Centro Stampa

ATTENZIONE QUESTI APPUNTI SONO OPERA DI STUDENTI , NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE. IL NOME DEL PROFESSORE SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

N° 4436

BIONANOTECNOLOGIE
TEORIA ESERCIZI TEMI ESAME 2020-21

DI RAFFA MELISSA

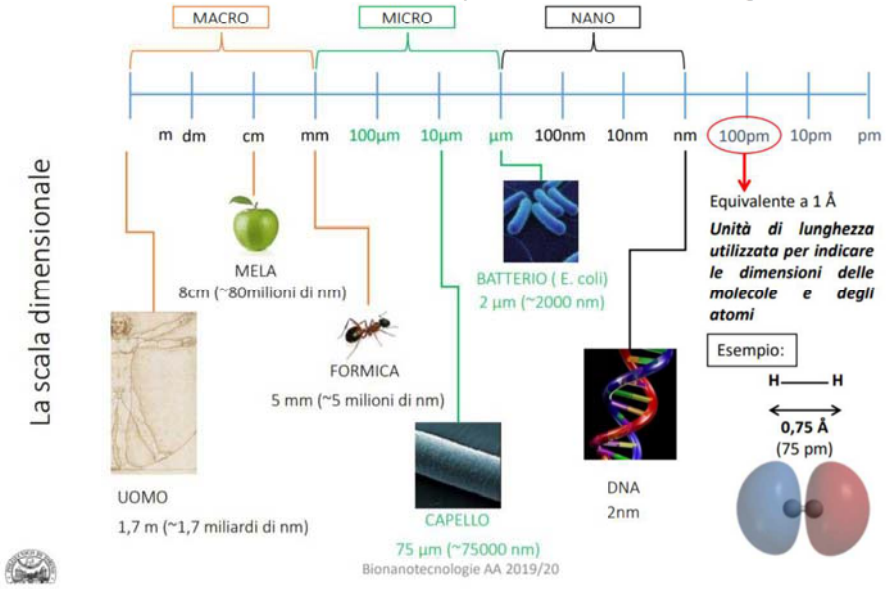
Lezione 1

La nanotecnologia non ha una definizione univoca:

- Per la ''Royal Society and The Royal Academy of Engineering'': La nanotecnologia è la progettazione, caratterizzazione, produzione e applicazione di strutture, dispositivi e sistemi controllandone la forma e le dimensioni alla scala nanometrica.
- Per la ''National Nanotechnology Initiative'': La nanotecnologia è la comprensione e il controllo della materia a dimensioni comprese tra 1 e 100 nm dove fenomeni unici possono permettere nuove applicazioni.

In sostanza con le nanotecnologie si intende la capacità di osservare, misurare e manipolare la materia su scala atomica (circa 0,1nm) e molecolare.

L'ordine di grandezza di riferimento per le nanotecnologie è 10^{-9}. In particolare si fa riferimento al nanometro (nm) e quindi si fa riferimento a tutti i materiali e le strutture di dimensioni comprese tra 0,1 e 100 nm ottenuti in modo mirato tramite processi tecnici e tecnologici.



La macro-scala è quella con cui siamo abituati ad avere a che fare tutti i giorni.
Quando incominciamo ad avvicinarci alla regione nano abbiamo cose che non possiamo vedere: batteri, biomolecola (DNA). Scendendo ancora sotto andiamo alla scala molecolare atomica; i 100pm equivalgono ad un Amstrong che è una unità di lunghezza non universalmente accettata, ma che è molto usata dai chimici e serve ad indicare dimensioni delle molecole e degli atomi.

In natura esistono nano-oggetti e ci sono organismi viventi che hanno già inventato le nanotecnologie. Un esempio abbastanza tipico che si fa per esplicitare questo concetto è il geco; il geco ha delle zampe che hanno una struttura macroscopica, a livello micro si può intravedere un milione di piccole setole che costituiscono la zampa del geco, che se osservata con microscopi elettronici (che riescono a visualizzare la nanoscala) sono di fatto delle piccolissime setole di cui ciascuna di esse ha delle punte di dimensioni atomiche e può sviluppare delle interazioni, forze di Van der Waals, con la parete. Queste forze sono deboli, ma moltiplicate per il numero altissimo di filamenti sono in grado di esercitare delle forze importanti, forze di trazione che sono pari a 20N, ovvero 2Kg.

