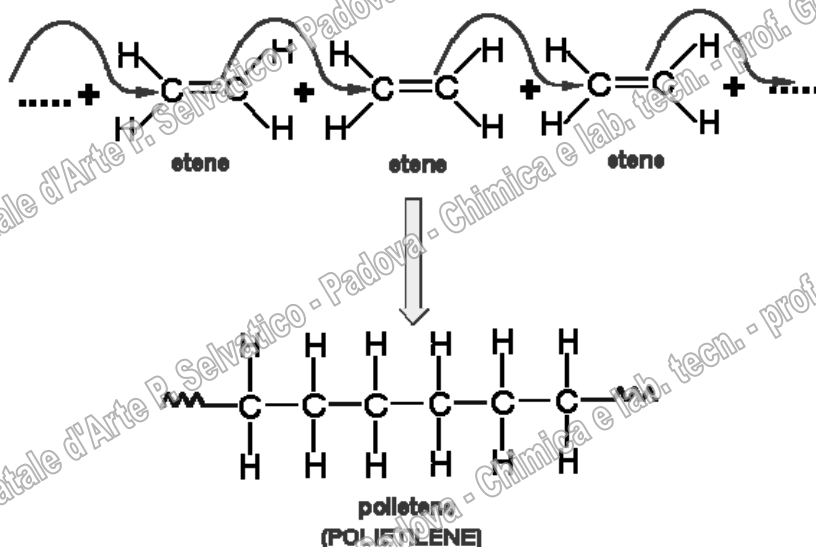


I processi di poliaddizione dell'etene

La **poliaddizione** è tipica delle polimerizzazioni che coinvolgono i **doppi legami** degli alcheni (e derivati). In questo processo gli atomi di carbonio insaturi si legano uno all'altro, il doppio legame è convertito in un legame semplice e nel **polimero** ritroviamo **TUTTI** gli **atomi** che erano presenti nei **monomeri** di partenza.

Facciamo un esempio semplice, considerando l'etene:



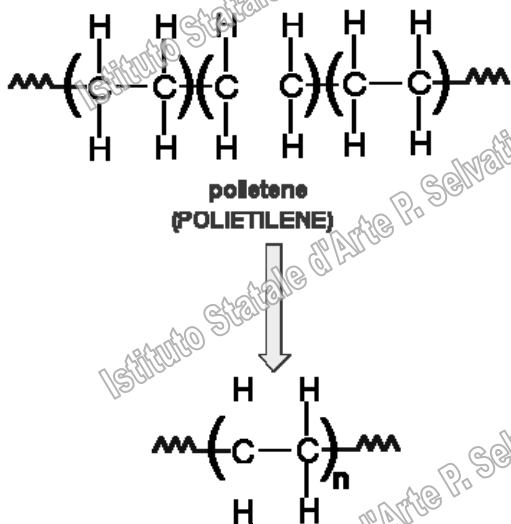
Se guardate le formule potete riscontrare che nel polimero formatosi gli atomi dei monomeri di partenza sono tutti presenti, tanto che il polietene può essere riassunto così:

Il numero n fuori dalla parentesi tonda rappresenta il **grado di polimerizzazione**, cioè il numero di monomeri che entrano nella formazione della catena polimerica.

Naturalmente una rappresentazione di questo tipo non dice sul meccanismo di reazione, sul modo cioè con cui i monomeri effettivamente si legano tra loro.

- Cos'è che ha scatenato tutto questo putiferio?
- Cosa c'è all'inizio e alla fine della catena polimerica?

A rieco i radicali!!

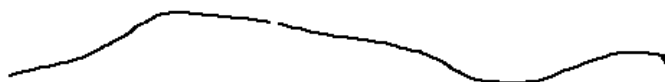


Il modo più tradizionale di polimerizzare l'etilene è quello di sfruttare i **radicali liberi**.

Ve li ricordate? Si tratta di particelle caratterizzate da un elettrone spaiato, dotate di grande reattività, in grado di causare la rapida polimerizzazione dell'alchene di partenza.

Comunque non è tutto oro ciò che luccica: intendo dire che questo processo "via radicali liberi" non è privo di inconvenienti.

