

LABORATORIO POLIMERI

GPC

Il peso molecolare e la distribuzione dei pesi molecolari permettono di caratterizzare un materiale polimerico. Per ricavare il peso molecolare si utilizzano i metodi assoluti o relativi.

- Metodi assoluti: mettono in relazione costanti tabulate con valori sperimentali
- Metodi relativi: si ha la costruzione di un grafico con retta di calibrazione (GPC)

La cromatografia a permeazione di gel (GPC) consente di ricavare il peso molecolare medio numerale M_n , ponderale M_w e la polidispersione. Si utilizza per separare macromolecole in base alle dimensioni.

Una soluzione di polimero viene fatta percolare attraverso una colonna cromatografica riempita di un gel poroso, solitamente lo STIRAGEL che è un copolimero di stirene e divinilbenzene che rigonfia in solventi dando una massa spugnosa. Le macromolecole interagiscono con la fase stazionaria in funzione della loro dimensione: le catene più lunghe non riescono ad attraversare i pori del gel e per questo motivo escono per prime dalla colonna; le catene più piccole, invece, al diminuire della dimensione riescono sempre di più a penetrare nei pori e, di conseguenza, usciranno via via per ultime.

Il valore del volume di ritenzione (volume sfruttato dal soluto) V_r è dato da

$$V_r = V_0 + K_{sec} V_i$$

- V_0 è il volume interstiziale tra le particelle di gel
- K_{sec} , coefficiente di distribuzione, è la frazione di volume di poro accessibile al soluto rispetto al volume totale del poro stesso
- V_i è il volume interno dei pori del gel

K assume valori da 0 a 1; se è zero le molecole sono troppo grandi e non attraversano i pori, se è 1 le molecole entrano e ne sfruttano tutto il volume.

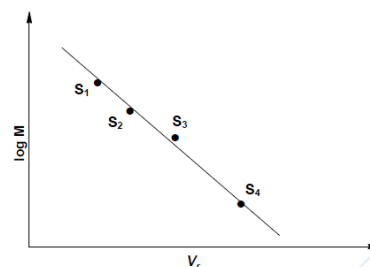
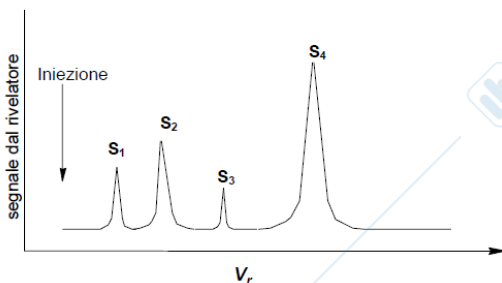
Calibrazione

Il volume di ritenzione V_r è correlato al peso molecolare M dall'espressione:

$$\log M = \log A - B V_r$$

dove A e B sono costanti caratteristiche dello strumento che dipendono principalmente dal tipo di fase mobile e stazionaria impiegate e dalla natura dello standard utilizzato.

Si procede effettuando un'analisi di una miscela standard di polimeri monodispersi a peso molecolare noto e si registrano i volumi di ritenzione. Si riportano poi in grafico per ottenere la retta di calibrazione.

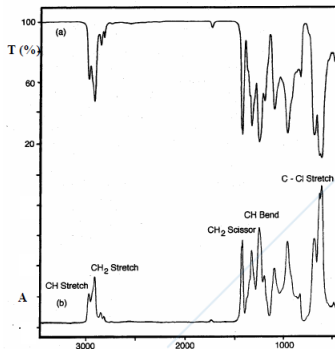


Analisi del campione

Quanto più allargato sarà il picco tanto più il polimero sarà polidisperso.

Spettroscopia infrarossa

È la tecnica più utilizzata per lo studio della struttura polimerica e l'analisi dei gruppi funzionali.



Funzionamento: ad una certa temperatura tutte le molecole hanno dei movimenti vibrazionali; una molecola può assorbire la radiazione incidente ed aumentare la sua vibrazione ma l'energia deve coincidere con la differenza tra lo stato eccitato e quello fondamentale. I principali moti sono lo stretching e il bending. L'energia di vibrazione dipende dalla forza del legame e dalle masse degli atomi. Questo consente di identificare gruppi funzionali e tipo di sostituzione.