Stesse nanotecnologie sono le ragnatele, sono materiali viscosi prodotti dalle ghiandole dei ragni, ma oltre a questi fili viscosi che attirano gli insetti ci sono dei fili non viscosi molto resistenti. Sono fibre di dimensioni nanometriche che però hanno un carico di rottura confrontabile con quello dell'acciaio.

Alcune definizioni

I termini **nanoscienze** e **nanotecnologie** indicano la capacità di studiare, assemblare, manipolare e caratterizzare la materia a livello di dimensioni compresi tra 100 e 1 nanometro. Ciò significa operare a livello molecolare dal momento che 1 nanometro (nm) è un milionesimo di millimetro e corrisponde all'incirca a 10 volte la grandezza dell'atomo dell'idrogeno. Le dimensioni di una piccola molecola sono intorno a 1 nm e quelle di una preoteina a 10 nm.

Nanoscienze: costituiscono il punto di incontro di discipline diverse che vanno dalla fisica quantistica, alla chimica supramolecolare, dalla scienza dei materiali, alla biologia molecolare e rappresentano una realtà ormai affermata nel mondo della ricerca.

Nanotecnologie: sono ancora nella fase iniziale del loro sviluppo e puntano a sfruttare e ad applicare I metodi delle nanoscienze per la creazione e utilizzazione di materiali, dispositivi e sistemi con dimensioni a livello molecolare. In questo modo si ottengono prodotti con caratteristiche grandemente migliorate o del tutto nuove in quanto le proprietà e il comportamento non tradizionali della materia a livello nanometrico offrono l'opportunità per strutture e dispositivi che si operano in maniera radicalmente diversa rispetto a quelli con dimensioni macro.

Le nanotecnologie si distinguono in due grandi famiglie:

- **Top-down**: riduzione delle dimensioni, con metodi fisici, delle strutture per arrivare a livelli nanometrici.
- **Bottom-up**: si parte da piccoli componenti, normalmente molecole, di cui controlliamo/indirizziamo l'assemblaggio e realizziamo delle nanostrutture. Questi materiali costituenti (building blocks) possono essere di tipo inorganico, organico/biologico.

Top-down

Il nanobicchiere

Questo bicchiere è fatto di carbonio sospeso in un gas fabbricato utilizzando un raggio ionico di ioni Gallio concentrato e controllato da un computer. Le dimensioni del raggio sono pari a 10 nanometri, e per dirigerlo bisogna rifletterlo in un campo magnetico.

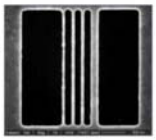
Seguendo le istruzioni basate su un disegno computerizzato, il raggio trasforma il carbonio nelle forme desiderate. Nelle applicazioni di questa tecnica 3D di produzione si possono includere apparecchi ultra piccoli come biosensori, componenti robotici, esploratori microscopici, piccole capsule "drug-release", high-performance optical comunication devices, tastiera di controllo, e piccoli strumenti elettromeccanici e apparecchi magnetici.

Top-down

Focused Ion Beam (FIB)

Immagine ionica di uno stampino su Si.
Il contrasto scuro rappresenta SiO_2 isolante, quello chiaro è il Si, conduttore. Le linee interne al campione hanno una larghezza di 250 nm con una periodicità di 1 um

Codice a barre modellato su un film di oro depositato su vetro: le linee di oro più sottili hanno una larghezza di 70 nm.

