

Poliaddizione

Unione di gruppi reattivi senza la dissociazione di sostanze volatili.

Tecnologia adatta per la **reticolazione** senza pressione \Rightarrow **reazione a catena**.

Prodotti di poliaddizione:

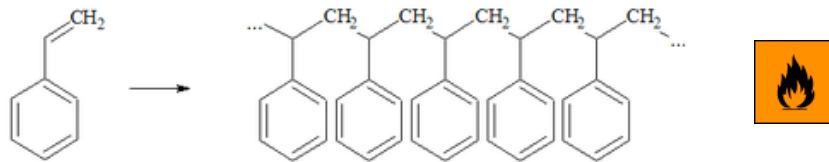
- la maggior parte dei **termoplastici** (polietilene, polipropilene, polivinilcloruro, politetrafluoroetilene, **polistirene**, polimetimetacrilato)
- resine epossidiche, poliuretani.

Stadi di reazione:

- primo stadio (**iniziazione**): radicale iniziatore + monomero \Rightarrow radicale monomero
- secondo stadio (**propagazione**): accumulo di molti monomeri al radicale monomero
- terzo stadio (**interruzione**): saturazione laterale di catene crescenti o aggiunta di inibitori dei radicali

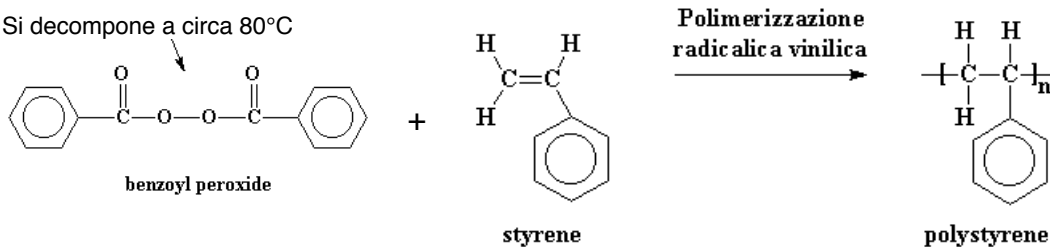
SINTESI IN SOLUZIONE DEL POLISTIRENE

La polimerizzazione dello stirene è una reazione di **polimerizzazione per addizione** che viene spesso iniziata da prodotti (detti *iniziatori*) capaci di produrre radicali, quali ad esempio i **perossidi**.

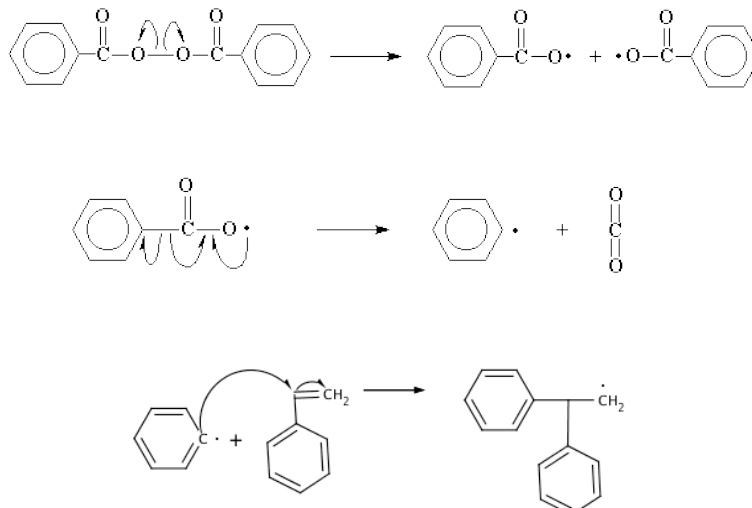


Meccanismo:

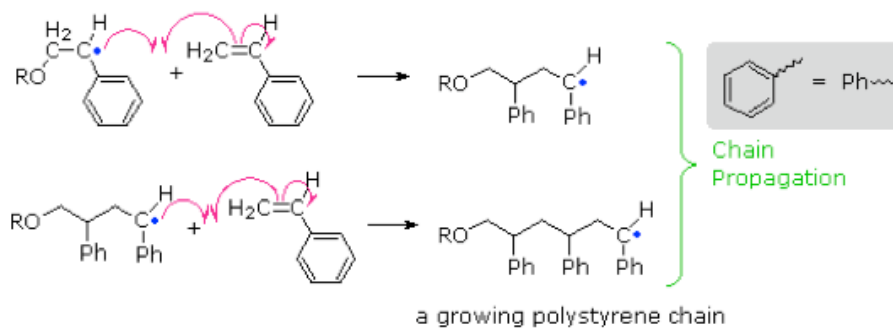
Si decompone a circa 80°C



1) **iniziazione** (formazione dei radicali)

