risonanza, al fatto che le fibre si dispongono una di fianco all'altra, unite da legami idrogeno, per formare dei fogli e inoltre al fatto che i vari fogli aderiscono uno all'altro per i legami di Van der Waals tra gli anelli aromatici. Il Kevlar, quindi, può assorbire l'urto di un proiettile deformandosi plasticamente dato che i legami tra le fibre continuano ad esistere anche se queste slittano una rispetto all'altra in seguito all'urto. Tuttavia non protegge contro il taglio di un coltello.

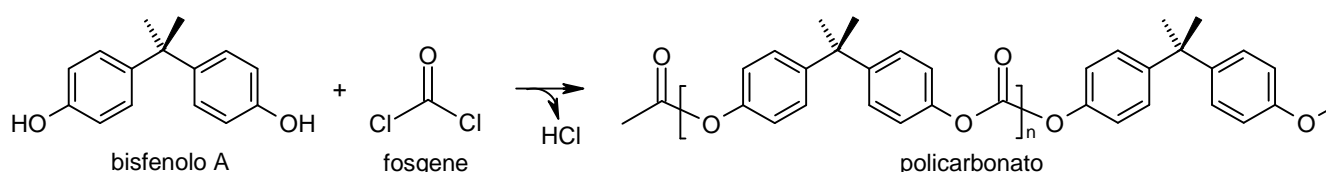
I **poliesteri** che si trovano in commercio sono numerosi. Il più noto è il **PET poli(etilenglicole tereftalato)** che è usato sia per costruire bottiglie e contenitori alimentari che per fare tessuti. Le fibre poliestere possono anche essere mescolate con lana e cotone o prodotte in fibre molto sottili per tessuti come pile o microfibre. Il polimero si può preparare dall'acido tereftalico (un diacido) e da etilenglicole (un diolo) allontanando l'acqua per distillazione, oppure, al posto del diacido, si può usare il dicloruro.



Un altro poliestere è l'**acido polilattico** che è usato per contenitori alimentari biodegradabili, come materiale di deposito per stampanti 3D, o anche in chirurgia per realizzare fissaggi riassorbibili dato che si degrada in circa sei mesi. Si ottiene dalla polimerizzazione dell'acido lattico, un alfa idrossiacido prodotto dalla fermentazione lattica del glucosio che a sua volta si ottiene dall'idrolisi dell'amido di mais. La fermentazione lattica produce l'isomero (S) dell'acido lattico che dà polimeri più cristallini rispetto all'acido lattico racemico. Per ottenere catene più lunghe è indispensabile allontanare per distillazione l'acqua prodotta durante la polimerizzazione.



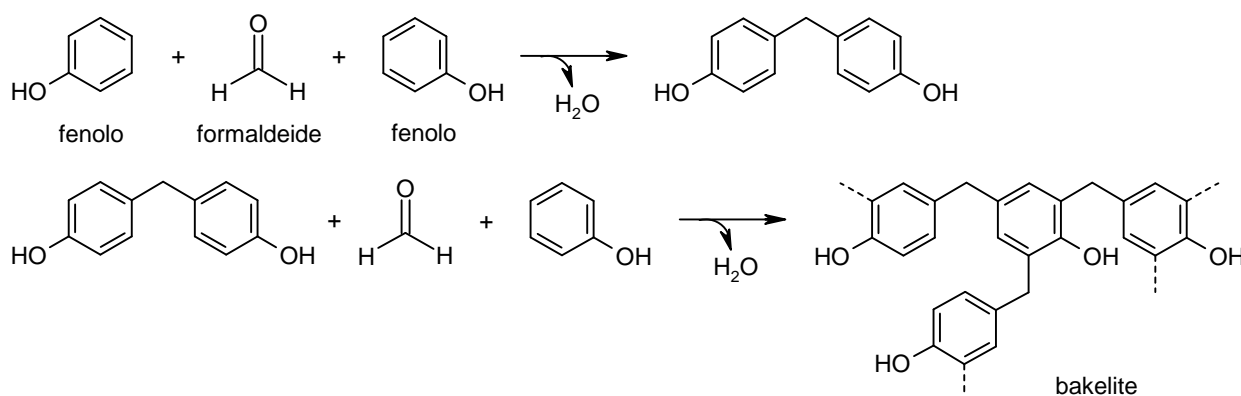
Anche i **policarbonati** si ottengono per attacco al carbonile, infatti sono i doppi esteri dell'acido carbonico. Il più importante policarbonato si ottiene per reazione tra un diolo, il bisfenolo A, e il fosgene.