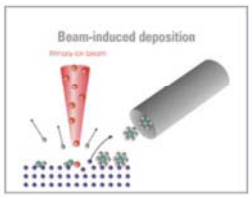


Area 150x150 μm^2 con supporti quadrati di 500 nm

Bottom-up

Focused Ion Beam (FIB)

Il FIB può essere utilizzato anche per depositare materiale. Un capillare ad alta temperatura, posizionato vicino ad una superficie, inietta un gas precursore (molecola metallorganica a base di Pt) vicino al fascio. Le particelle del fascio (sia elettroni che ioni) urtando la superficie depositano energia sopra le molecole di precursore, le quali si decompongono. Le specie volatili abbandonano la superficie, mentre gli atomi metallici si legano alla superficie stessa

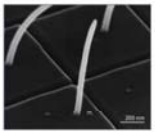


Bottom-up

Focused Ion Beam (FIB)

Linee di Pt di 60 nm Pt depositate su Si con fascio ionico.

Deposizione con fascio di elettroni di fili di Pt larghi 50 nm ed alti 1 µm.



Cellula micro-elettrochimica realizzata attraverso la deposizione di Pt con fascio ionico. Da osservare il braccio orizzontale che connette gli elettrodi interno ed esterno.

Applicazioni

Effetto loto

La natura è già in grado di usare le nanotecnologie, come per esempio ***l'effetto loto***. L'effetto loto esiste in natura ed è la capacità osservata nei fiori di loto di mantenersi puliti autonomamente. Per esempio, sul loto quando piove, l'acqua non rompe le foglie ma scivola via in tante goccioline che si formano per via dell'alta tensione superficiale presente sulla foglia a causa della presenza di una cera idrofobica di dimensioni nanometriche. Questo concetto in natura è stato poi traslato in tecnologie, sono state realizzate delle nano vernici che fornivano questa nano strutturazione alle superfici e permettevano a quest'ultime di essere autopulenti.

Nanocompositi

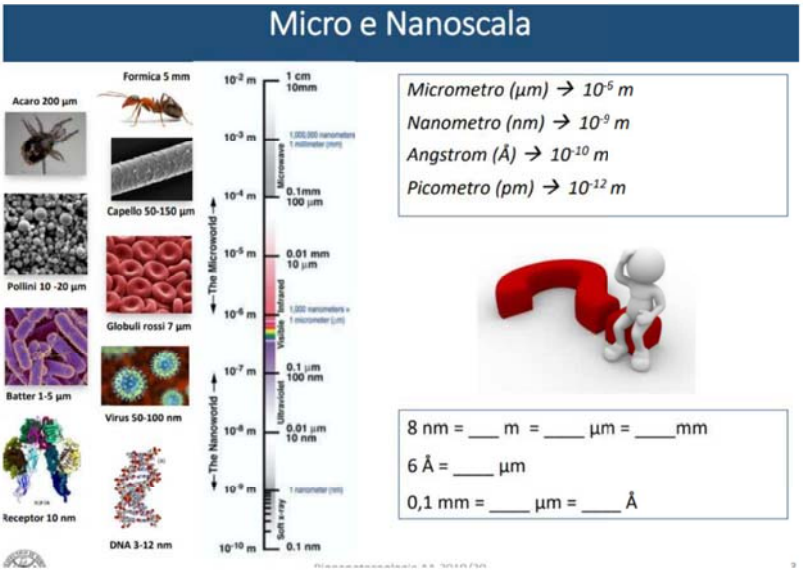
Il nanocomposito è un materiale nel quale c'è una matrice polimerica e c'è all'interno un rinforzo (un'altra fase) che è di dimensioni nanometriche.
Ad esempio, con questi nanocompositi sono stati realizzati: palline da tennis che rimbalzavano due volte più a lungo rispetto a quelle tradizionali; i paraurti per macchine che sono più leggeri rispetto a quelli tradizionali e sono anche più resistenti; infine esistono anche degli abiti antimicrobici.

Bionanotecnologie

Per bionanotecnologie si intende l'applicazione delle scienze della vita alla realizzazione di tecnologie, ovvero l'utilizzo di nanotecnologie in campo biologico e biomedicale.
Esistono le biotecnologie, ovvero l'applicazione di scienza e tecnologia ad organismi viventi o a parti, prodotto, con modelli di questi per alterare il materiale vivente o non vivente per la produzione di conoscenze, beni e servizi.