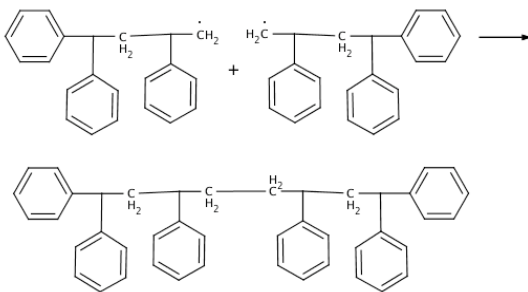


2) propagazione



3) Interruzione

Unione di due catene polimeriche radicaliche o disproporzionamento (estrazione e trasferimento di un idrogeno).



La reazione è **esotermica** e viene condotta in diverse modalità, in funzione del tipo di impianto e dei volumi di produzione coinvolti

- **in massa**: il reattore contiene solo lo stirene e l'iniziatore, la temperatura viene mantenuta tra i 50 °C ed i 150 °C;
- **in sospensione**: lo stirene viene mantenuto sospeso in acqua per agitazione continua; l'aggiunta dell'iniziatore provoca la polimerizzazione delle gocce di stirene, che si trasformano in sferette di polimero;
- **in emulsione**: lo stirene viene mantenuto in emulsione in acqua attraverso opportuni prodotti tensioattivi.

In funzione delle condizioni di reazione è possibile **regolare la lunghezza delle catene** polimeriche, che solitamente consistono di un numero di residui di stirene compreso tra 500 e 2000.

La lunghezza della catena determina la **viscosità** del polimero.

La **polimerizzazione in soluzione** del polistirene, che avviene in presenza di solvente, presenta una serie di **vantaggi**:

- La miscela di reazione ha una minore viscosità, che favorisce quindi il mescolamento delle specie di reazione e una minore difficoltà nello scambio di calore con l'esterno (maggiore controllo esotermico della reazione).
- Minore ricorrenza delle reazioni di **trasferimento di catena intramolecolare**

Gli **svantaggi** sono perlopiù legati alla presenza di solvente, cioè:

- Maggiore volumetria del reattore
- Il polimero ottenuto presenta impurezze che devono essere eliminate, insieme al solvente di reazione: si presenta quindi una maggiore difficoltà nel recupero del prodotto

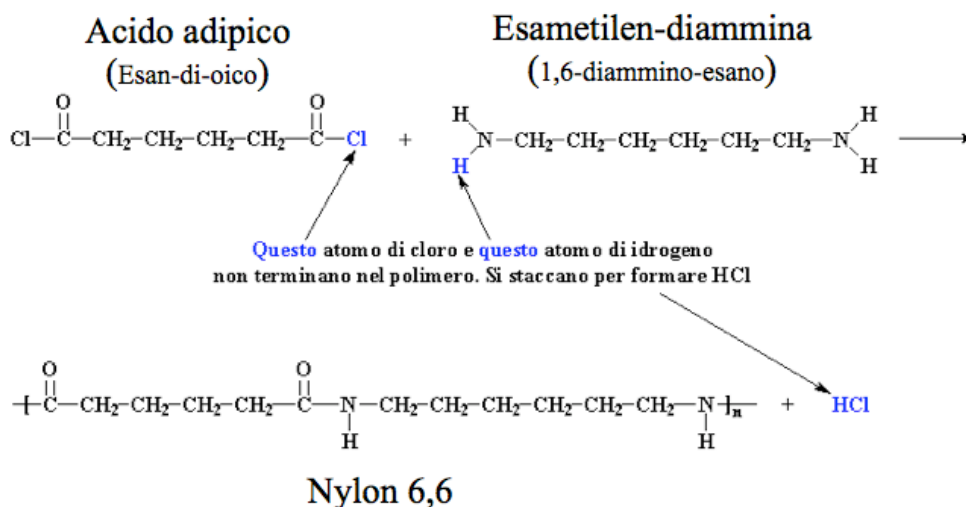
Policondensazione

- i monomeri vengono uniti mediante **gruppi terminali reattivi**,
- dissociazione di **prodotti secondari** volatili (acqua, ammoniaca).
- **reazione difficoltosa** ⇒ **procede a stadi e non a catena** ⇒ per la formazione del polimero occorre che vi sia un urto efficace fra monomeri orientati favorevolmente
- massa molecolare dei policondensati ⇒ dipende da rapporto di massa dei reagenti e dalle condizioni di reazione.

Monomeri con due gruppi reattivi ⇒ lunghe molecole a struttura lineare ⇒ materiali termoplastici: poliammidi, poliesteri.