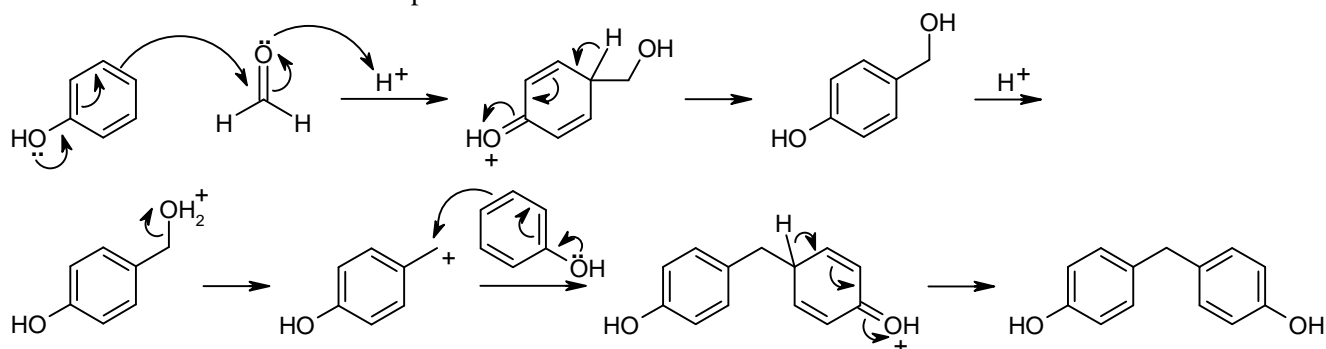
Il polimero è relativamente rigido perchè la risonanza lo rende planare da un anello al successivo e consente alla catena solo minime rotazioni attorno al CH<sub>2</sub> centrale del bisfenolo A. Queste rotazioni sono necessarie perchè il polimero non sia troppo fragile, ma comunque è duro, forte e trasparente. Questo lo rende un ottimo materiale per le lenti degli occhiali, gli obiettivi fotografici, la copertura dei fanali, il supporto dei DVD, gli oblò degli aerei, ecc.

## Policondensazione con sostituzione elettrofila aromatica

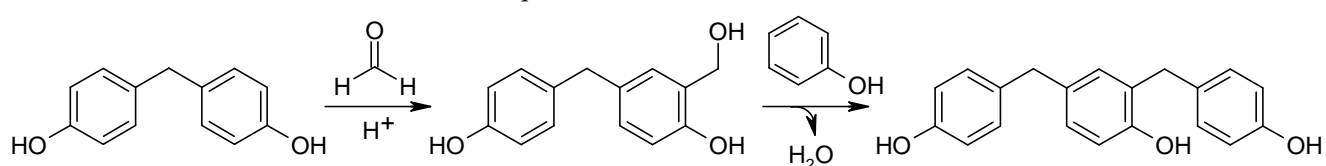
La resina **fenolo-formaldeide**, conosciuta anche come **bakelite**, è stata uno dei primi polimeri commerciali ottenuti. Sfrutta la reazione di sostituzione elettrofila aromatica tra un composto aromatico molto reattivo, il fenolo, e un composto carbonilico molto reattivo, la formaldeide. La reazione comincia producendo un bisfenolo simile al bisfenolo A, ma la grande reattività della formaldeide fa proseguire la reazione fino a formare un polimero estremamente reticolato.