Abbiamo già detto che la catena del polietilene dovrebbe essere la cosa più semplice che ci sia, fatta da una lunga catena di atomi di carbonio, con due atomi di idrogeno attaccati a ciascun atomo di carbonio.



una macromolecola lineare di polietilene, o HDPE



una macromolecola ramificata di polietilene, o LDPE

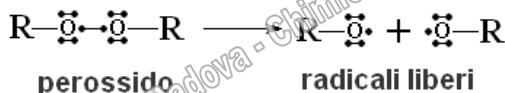
A volte però le cose non vanno per il verso giusto. Capita stranamente che qualche atomo di carbonio abbia un'altra catena di polietilene al posto di uno dei due atomi di idrogeno. Quello che risulta è una macromolecola che ricorda le corna di un cervo ed è detto **polietilene ramificato** o **polietilene a bassa densità** LDPE (low density polyethylene). Se invece **non ci sono ramificazioni** è detto **polietilene lineare** o **polietilene ad alta densità** HDPE (high density polyethylene).

La passione che i fruitori di materie plastiche manifestano per il **polietilene lineare** è giustificata dal fatto che esso è dotato di **migliori proprietà meccaniche** rispetto a quello ramificato. Ciò è dovuto al fatto che le **catene lineari** si "impacchettano" meglio tra loro o, se preferite, **crystallizzano meglio**. Se le macromolecole si "stringono" tra loro questo permette **più forti legami tra le catene polimeriche** (in questo caso **legami di Van der Waals**) e in definitiva un **materiale polimerico di qualità superiore**.

Peccato che con la polimerizzazione radicalica dell'etilene sia inevitabile che si formino le ramificazioni. Perché?

Premettiamo che la polimerizzazione radicalica viene utilizzata per ottenere polimeri non solo dall'etilene ma anche da vari monomeri vinilici, ossia da piccole molecole contenenti il doppio legame carbonio-carbonio.

L'intero processo inizia con una molecola denominata iniziatore, noto anche come **catalizzatore**. Si tratta di un composto instabile, un **perossido** (come il perossido di benzoile) in grado di **generare** con facilità dei **radicali liberi**, per scissione del debole legame ossigeno-ossigeno:

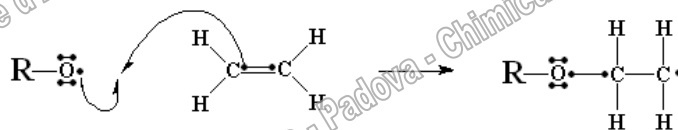


Prendiamo in considerazione uno dei due radicali: si tratta ovviamente di un composto assolutamente **instabile**, avendo **perduto** l'ottetto di **partenza**.

Il radicale libero si guarderà in giro per vedere se in qualche modo, magari reagendo con altre molecole nei paraggi, sia possibile il ripristino dell'agognato ottetto. Se riesce a trovare un **QUALSIASI** elettrone con cui accoppiarsi, lo farà ben volentieri.

Ora il **legame π** carbonio-carbonio dell'etene è un legame che si rompe con una certa facilità ed essendo costituito da una coppia di elettroni è quello che può servire al nostro radicale libero.

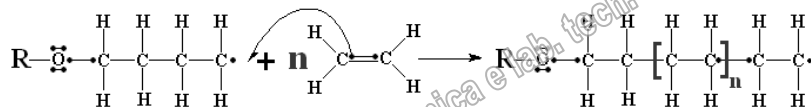
Tuttavia, quando il radicale libero si avvicina alla coppia di elettroni dell'etene non può che rubarne solo uno, per pareggiare il suo elettrone spaiato, formando in tal modo un legame covalente con uno degli atomi di carbonio dell'etene: il secondo elettrone che costituiva il legame π carbonio-carbonio resterà associato al secondo dei due carboni dell'etene:



Questo, come vedete, non può però essere una situazione conclusiva perché la parte del radicale libero adesso è "recitata" dal povero atomo di carbonio sulla destra dell'etene: sarà lui adesso a darsi da fare per il recupero dell'ottetto.

Per questa ragione la reazione appena vista è detta **FASE DI INIZIAZIONE** del processo di polimerizzazione.