Monomeri con più di due punti reattivi ⇒ macromolecole reticolate tridimensionalmente ⇒ materiali termoindurenti

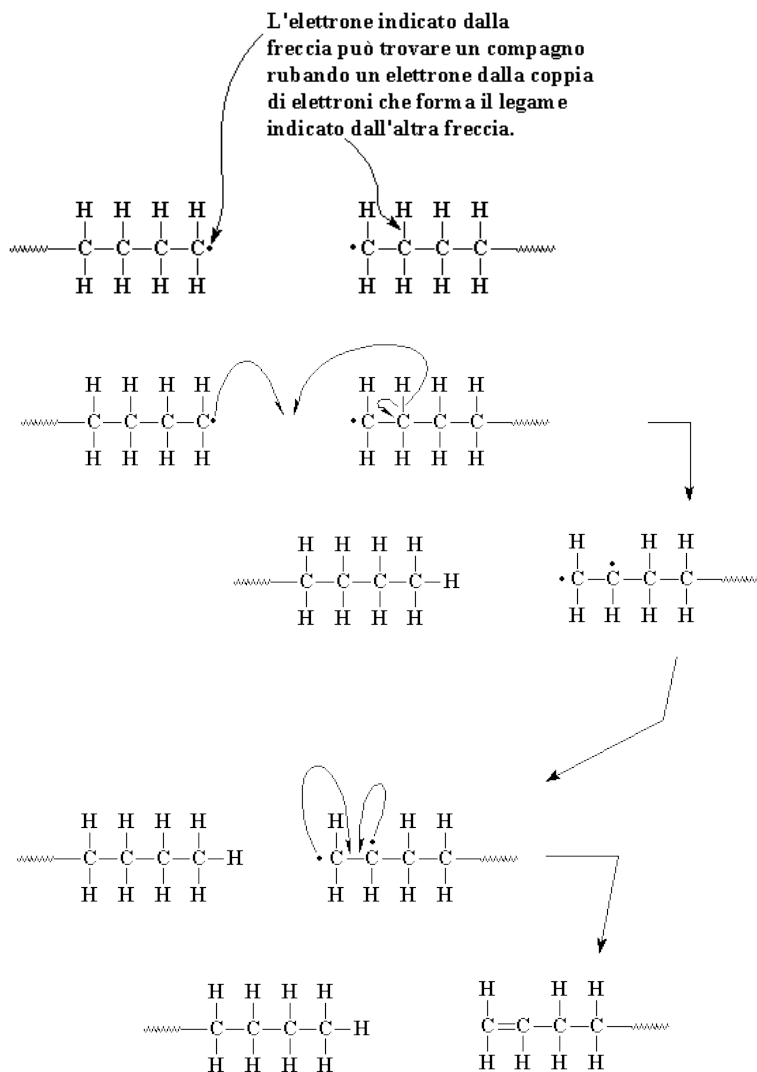
NYLON 6,6



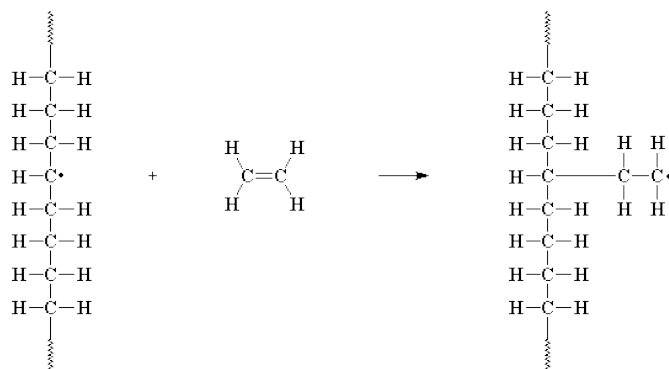
tab. 1. Polimeri prodotti attraverso la polimerizzazione a stadi

POLIESTERE	$n \text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + n \text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH} \rightarrow \text{HO} \left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\text{O} \right]_n \text{H} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$
POLIAMMIDE	$n \text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH} + n \text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2 \rightarrow \text{HO} \left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\parallel}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_6-\underset{\text{H}}{\text{N}} \right]_n \text{H} + (2n-1)\text{H}_2\text{O}$
POLIURETANO	$(n+1) \text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH} + n \text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO} \rightarrow \text{HO} \left[(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{H}}{\parallel}{\text{N}}-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{H}}{\parallel}{\text{N}} \right]_n (\text{CH}_2)_4-\text{OH}$
POLIESTERE	$n \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \rightarrow n \text{HO} \left[\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n \text{H} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

Trasferimento di idrogeno: disproporzionamento



A volte però il radicale in mezzo alla catena può originare **ramificazioni laterali** in questo modo:



Trasferimento di catena