Il meccanismo di reazione per formare il bisfenolo è identico a quello della sintesi del bisfenolo A. Il fenolo attacca la formaldeide, ma, in ambiente acido, l'alcol benzilico formato perde acqua formando un carbocatione benzilico stabilizzato per risonanza non solo dall'anello, ma anche dal sostituente OH in para. Questo carbocatione viene subito attaccato da un altro fenolo producendo il bisfenolo.



Dato che la formaldeide è molto più reattiva dell'acetone, la reazione non si ferma al bisfenolo, ma prosegue con nuovi attacchi di formaldeide e fenolo in sequenza.



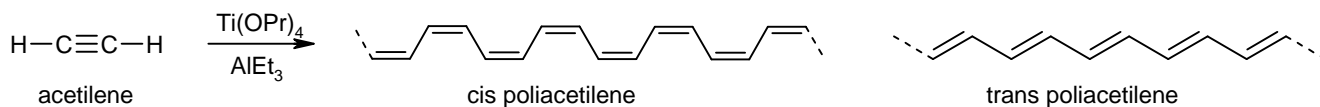
La reazione può proseguire formando catene molto ramificate perchè su ogni anello vi sono tre punti reattivi: la posizione para e le due posizioni orto. La polimerizzazione viene fermata quando il polimero ha raggiunto dimensioni modeste e viene completata all'interno di uno stampo a caldo. L'oggetto che si ottiene ha la forma desiderata, ma non può più essere fuso perchè la reticolazione l'ha reso termoindurente e resiste senza rammollire fino a temperature elevate.

## Polimeri conduttori elettronici

Negli ultimi anni i polimeri conduttori elettronici hanno assunto un'importanza crescente per il loro basso costo di produzione e per la facilità con cui si possono modificare per ottenere materiali innovativi che vengono utilizzati in dispositivi elettronici come OLED, celle fotovoltaiche, sensori e transistor.

I polimeri conduttori elettronici devono possedere **doppi legami coniugati** lungo tutta la catena. Il più semplice polimero di questa categoria è il **poliacetilene** a catena lineare sintetizzato da Natta nel 1958, il cui studio però è stato subito abbandonato perchè si è rivelato insolubile, impossibile da fondere e instabile all'aria.

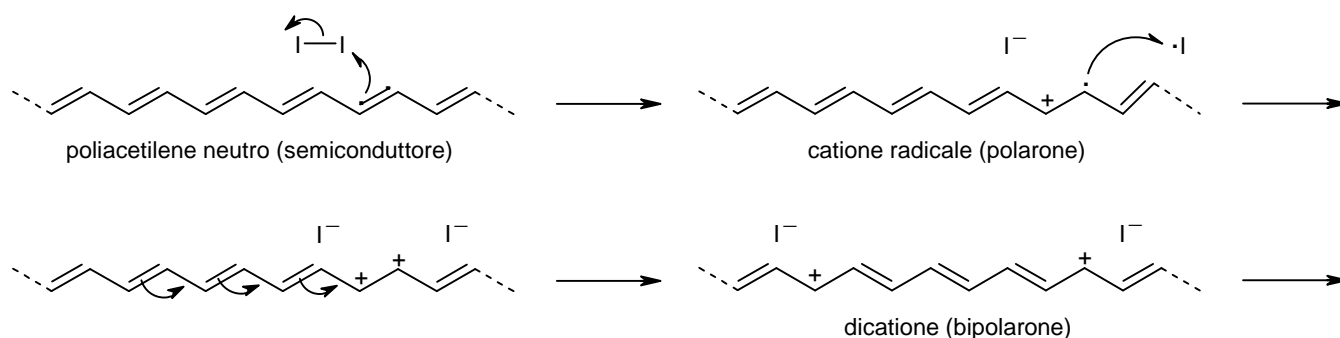
La sintesi del poliacetilene con catalizzatori Ziegler-Natta porta prevalentemente alla forma cis se la reazione viene condotta a temperature molto basse (-78 °C), a temperatura ambiente si ottiene una miscela cis-trans, mentre la forma trans si ottiene a 150 °C.