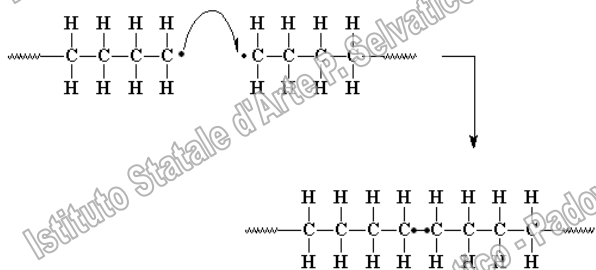
Non ci crederete, questo nuovo radicale reagirà con un'altra molecola di etene e così via:



Questo fase del processo in cui si registra il progressivo inserimento di ulteriori molecole di monomero alla catena in fase di crescita, è la **FASE DI PROPAGAZIONE** del processo di polimerizzazione: reazioni come questa vengono dette **reazioni a catena**.

Comunque anche le cose più belle nella vita hanno una fine e prima o dopo avverranno reazioni che portano alla scomparsa dei radicali liberi e tutto dovrà finire lì: sono le **REAZIONI DI TERMINAZIONE**. Queste possono avvenire in più modi.

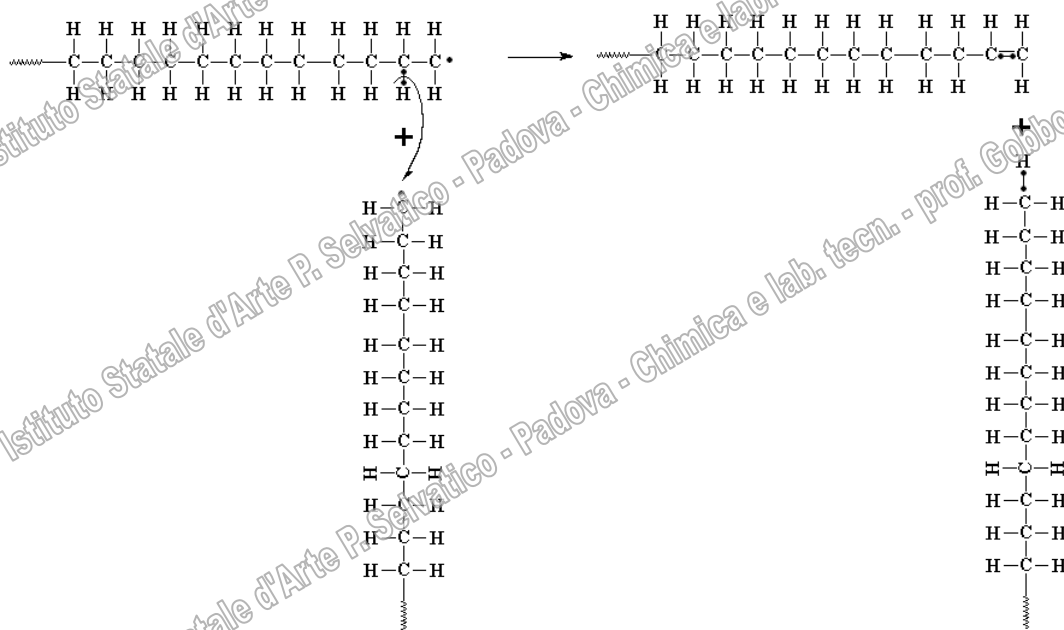
Il modo più semplice è quando le estremità di due catene in crescita si incontrano tra loro, ponendo i carboni che posseggono l'elettrone spaiato esattamente "tete a tete": si forma un legame covalente, si uniscono le due catene e la cosa finisce lì. Vengono chiamate **reazioni di accoppiamento**:



Dobbiamo però riflettere su una questione, legata al calcolo delle probabilità che questa reazione abbia luogo. È del tutto evidente che i radicali liberi abbiano una voglia matta di stabilizzarsi e che lo vogliano fare il più in fretta possibile: è altrettanto evidente come gli scontri tra molecole siano del tutto casuali, non guidati. Che le due catene vadano ad impattare come abbiamo ora descritto mi sembra allora un evento molto poco