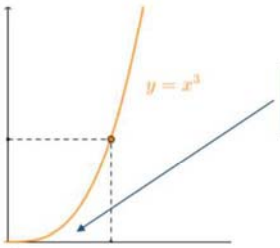
Lezione 2

Nanoscala



Dal punto di vista dimensionale gli organismi viventi hanno dimensioni che variano dai mm ai µm.
La dimensione di una cellula è nel range tra 100 e 1 µm. Scendendo ancora di più nella scala dimensionale troviamo i virus (50-100nm) che vengono considerati dei veri e propri nano-oggetti. Il DNA ha dimensione che varia in un range di pochi nm.

Strutture con dimensioni alla nanoscala hanno delle proprietà diverse anche a parità di materiale costituente rispetto agli stessi materiali quando sono utilizzati ad una scala più grande. Il motivo di questo è che alcuni fenomeni fisici dipendono dalla scala dimensionale, quindi, dalla lunghezza L.
I fenomeni fisici che dipendono dalla massa sono, per esempio, più rilevanti in una scala macroscopica.
Costruiamo un ragionamento che ci permetta di dedurre la dipendenza del fenomeno fisico dalla scala dimensionale in generale e quindi quali fenomeni sono più importanti alla nanoscala e quali meno.
La massa è funzione del volume (densità per volume dà la massa); il volume a sua volta è funzione della lunghezza (alla terza potenza).



Quantity	Scaling Law
Intermolecular Van der Waals force	l^{-7}
Density of Van der Waals force between interfaces	l^{-3}
Electric field	l^{-1}
Time	l^0
Capillary force	l^1
Length	l^1
Flow velocity	l^1
Hydrostatic pressure	l^1
Thermal power transferred by conduction	l^1
Area	l^2
Reynolds number	l^2
Electrostatic force	l^2
Diffusion time	l^2
Volume	l^3
Mass	l^3
Gravitation force	l^3
Magnetic force with exterior field	l^3
Magnetic force without exterior field	l^4
Centrifugal force	l^4

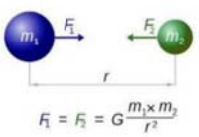
Per x piccolo il fenomeno diventa irrilevante.

Su questa base possiamo dedurre la scalabilità di molti fenomeni fisici.

Il tempo ha una dipendenza di ordine zero dalla lunghezza e dalla scala dimensionale. La lunghezza invece avrà una dipendenza del primo ordine, così come le velocità che dipendono dalle lunghezze divise per un tempo.

La massa ha una dipendenza cubica così come la forza gravitazionale ha una dipendenza alla quarta.

- **Forza Gravitazionale** (F):



$F_1 = F_2 = G\frac{m_1 \times m_2}{r^2}$

Come varia la forza gravitazionale in funzione delle dimensioni?

Supponiamo che tutto (r, m1 e m2) scali in modo proporzionale (r, m1 e m2 diminuiscono tutti allo stesso modo).

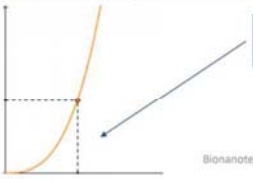
$F = G\frac{m_1 m_2}{r^2}$

Unità per la massa m: l^3

Unità per la distanza r: l

F = costante $\frac{l^3 l^3}{l^2} \rightarrow F \propto l^4$

La forza gravitazionale è proporzionale alla quarta potenza della dimensione caratteristica (l).



La forza gravitazionale è preponderante alla macro scala e trascurabile alla nano scala

Bionanotecnologie AA 2019/20

Anche in natura S_A/V è più rilevante alla nanoscala, infatti, organismi più piccoli:

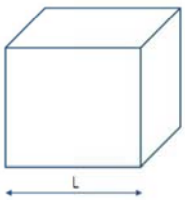
- Tendono a dissipare maggiore calore;
- Tendono a mangiare più volte al giorno per mantenere la temperatura corporea;
- Un topo consuma più calorie per grammo di peso corporeo di un elefante.