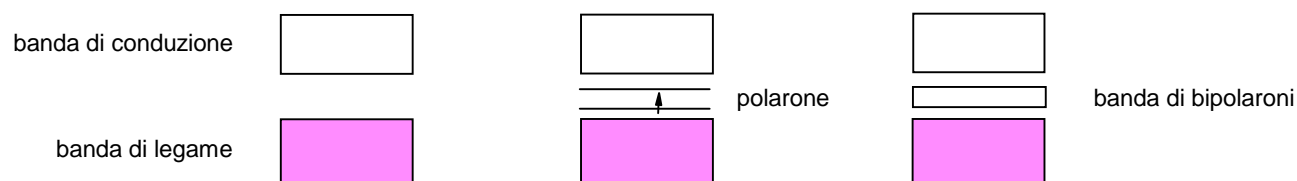
Anche se vengono chiamati conduttori elettronici, in realtà questi polimeri sono **semiconduttori**. Il poliacetilene, per esempio, ha una conducibilità di  $4,4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Quando, però, si sono trovate tecniche per ottenere il poliacetilene in forma di film sottile, si è scoperto che la sua conducibilità aumenta molto se viene esposto a vapori di I<sub>2</sub>. Questa operazione è detta **drogaggio** e produce poliacetilene con una conducibilità di  $10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , non molto diversa da quella dei conduttori metallici (Cu:  $10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

Bisogna sottolineare che il drogaggio di un semiconduttore polimerico è un processo redox e quindi è reversibile, e non va confuso con il drogaggio di un semiconduttore inorganico, come il silicio, che consiste nell'introdurre nel suo reticolo cristallino atomi di natura chimica diversa (arsenico o gallio) con un elettrone di valenza in più o in meno del silicio e quindi è un processo irreversibile.

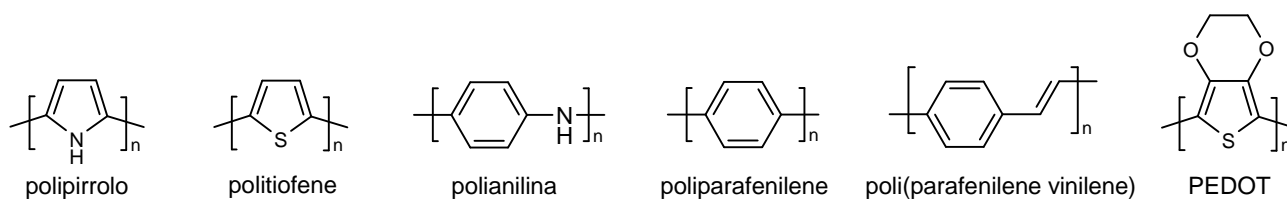
L'ossidazione produce inizialmente un catione radicale chiamato **polarone** che può essere ossidato una seconda volta formando un dicatione chiamato **bipolarone**. Le due cariche elettriche positive del bipolarone tendono a respingersi e si distanziano nella catena in modo che tra una carica e l'altra ci siano tre o quattro doppi legami. Ad ogni carica positiva sul polimero si associa una anione I<sup>-</sup> in modo da garantire l'elettroneutralità. L'ossidazione può essere fatta, oltre che per via chimica con I<sub>2</sub>, anche per via elettrochimica.



