

Chimica Organica e Tecnologia dei Polimeri con Laboratorio

Docente: Francesco Babudri, <mailto:francesco.babudri@uniba.it>;

ricevimento: Martedì 11-13; Giovedì 12-13; Venerdì 16-18

Anno di Corso e Semestre: 2°A, 1°S

CFU:8Lez e 2 Lab

Obiettivi del Corso

Conoscenza della nomenclatura e della reattività delle classi di composti organici con particolare riferimento a quelle a cui appartengono i principali monomeri utilizzati nella sintesi di polimeri. Conoscenza dei principali processi di polimerizzazione (radicalica, ionica, tramite complessi di metalli di transizione, di policondensazione). Conoscenze di base delle proprietà dei materiali polimerici nei vari stati di aggregazione (stato solido, soluzione). Conoscenze di base sulle proprietà meccaniche e viscoelastiche dei polimeri.

Programma

A) Chimica Organica

Introduzione: richiami sui concetti di legame covalente e ionico. Orbitali molecolari. Ibridazione.

Alcani: struttura e nomenclatura. Isomeria conformazionale. Cicloalcani.

Stereoisomeria: stereoisomeri configurazionali. Enantiomeri e diastereoisomeri. Configurazioni assolute. Attività ottica.

Alcheni ed alchini: struttura e nomenclatura. Isomeria geometrica negli alcheni e nei dieni.

Addizione elettrofila agli alcheni: addizione di acidi alogenidrici, idratazione. Regioselettività, regola di Markovnikov. Addizioni stereoselettive e stereospecifiche: addizione di alogeni, ossidrilazione. Idrogenazione degli alcheni.

Alogenuri Alchilici: nomenclatura. Reazioni di sostituzione nucleofila alifatica SN1 e SN2.

Reazioni di eliminazione E1 ed E2.

Alcoli, eteri e tioli: nomenclatura. Acidità di alcoli e tioli. Reazioni degli alcoli: conversione in alogenuri alchilici, disidratazione, ossidazione. Reazioni di formazioni di eteri ed epossidi; reazioni di apertura degli epossidi. Ossidazione dei tioli.

Idrocarburi aromatici: Benzene e derivati. Aromaticità e risonanza. Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica: meccanismo ed effetto dei sostituenti. Reazioni di alogenazione, solfonazione, nitratura, reazioni di Friedel-Crafts. Cenni sugli idrocarburi aromatici polinucleari ed eterociclici.

Fenoli: acidità.

Ammine: struttura, nomenclatura e basicità.

Aldeidi e chetoni: struttura, nomenclatura e metodi di sintesi. Reattività del gruppo carbonilico e reazioni di addizione nucleofila: reazioni con ammine ed alcoli. Reazioni di ossidazione e riduzione. Tautomeria cheto-enolica

Acidi carbossilici e derivati: nomenclatura ed acidità degli acidi carbossilici. Derivati degli acidi carbossilici: cloruri, anidridi, esteri, ammidi. Reazioni di sostituzione nucleofila acilica.

Reazioni di condensazione di anioni enolato: acidità degli alfa idrogeni di composti carbonilici ed esteri. Condensazione aldolica e di Claisen.

Carboidrati: struttura generale. Monosaccaridi: aldosi e chetosi. Principali aldopentosi ed aldosesi, fruttosio. Principali disaccaridi: saccarosio, galattosio, maltosio e cellobiosio. Cenni sui polisaccaridi: amido, cellulosa, chitina.

B) Tecnologia dei polimeri

Introduzione

Definizioni. Processi di Polimerizzazione. Nomenclatura dei polimeri. Polimeri industriali: resine termoplastiche, fibre, elastomeri, resine termoindurenti. Definizioni di peso molecolare e grado di polimerizzazione medi.

Polimeri vinilici

Polimerizzazione radicalica: iniziatori, cinetica e meccanismo della polimerizzazione, polimerizzazione di dieni, temperatura di tetto, copolimerizzazione e diagramma Q-e. Tecniche di polimerizzazione radicalica: polimerizzazione in blocco, in soluzione, in sospensione ed in emulsione. Living polymerization radicalica (ATRP, NMPO, RAFT).

Polimerizzazione ionica: meccanismi, cinetica e reattività dei monomeri nelle polimerizzazioni cationiche ed anioniche. Living polymerization cationica ed anionica, copolimeri a blocchi. Polimerizzazione con complessi di metalli di transizione: polimerizzazione eterogenea (di Ziegler-Natta) ed omogenea. Cenni sugli aspetti stereochimici: polimeri isotattici e sindiotattici. Modificazione di polimeri vinilici: reticolazione e vulcanizzazione. Copolimeri agraftati. Principali classi di polimeri vinilici.

Polimeri non vinilici

Cinetica e tecniche della polimerizzazione a stadi; distribuzione dei pesi molecolari. Polimeri di policondensazione lineari e ramificati. Equazione di Carothers e punto di gelazione. Cenni sui polimeri dendritici. Polimerizzazione per apertura di anello. Principali classi di polimeri non vinilici.

Cenni su alcuni polimeri naturali

Gomma naturale, cellulosa e cellulose rigenerate.

Polimeri in soluzione

Entalpia di mescolamento, cenni sui parametri di solubilità e loro determinazione. Volume idrodinamico e fattori di espansione, temperatura di Flory e solventi theta. Viscosità di soluzioni di polimeri, equazione di Mark-Houwink-Sakurada.

Metodi di determinazione dei pesi molecolari

Osmometria, light scattering, viscosimetria, Gel permeation chromatography.

Struttura dei polimeri

Polimeri amorfi e cenni di reologia dei polimeri allo stato amorfo: fluidi Newtoniani, dilatanti e pseudoplastici, viscosità. Cristallinità, temperatura di transizione vetrosa ed effetto dei plastificanti.

Cenni sulle proprietà meccaniche e viscoelastiche dei polimeri.

Esperienze di laboratorio:

Esterificazione di Fischer: sintesi, separazione e distillazione dell'isopentenil acetato. Acetilazione dell'acido salicilico e cristallizzazione dell'aspirina. Semplici processi di polimerizzazione (poliesteri, poliammidi, polistirene).

Modalità di valutazione

Esame orale finale con votazione.

Materiale didattico

Chimica Organica: "Chimica Organica Essenziale", a cura di Bruno Botta, edi-ermes 2012

Tecnologia dei polimeri: 1) S. Bruckner, G. Allegra, M. Pegoraro, F.M. La Mantia "Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici" EdiSes 2ª ed. 2011. 2) M. P. Stevens "Polymer Chemistry: an introduction" 3ª ed. Oxford University Press 1999. Sono disponibili in formato elettronico presso il docente le diapositive utilizzate nel corso.