

## Corso di chimica macromolecolare II

La Chimica Macromolecolare è la scienza che studia i materiali costituiti da molecole ad alto peso molecolare (polimeri).

La parola **polimeri** significa molte parti e si riferisce a molecole costituite da molte unità elementari, chiamate unità monomeriche. Le unità monomeriche sono le unità strutturali di un polimero connesse tra loro da legami covalenti. Il termine **monomero** si riferisce alla piccola molecola che non ha ancora reagito e che è in grado di polimerizzare (Staudinger, 1920).

Un **polimero** è una sostanza formata da molecole di grandi dimensioni (macromolecola). L'elevato peso molecolare di una macromolecola deriva dal fatto che essa è costituita da migliaia di atomi legati tra di loro da legami di tipo covalente.

Il tipo di atomi che costituiscono la macromolecola (polimero) e la loro posizione all'interno della catena determinano le proprietà chimico-fisiche del materiale, da cui ne derivano funzione ed impiego.

### Monomero, unità strutturale o unità monomerica e polimero

Che cos'è l'unità strutturale? L'unità strutturale è il gruppo di atomi che derivano dal monomero di funzionalità uguale o maggiore di 2 che collegati tra di loro formano una molecola a catena: il polimero.

Che cos'è un monomero? Un monomero è una molecola che deve possedere uno o più siti (funzionalità) capaci di formare legami con altri monomeri.

- Monomeri bifunzionali: l'unità strutturale è in grado di formare due legami, ne sono esempi le ammidi, i monomeri vinilici eccetera.
- Monomeri con funzionalità superiore a due: l'unità strutturale è in grado di formare più di due legami ciascuna ne sono esempio la glicerina e il pentaeritrolo.

Definizione IUPAC di polimero: Una specie caratterizzata da una successiva ripetizione di una o più specie di atomi o gruppi di atomi (unità monomerica costitutiva) legati fra loro in quantità tali da impartire tutta una serie di proprietà che non variano marcatamente per addizione o rimozione di una o qualche unità monomerica.

La formula di un polimero è  $(-A-)_n$  in cui i trattini rappresentano le valenze, ossia rappresentano la ripetizione di A sia a destra che a sinistra n volte. Il pedice n è detto "grado di polimerizzazione" e rappresenta il numero di unità strutturali contenuto in una macromolecola.

## Classificazione dei polimeri

I polimeri possono essere classificati in due categorie:

- Omopolimeri: le unità ripetitive sono tutte uguali fra loro.
- Copolimeri: le unità ripetitive sono diverse fra loro.

### *Gli omopolimeri*

Quando l'unità strutturale che costituisce il polimero è di un solo tipo o quando le unità strutturali sono di due tipi ma necessariamente legate l'una all'altra lungo la catena macromolecolare, si dice di essere in presenza di un omopolimero. L'unità o le unità strutturali vengono chiamate unità ripetitive (l'unità ripetitiva coincide con l'unità strutturale o con la somma delle unità strutturali che in questo caso si ripetono in maniera regolare). A loro volta gli omopolimeri possono essere categorizzati in:

- Omopolimeri lineari: sono caratterizzati da un'unica catena di unità monomeriche tutte uguali. Ne è un esempio il polietilene.
- Omopolimeri ramificati: questi polimeri presentano una catena principale e in alcuni punti ci sono delle ramificazioni, perché la reazione potrebbe essere innescata nella parte laterale. La presenza delle ramificazioni influisce notevolmente sulle proprietà del polimero. Ne è un esempio il polietilene in cui le ramificazioni impediscono a questo di cristallizzare bene, per cui il prodotto finale ottenuto è scadente e ha proprietà meccaniche carenti rispetto a quella del polietilene lineare.

Possono esistere ancora altri tipi omopolimeri con architetture molecolari sempre più diverse come ad esempio gli omopolimeri: a pettine, a stella, ladder ("a scaletta").

- Omopolimeri ladder: i polimeri "ladder" sono anche detti "a scaletta" perché costituiti da due catene distinte collegate insieme a regolari intervalli.
- Omopolimeri ramificati: questi polimeri presentano una catena principale e in alcuni punti ci sono delle ramificazioni, perché la reazione potrebbe essere innescata nella parte laterale. La presenza delle ramificazioni influisce notevolmente sulle proprietà del polimero. Ne è un esempio il polietilene in cui le ramificazioni impediscono a questo di cristallizzare bene, per cui il prodotto finale ottenuto è scadente e ha proprietà meccaniche carenti rispetto a quella del polietilene lineare.