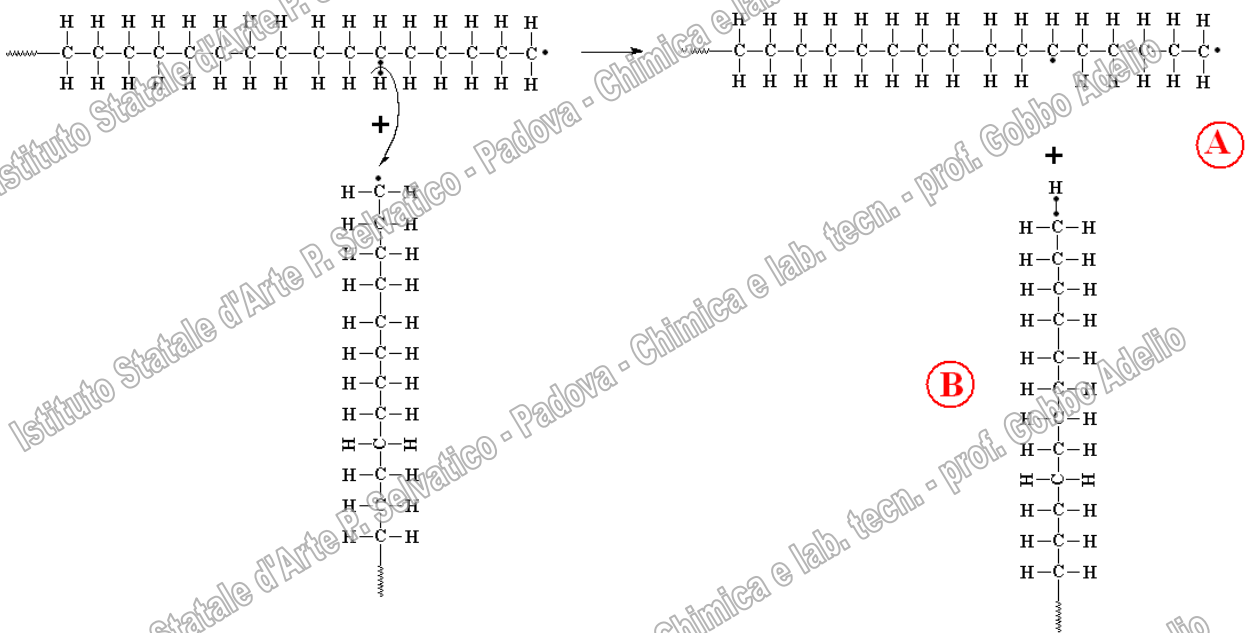
probabile: bello da vedere, "pulito" ma difficile da realizzare. È più probabile invece che lo scontro avvenga su punti diversi della catena. Vediamo allora quali eventi si possono verificare.

Se, ad esempio, una catena radicalica "sbaglia la mira" di un soffio ed impatta su una seconda catena, colpendo un idrogeno legato al carbonio immediatamente a fianco al carbonio con l'elettrone spaiato, non va per il sottile: strappa l'idrogeno con il suo bravo elettrone, lo lega a sé e se ne va per la sua strada. L'altra catena ora è nelle peste: è diventata addirittura un biradicale! Niente paura: Due elettroni spaiati su due carboni vicini risolvono l'instabilità immediatamente accoppiandosi, formando un legame π tra i carboni. La reazione di polimerizzazione è finita!