L'intensità viene espressa in assorbanza A, o trasmittanza, che è il rapporto tra l'intensità del campione e quella della radiazione incidente sul campione.

I campioni si preparano per casting del film su disco di KBr o per frantumazione in polvere del campione miscelato con KBr e poi trasformato in pasticca.

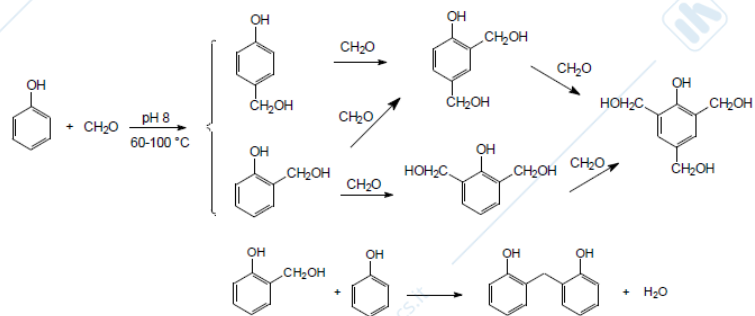
Resine

Le resine sono materiali rigidi e fragili: non si deformano e si rompono facilmente. Sono costituiti da polimeri reticolati > sono insolubili > sono resistenti al calore e agli agenti chimici. Per produrre materiali reticolati è necessario che almeno uno dei due monomeri abbia f>2.

Resine fenoliche: si ottengono per reazione tra fenolo e formaldeide

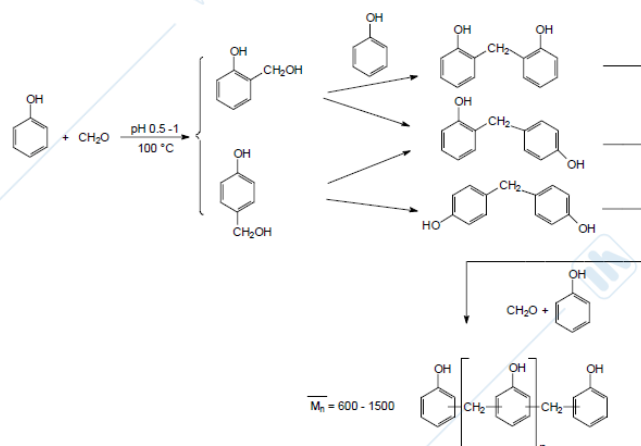
- Resoli: eccesso di formaldeide, ambiente basico.

Si ha la prima metilazione, che è una sostituzione in orto/para dell'anello aromatico. Lavorando in eccesso di formaldeide si ha la formazione di di e tri metiloli. Poi avviene la condensazione che porta alla formazione di altra formaldeide



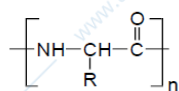
- Novalacche: eccesso di fenolo, ambiente acido.

Le novalacche non sono reticolate e quindi sono solubili.

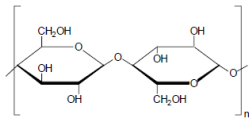


Fibre tessili

- Fibre naturali: lana, seta, cotone

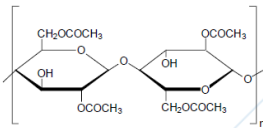


Lana e seta contengono proteine fibrose derivanti da policondensazione di aminoacidi che si differenziano per il residuo R e sono caratterizzate dal legame peptidico.



Il cotone contiene 85% di cellulosa, 10% di acqua e 5% di altre sostanze.