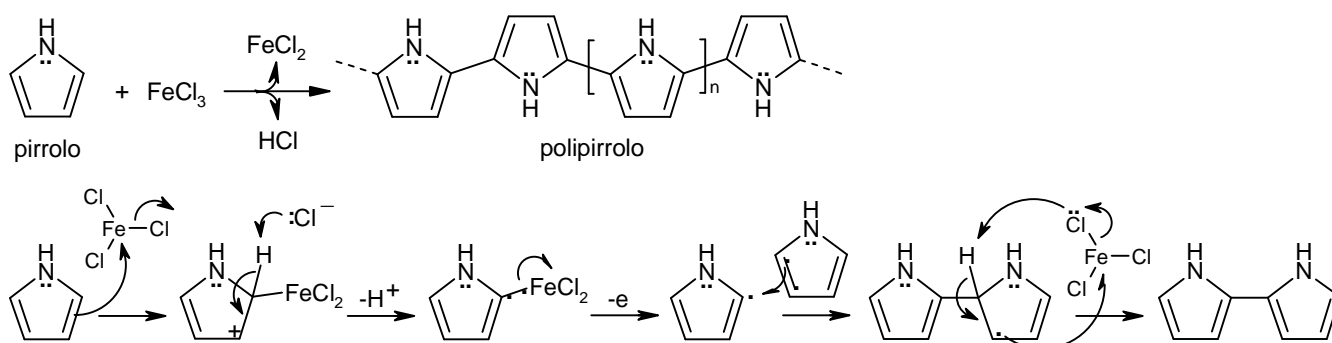
Il polimero neutro è un semiconduttore perchè, tra la banda di orbitali pigreco di legame e quella di antilegame (o di conduzione), ha una differenza di energia abbastanza alta che consente solo a pochi elettroni di passare alla banda di antilegame e di condurre la corrente. I due orbitali pigreco del polaron (catione radicale), coinvolti nella prima ossidazione, si trovano ad un livello energetico intermedio, un orbitale è mezzo pieno, l'altro è vuoto. Dopo la seconda ossidazione gli orbitali vuoti dei bipolaroni costituiscono una banda ad energia intermedia che quindi è più facilmente accessibile dagli elettroni di legame e consente la conduzione.



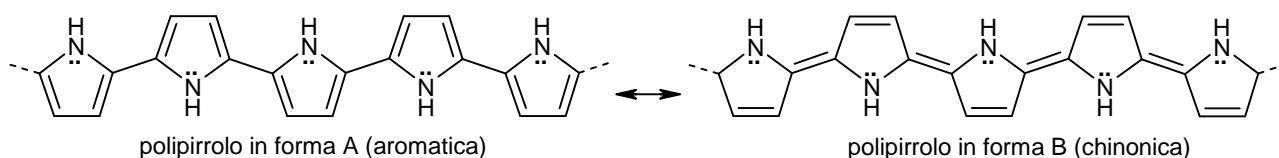
Anche se il poliacetilene drogato ha una buona conducibilità elettrica, non ha trovato finora applicazioni commerciali perchè è troppo sensibile all'aria e all'umidità. Altri polimeri conduttori si sono dimostrati più stabili sia nella forma neutra che in quella conduttrice. La loro conducibilità (circa  $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) è inferiore a quella del poliacetilene, ma è comunque sufficiente per molte applicazioni. Alcuni di questi polimeri conduttori sono polipirrolo, politiofene, polianilina, poliparafenilene, poli(parafenilene vinilene) e polietilendiossitiofene (PEDOT).



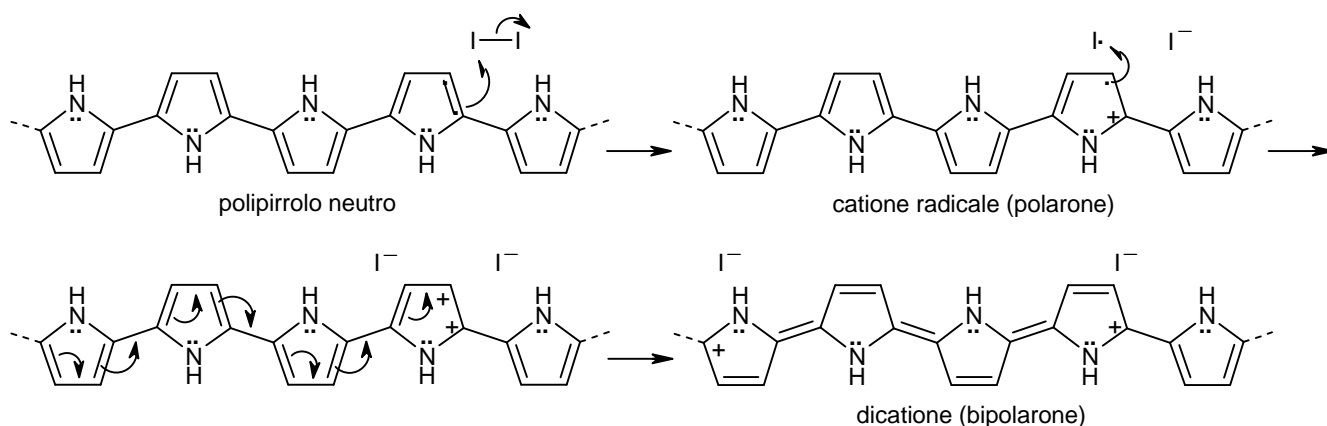
Esaminiamo più da vicino il **polipirrolo** come rappresentante di questa categoria di molecole. La via di sintesi più semplice del polipirrolo è illustrata qui sotto e consiste nel far reagire il pirrolo con un ossidante come  $\text{FeCl}_3$ .



