

CORSO DI LAUREA in SCIENZE CHIMICHE

FONDAMENTI DI SCIENZE MACROMOLECOLARI – I CANALE

PROF. ANTONELLA PIOZZI

Crediti: 9

Insegnamento: Totale 76 ore: 64 ore di lezioni frontali, 12 ore di esercitazioni in laboratorio.

Modalità di svolgimento dell'Esame: Esame scritto più eventuale orale per incrementare il voto.

Programma

Definizioni e classificazioni di Macromolecole.

Caratteristiche configurazionali di catene polimeriche. Definizione di Macromolecola, Polidispersità, Monomero (unità monomerica), Unità ripetitiva, Grado di polimerizzazione, di Oligomeri, Telomeri, Polimeri telechelici, Polielettroliti, Macroioni e Macroradicali.

Tipi di macromolecole.

Polimeri di origine naturale, di sintesi. Omopolimeri e copolimeri: Omopolimeri lineari, Copolimeri lineari alternati, Copolimeri lineari a blocchi, Copolimeri lineari statistici. Polimeri ramificati; Polimeri reticolati; Polimeri ladder (a scala a pioli); Polimeri comb (a pettine); Dendrimeri.

Classificazione in funzione delle proprietà meccaniche. Esempi di tipi di materiali polimerici.

Caratteristiche configurazionali di catene polimeriche.

Polimeri contenenti doppi legami nell'unità ripetitiva; Polimeri contenenti atomi di carbonio asimmetrici nell'unità ripetitiva; La tassia: un po' di storia. Polimeri isotattici; Polimeri sindiotattici; Polimeri ditattici; Polimeri eritro-di-isotattici; Polimeri treo-di-isotattici; Polimeri eritro-di-sindiotattici; Polimeri treo-disindiotattici.

Caratteristiche conformazionali di catene polimeriche.

Il modello della catena liberamente snodata (the random flight chain): Caso della catena con angolo di legame vincolato, Caso della catena con angolo di rotazione interna vincolato; Il rapporto caratteristico; Il raggio di girazione. Conformer o Rotameri o Isomeri conformazionali; Gradi di libertà conformazionale; Le conformazioni possibili; Calcoli semiempirici di energia potenziale per la determinazione delle conformazioni possibili; Energia torsionale, Energia di van der Waals, Energia colombiana, Energia di legame idrogeno; I coefficienti delle funzioni di potenziale; Mappa dell'energia potenziale del n-butano; Mappa dell'energia potenziale del polietilene. Esempi di transizioni conformazionali catastrofiche. Tipi di difetti nella catena polimerica; Difetti reticolari nel PE; I vari tipi di struttura delle proteine: struttura primaria, secondaria, terziaria e quaternaria.

Meccanismi e processi di sintesi di polimeri.

Polimerizzazioni a Stadi: policondensazioni, poliaddizioni, Impiego di monomeri bifunzionali, monomeri polifunzionali e ottenimento di polimeri reticolati, ramificati, a stella; meccanismo di reazione; Grado di conversione (p) e Grado medio numerico (X_n); Cinetica di polimerizzazione.

Polimerizzazioni a Catena: Radicaliche, Iniziazione, Propagazione, Terminazione; Struttura dei polimeri da polimerizzazione radicalica: concatenamenti testa-coda e testa-testa, ramificazioni, stereoregolarità; Fenomeno dell'autoaccelerazione; Inibizione e Ritardo; Distribuzione dei Pesì molecolari; Effetto della Temperatura; Polimerizzazioni Ioniche (Cationiche, Anioniche): Iniziatori, Monomeri, Solventi; Es. di polimerizzazione; Polimerizzazioni stereospecifiche (di coordinazione) Ziegler Natta: Meccanismo; Cenni sui processi di Polimerizzazione.

Cenni sul comportamento dei polimeri in soluzione.

Richiami alle Soluzioni ideali; Richiami alle Soluzioni regolari; Soluzioni polimeriche; Variazione di entropia di mescolamento; Frazioni di volume; Temperatura di Flory; Il volume escluso.

Pesì molecolari, loro distribuzione e tecniche per la loro determinazione.

Peso molecolare medio numerico; Tecniche di misura di M_n . Peso molecolare medio ponderale, Tecniche di misura di M_w : Diffusione della luce, Caso di diffusione della luce in un gas, Caso di diffusione della

luce in una soluzione con particelle puntiformi, Equazione di Debye, Caso di diffusione della luce in una soluzione con particelle non-puntiformi, Zimm Plot. Ultracentrifugazione e peso molecolare medio \bar{M}_z . Peso molecolare medio viscosimetrico, Equazioni di Huggins e di Kramer, Equazione di Mark-Houwink-Sakurada. Gel Permeation Chromatography, Peso molecolare medio GPC.

Aspetti morfologici relativi allo stato solido dei materiali polimerici.

Il modello fringed micelle. La struttura cristallina dei polimeri. I cristalli singoli; Il Long Spacing; Tipi di folds; La settorizzazione. Teoria cinetica della cristallizzazione dei polimeri. La cristallizzazione da soluzione sotto l'effetto di campi di forze elongazionali. La cristallizzazione dal fuso: Gli sferuliti. Annealing, Gli esperimenti di Roe.

Comportamenti termici dei materiali polimerici.

Transizioni termiche dei materiali polimerici: Transizioni termodinamiche del 1° ordine; Determinazione della temperatura di fusione termodinamica o d'equilibrio; Cause dell'allargamento del picco di fusione; Dipendenza di T_m dalla velocità di riscaldamento; Equazione di Thomson-Gibbs; Correlazioni T_m -struttura; La variazione d'entropia alla fusione; Transizioni termodinamiche del 2° ordine; La transizione vetrosa; Obiezioni alla natura termodinamica della T_g . L'amorfo nei polimeri semicristallini; L'amorfo rigido. Le transizioni evidenziate dalla spettroscopia dinamo-meccanica. I meccanismi di Boyer e di Shatzki. Effetti della struttura chimica sulla T_g ; Effetto della polarità sulla T_g ; Effetto del peso molecolare sulla T_g ; Effetto dell'irreticolazione sulla T_g .

Proprietà meccaniche e reologiche dei materiali.

Tipi di comportamento dei materiali; Tipi di sollecitazioni; Tipi di misure. Diagramma stress-strain; Caratteristiche di curve stress-strain; Curve stress-strain di fibre; Curve stress-strain di PVC e PET. Deformazioni ed energia libera. Flusso viscoso: Viscosità dinamica e cinematica, Comportamento Newtoniano, Comportamento Pseudoplastico, Comportamento Dilatante, Comportamento Plastico, Comportamenti tempo-dipendenti, Tecniche di misura; Dipendenza della viscosità dal peso molecolare, Dipendenza della viscosità dalle ramificazioni e dalla polidispersità, Dipendenza della viscosità dalla temperatura; Equazione WLF. Tecnica dinamo-meccanica e modulo complesso. Gli elastomeri, Il comportamento tipico degli elastomeri, Curva stress-strain dell'elastomero, Elasticità di entropia

Polimeri per applicazioni speciali

I polimeri conduttori

Esercitazioni numeriche e di laboratorio su argomenti trattati nel corso

Testi consigliati:

Guaita M., Ciardelli F., La Mantia F., Pedemonte E., Fondamenti di Scienza dei Polimeri, Pacini Editore

Young R. J., Lovell P. A., Introduction to Polymers, CRC Press

W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, Prontuario delle Materie Plastiche, Tecniche Nuove