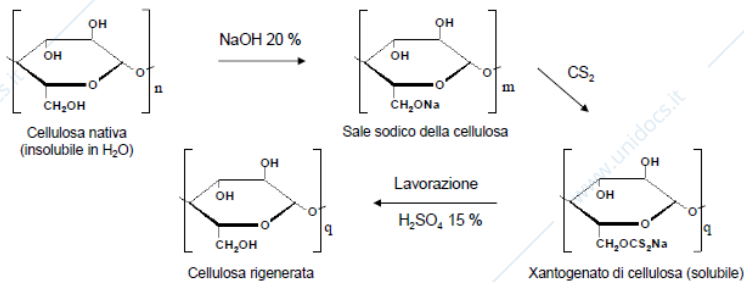
- **Artificiali:** acetato; risultano dalla modificazione strutturale o chimica di sostanza fibrose naturali



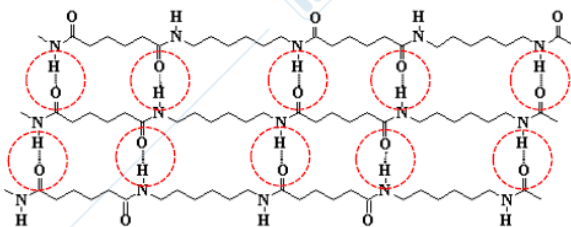
Acetato

Processo viscosa

Rigenerazione della cellulosa: la si tratta prima con NaOH e poi con solfuro di carbonio



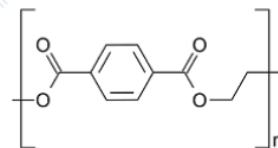
- **Sintetiche:** nylon, poliestere, acrilico; ottenute mediante sintesi chimica.
Caratteristiche: peso molecolare elevato, struttura adeguata, possibilità di allineamento delle catene e sviluppo di limitata cristallinità.



Nylon (poliammide)

Derivano da una reazione di polimerizzazione tra una diammina e un diacido

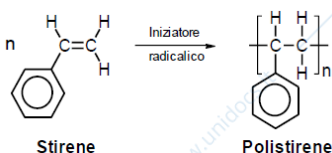
Poliestere: ottenuto dalla policondensazione tra glicole etilenico e tereftalato di metile



Acriliche: poliaddizione di acronitrile

Polistirene

È un polimero vinilico ottenuto mediante polimerizzazione radicalica dello stirene monomero.



È un materiale rigido, leggero, trasparente, con inerzia chimica, bassa conducibilità elettrica, bassa tossicità, fragile. È atattico ma si trova anche sindiotattico e isotattico.

Copolimeri:

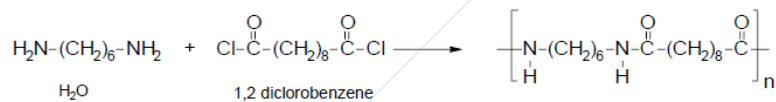
- Gomma SBR: è un copolimero statistico costituito da unità monomeriche di stirene 25% e butadiene 75%. È un elastomero con una buona resistenza all'abrasione e all'invecchiamento e viene utilizzato per pneumatici, soles, tubi ecc.
- Polistirene antiurto HIPS è un copolimero che si ottiene aggiungendo un 5-15% di polibutadiene allo stirene per migliorare la tenacia e la resistenza agli urti.
- Gomma SBS: è un copolimero a blocchi ottenuto per polimerizzazione di stirene e butadiene. Variando la lunghezza dei blocchi di PS o PB si possono ottenere materiali con differenti proprietà fisiche e meccaniche. È un elastomero termoplastico.
- Copolimero ABS: si ottiene per polimerizzazione di stirene e acronitrile in presenza di polibutadiene. Presenta buona lavorabilità, resistenza al calore, rigidità e resistenza agli urti. (es. lego)
- Copolimero SAN: si ottiene per polimerizzazione di stirene e acronitrile. Offre proprietà meccaniche, resistenza chimica e resistenza al calore.

Poliammidi

Caratteristiche: non trasparenti, brillanti, elevata rigidità, elevata resistenza all'urto, buona resistenza chimica, ottima lavorabilità. Vengono usate per vestiti, calze, pneumatici, filtri ecc.

- Nylon 6,6

Il primo 6 lo deve all'esaetilendiammina, mentre il secondo al numero di atomi di C dell'acido.



- Nylon 6,10