Le due forme limite che il polipirrolo può assumere per risonanza non sono degeneri, cioè non hanno la stessa energia, ma la forma B (chinonica) ha energia leggermente maggiore della forma A (aromatica) e questo ostacola la conduzione nel polipirrolo neutro.



Il drogaggio (ossidazione) del polipirrolo si può eseguire sia per via elettrochimica che per via chimica con  $I_2$  e porta alla formazione di polaroni e poi di bipolaroni nei quali le due cariche positive sono separate mediamente da due anelli. In questo modo si introducono nella catena sia lacune elettroniche che zone con struttura alternata aromatica e chinonica e così la conduzione elettrica è facilitata.



Si sta studiando la possibilità di usare il polipirrolo, insieme ad un derivato del politiofene (PEDOT), nella costruzione di **muscoli artificiali**. In questa applicazione si sfrutta il fatto che le fibre del polipirrolo ossidato sono più lunghe perchè incorporano molti anioni. Quando però si applica un potenziale negativo con un elettrodo, le fibre si accorciano perchè il polipirrolo si riduce, perde le cariche positive dei bipolaroni e quindi espelle gli anioni. Il processo è reversibile e una successiva ossidazione fa allungare ancora le fibre.

Il polipirrolo è anche usato per costruire **biosensori** per la possibilità di legarlo ad enzimi in grado di riconoscere sostanze specifiche.

Il poli(parafenilene vinilene) è usato nella costruzione di **OLED**, diodi organici emettitori di luce. Legando agli anelli opportuni sostituenti e applicando una modesta differenza di potenziale, si possono ottenere intense emissioni luminose in una precisa banda dello spettro. Per costruire lo schermo di un televisore sono necessarie schiere di emettitori OLED nei tre colori primari blu, verde e rosso.

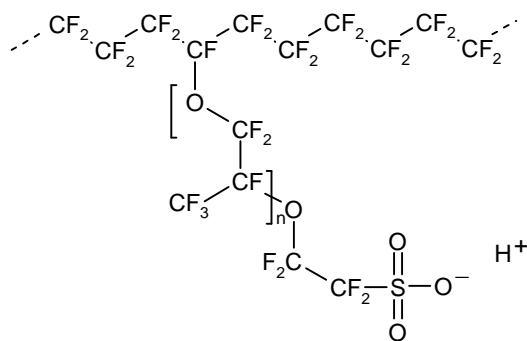
Il politiofene può essere usato per costruire **transistor** ad effetto di campo.

## Polimeri conduttori ionici

I polimeri conduttori ionici consentono il passaggio di una specie ionica mentre tengono ferma quella di carica opposta. Questo può avvenire in due modi: o sciogliendo nel polimero un sale nel quale uno dei due ioni sia di grandi dimensioni e quindi resti intrappolato nelle maglie del polimero, o usando un polielettrolita, un polimero nel quale una delle specie ioniche è legata covalentemente alla catena del polimero.