### *I copolimeri*

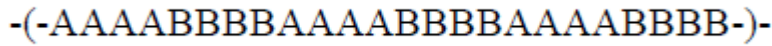
Quando le unità strutturali che costituiscono la macromolecola sono di due tipi, senza alcun vincolo di successione, si è in presenza di un copolimero che può essere alternato (a sequenza ordinata), casuale (o statistico o random), a blocchi e a innesti.

A loro volta i copolimeri lineari possono essere suddivisi in:

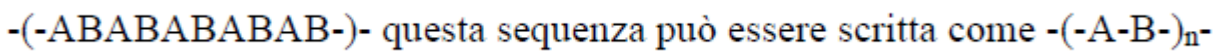
- Copolimeri statistici (o casuali o random): All'interno di questi copolimeri esistono due unità monomeriche A e B. B è distribuito in modo totalmente casuale dunque non vi è alcuna regolarità nella sua disposizione lungo la catena principale.

**Data due unità monomeriche A e B: (-AABBBBABBAABBBABAB-)-**

- Copolimeri a blocchi: I polimeri di questo tipo sono caratterizzati dalla presenza dei blocchi monomerici A e B che vengono sintetizzati tramite particolari tecniche in cui questi non reagiscono tra di loro ma solo con sé stessi. Questi polimeri hanno proprietà intermedie tra le due unità monomeriche: le proprietà fisiche di A sono mescolati con quelli di B.



- Copolimeri alternati (o a sequenza ordinata): All'interno di questi copolimeri uno dei costituenti reagisce più con l'altra unità monomerica che con sé stesso. In questo caso non si riscontrano difetti costituzionali dal momento che l'unità monomeriche si ripetono regolarmente. Le proprietà del copolimero alternato sono del tutto differenti da quelle di A e B.



Ci sono inoltre i copolimeri ramificati:

- Copolimeri a innesto (o aggraffati): In questi copolimeri una delle unità monomeriche è presente all'interno della catena principale, mentre l'altra unità monomerica costituisce le catene laterali.



### Classi di materiali polimerici

- Termoplastici: materiali relativamente rigidi a temperatura ambiente ma che rammolliscono per riscaldamento sopra opportune temperature.
- Termoindurenti: materiali che nello stato finale presentano una struttura tridimensionale rigida immodificabile sia per azione di forze esterne che della temperatura. Ad alte temperature si possono solo decomporre.
- Elastomeri: materiali capaci di subire grandi deformazioni per effetto di piccole forze e di recuperare rapidamente le dimensioni iniziali cessata la causa deformante. A temperatura ambiente sono materiali amorfi.
- Adesivi: Sostanze capaci di legare fra di loro materiali uguali o diversi per semplice contatto superficiale.
- Lattici: sospensioni lattiginose in mezzo acquoso capace di formare una pellicola continua.
- Vernici: prodotti liquidi o in polvere capaci di formare un film solido, continuo e aderente quando applicati sulla superficie di un substrato.
- Espansi: materiali lavorati con una struttura cellulare di bassissima densità con notevole potere coibente, assorbimento acustico, assorbimento d'urto e galleggibilità.

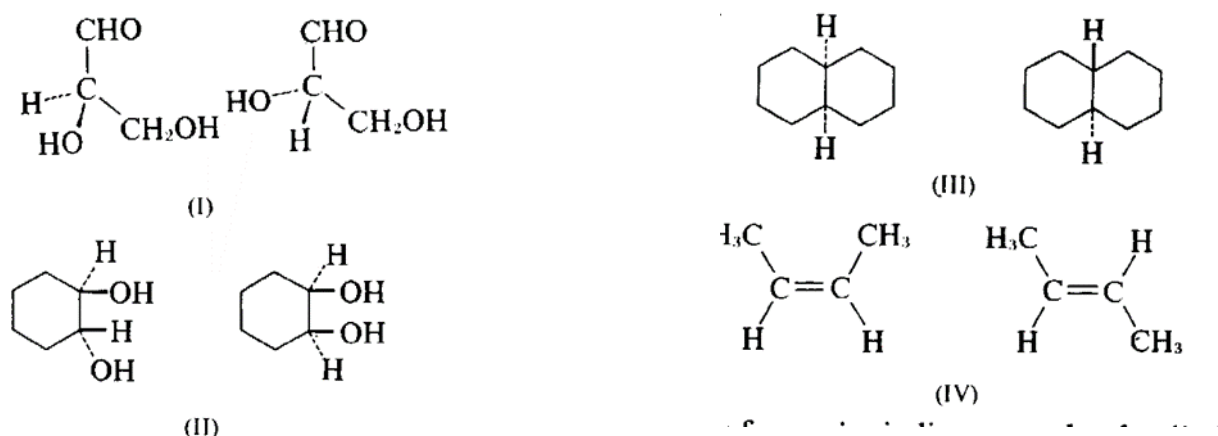
- Fibre: materiali che si prestano ad essere filati ed intrecciati in tessuti e che in genere danno modestissimi allungamenti anche sotto l'azione di notevoli forze.