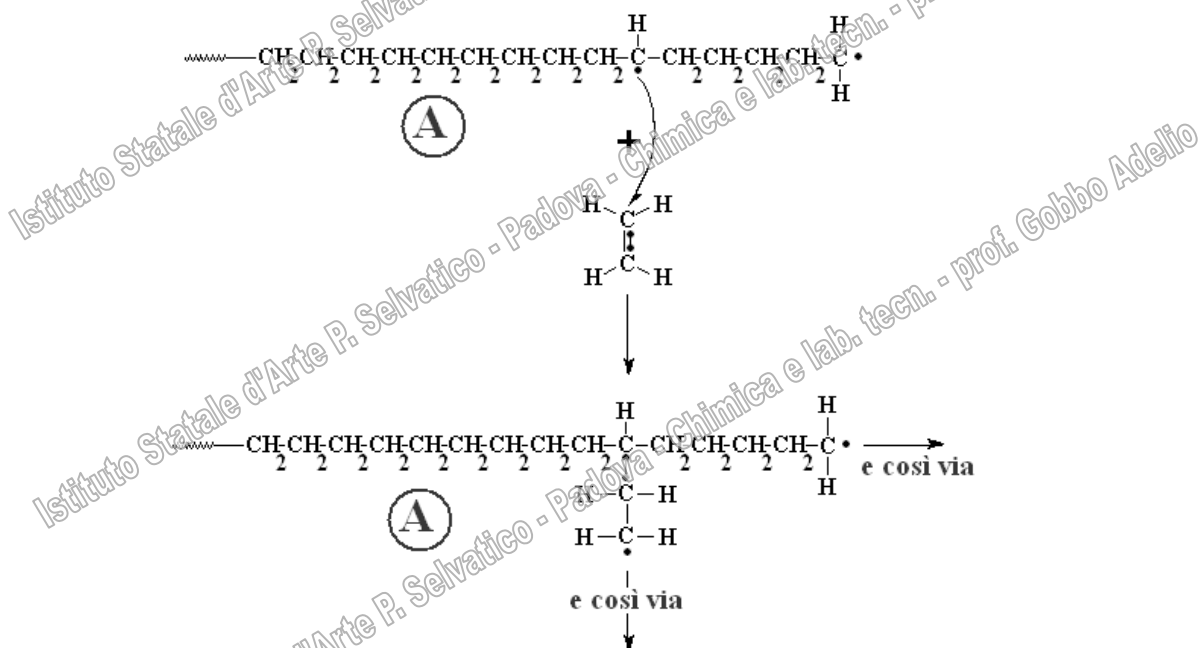


Questo tipo di reazione di terminazione è detto **reazione di disproporzionamento**, alla fine della quale avremo due catene polimeriche lineari, una costituita da una vera e propria macromolecola di polietene, l'altra sarà un polietene un po' anomalo, avendo alla sua estremità un doppio legame. Per favore non classificatelo tra gli alcheni: la sua catena è per il 99,99% una catena satura, come quella degli alcani; ha solo questo piccolo neo del doppio legame ad una estremità! La perfezione non è di questo mondo, nemmeno nelle macromolecole del polietene!

Il fatto è che le cose possono andare molto, molto male. Se l'elettrode spaiato di una catena in crescita sbaglia completamente la mira e "ceccina" a caso un idrogeno legato a un carbonio che sta in posizione intermedia su un'altra catena (e sono davvero tanti, anzi sono la maggior parte) il biradicale **A** che andrà a formarsi avrà i suoi due elettroni spaiati troppo lontani tra loro per tentare di chiudere la faccenda con la formazione di un doppio legame:

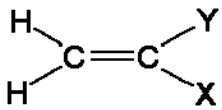


Allora le cose andranno di male in peggio! Il biradicale **A**, nel tentativo di stabilizzarsi inizierà a crescere in due modi: alla sua estremità (e questo non crea problemi) e in posizione intermedia: comincerà a svilupparsi una catena laterale!



I polimeri vinilici

I **processi di polimerizzazione** visti per l'etene non sono esclusivi di questo composto ma **sono comuni** a molti alcheni o **composti** ad essi in qualche modo riconducibili, caratterizzati dalla presenza di un **doppio legame**.



La formula generica di questi composti, detti **monomeri vinilici** prevede che uno o più atomi di idrogeno dell'etene siano sostituiti da un'altro atomo o da un gruppo di atomi:

Di seguito vediamo alcuni dei più noti monomeri vinilici e relativi polimeri.

monomero	polimero	monomero	polimero
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>propene</p>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>polipropene</p>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>isobutene</p>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>poliisobutene</p>
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>stirene</p>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>polistirene</p>	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{C} = \text{O} \\ & & \\ & & \text{O} \\ & & \\ & & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>metilmetacrilato</p>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C} = \text{O} \\ & \\ & \text{O} \\ & \\ & \text{CH}_3 \end{array}$ <p>polimetilmetacrilato</p>
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array}$ <p>cloruro di vinile</p>	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array}$ <p>polivinilcloruro (PVC)</p>	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$ <p>tetrafluoroetene</p>	$\begin{array}{c} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array}$ <p>politetrafluoroetilene (TEFLON)</p>