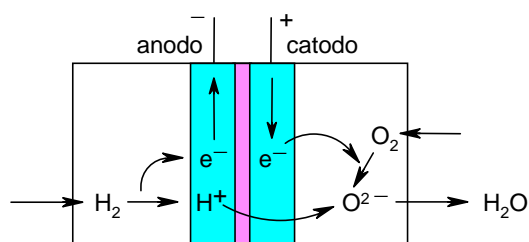
L'esempio più noto di conduttore polimerico del primo tipo è il **PEO** poli(etilene ossido) nel quale è stato sciolto un sale di litio con un anione di grandi dimensioni come **LiClO<sub>4</sub>**. In questo polimero conduttore, gli ioni litio possono scorrere all'interno di canali formati dalle catene di PEO avvolte a spirale con gli atomi di ossigeno rivolti all'interno. Questa struttura ha le dimensioni ottimali per complessare il catione  $Li^+$  e assisterlo nel suo passaggio nel canale. Il PEO è stato descritto nel capitolo sulla poliaddizione per apertura di anello.

L'esempio più noto di conduttore ionico del secondo tipo (polielettrolita) è il **nafion**, che può condurre ioni  $H^+$  o  $Na^+$ . Il nafion è un Teflon modificato con l'aggiunta di gruppi solfonici in modo che mantenga la grande inerzia chimica del Teflon, ma abbia anche la capacità di trasportare ioni positivi.



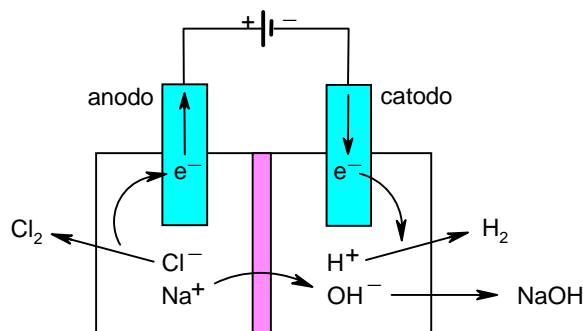
Lungo la catena del Teflon sono agganciate delle catene laterali di poliperfluoroetileneossido alle quali è legato un gruppo terminale perfluoroetileneossido solfonico. La lunghezza delle catene laterali può essere variata per ottenere nafion dalle proprietà volute.

Nel polimero i gruppi solfonici si avvicinano tra loro e formano **canali polari** attorno ai quali si avvolgono le catene apolari. Nei canali polari viene assorbita una certa quantità di acqua. Dato che l'acido solfonico è un acido forte, si trova completamente dissociato e gli ioni  $H^+$  sono liberi di muoversi lungo i canali polari. Il nafion, quindi, è un conduttore protonico e come tale viene impiegato nelle **celle a combustibile a membrana protonica**, la tipologia più diffusa di celle ad idrogeno. Nel disegno che segue la membrana di nafion è rappresentata in color magenta, mentre gli elettrodi sono azzurri.



L'idrogeno gassoso  $H_2$ , che alimenta la cella, arriva sull'anodo e si ossida ad  $H^+$  cedendo elettroni. Attraverso il circuito esterno gli elettroni giungono al catodo e quindi all'ossigeno  $O_2$  che si riduce ad  $O^{2-}$ . Il circuito si chiude ad opera di  $H^+$  che attraversa la membrana protonica di nafion per reagire con  $O^{2-}$  e formare  $H_2O$ .

Se il nafion viene trattato con una soluzione di  $NaOH$ , gli ioni  $H^+$  vengono catturati dagli  $OH^-$  e i cationi liberi di muoversi nei canali polari sono gli ioni  $Na^+$ . In queste condizioni il nafion è un conduttore di ioni  $Na^+$  e viene usato nelle celle elettrolitiche nel **processo cloro soda**.



In queste celle, infatti, al catodo gli ioni  $H^+$  vengono ridotti per produrre  $H_2$ , mentre gli ioni  $OH^-$  rimasti in soluzione richiamano gli ioni  $Na^+$  (che possono attraversare la membrana di nafion magenta) formando  $NaOH$ .

All'anodo gli ioni  $Cl^-$  vengono ossidati per produrre  $Cl_2$  e gli ioni  $Na^+$  in eccesso vengono smaltiti attraverso la membrana di nafion.

Il nafion viene anche utilizzato come **catalizzatore superacido** in reazioni di chimica organica.