## Struttura delle macromolecole

La struttura delle macromolecole può essere esaminata a tre livelli tenendo conto della configurazione, della costituzione e della conformazione.

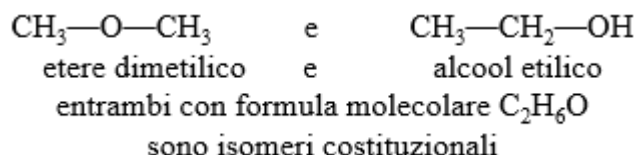
- Analisi configurazionale: Si tiene conto della disposizione degli atomi nello spazio e della presenza di centri di stereoisomeria.

La **configurazione** di una molecola di data costituzione è la disposizione degli atomi nello spazio, senza riguardare come differenti quelle disposizioni che possono essere rese equivalenti solo per rotazioni attorno a uno o più legami semplici. Alcuni esempi di isomeri configurazionali:



- Analisi costituzionale: Si analizzano quali tipi di atomi e quali legami si presentano nella macromolecola.

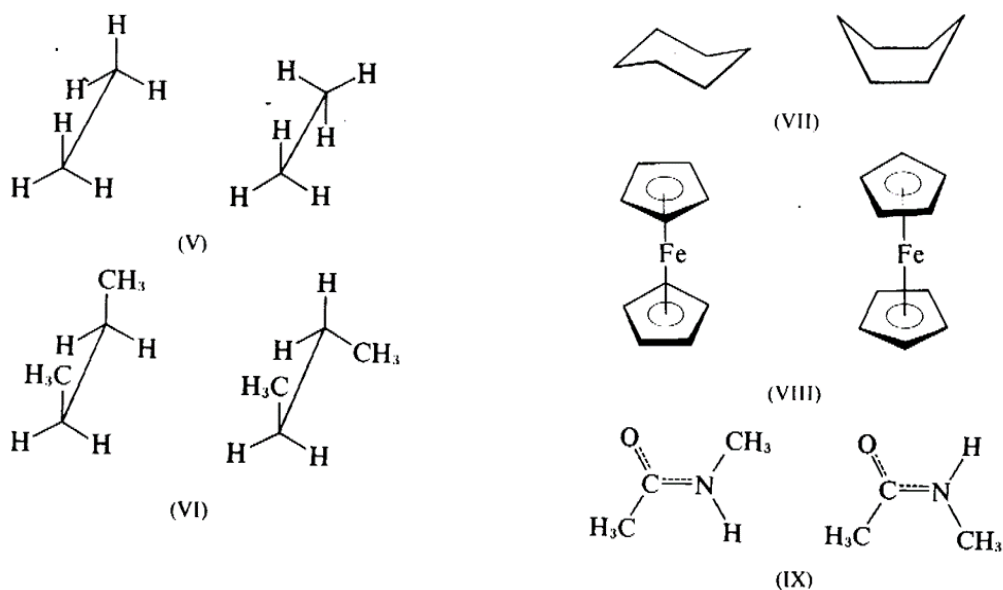
La **costituzione** di un composto di **data formula** molecolare definisce la natura e la sequenza dei legami tra gli atomi di cui è formato. Composti aventi la stessa formula molecolare ma differente costituzione si dicono isomeri costituzionali.



- Analisi conformazionale: Si tiene conto della disposizione nello spazio che segue all'attivazione di angoli di torsione.

Le **conformazioni** di una molecola di data configurazione sono le diverse disposizioni dei suoi atomi nello spazio che differiscono solo per rotazioni intorno a legami semplici. Tale definizione è spesso estesa in modo da includere anche rotazioni intorno a legami  $\pi$  o legami di ordine parziale tra uno e due. Molecole

che differiscono per la conformazione sono detti isomeri conformazionali. Si riportano le coppie di conformeri dell'etano, butano, cicloesano, ferrocene, N-metil acetammide (carbrossamide).



La costituzione e configurazione di un polimero sono proprietà intrinseche del polimero stesso, fissate durante il processo di polimerizzazione e che non possono essere cambiate se non spezzando i legami covalenti e formandone altri.

Tuttavia, ciascuna macromolecola di un dato polimero può adottare conformazioni differenti. La conformazione definisce la disposizione relativa spaziale degli atomi nella macromolecola e quindi la forma della molecola.

La **conformazione** può essere specificata da un insieme di  $n$  vettori di legame che connettono atomi vicini.