Per i nostri utilizzi è molto importante avere un alto rapporto superficie-volume.

Modificando le superfici con strutture nano-dimensionate si aumenta il rapporto S_A/V. In questo modo l'efficienza delle reazioni di modifica superficiale aumenta in modo esponenziale.

Un altro parametro abbastanza importante in questo contesto è quello della tensione superficiale: le molecole di un liquido hanno un certo grado di attrazione (coesione) le une con le altre che dipende dalle proprietà della sostanza.

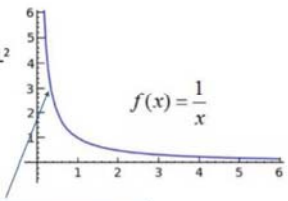
- **Rapporto superficie volume** (surface area/volume ratio - S_A/V):



$V = L^3$

Area Superficiale $S_A = 6L^2$

$S_A/V = \frac{L^2}{L^3} = \frac{1}{L}$

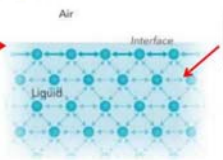


Questa grandezza fisica diventa estremamente rilevante alla nanoscala.

- **Tensione superficiale**

Le molecole di un liquido hanno un certo GRADO di ATTRAZIONE (coesione) le une con le altre, che dipende dalle proprietà della sostanza.

All'INTERFACCIA H_2O/ARIA: non è presente un equilibrio di forze → energia libera superficiale (en/area)



Nel BULK: vi è un equilibrio di forze su ogni molecola (forze attrattive in ogni direzione).

L'energia di coesione può essere quantificata anche come una tensione

La tensione superficiale T = σ*L ∝ L

Alcuni insetti sfruttano la tensione superficiale per "camminare" sull'acqua

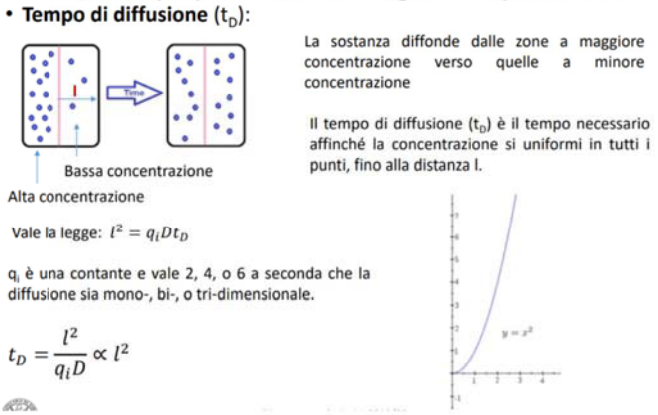
della sostanza.

All'interno della massa del liquido, ogni molecola è in equilibrio perché circondata da altre molecole che esercitano delle forze attrattive su di essa in tutte le direzioni e di fatto c'è una condizione di equilibrio. Questa condizione di equilibrio non vale per molecole che si trovano in superficie, ovvero all'interfaccia tra il liquido e l'aria; infatti, nella zona occupata dall'aria mancano le molecole che possano esercitare la forza attrattiva e

quindi le molecole in superficie si trovano in una situazione di non equilibrio e questa energia può essere quantificata con una tensione, detta tensione superficiale, che è proporzionale alla lunghezza al primo ordine.

Un altro importante parametro nei fenomeni fisici e anche nella realizzazione dei dispositivi ad umido è il tempo di diffusione.

Se immaginiamo di avere un recipiente diviso in due zone e immaginiamo che entrambi le zone contengono concentrazioni diverse di una sostanza, ad un certo punto la divisione diviene permeabile (o viene del tutto eliminata) con il tempo il sistema raggiungerà un equilibrio per il quale le due diverse zone saranno alla stessa concentrazione. La sostanza, quindi, diffonderà dalle zone a maggiore concentrazione a quelle a minore concentrazione fino a raggiungere l'equilibrio.

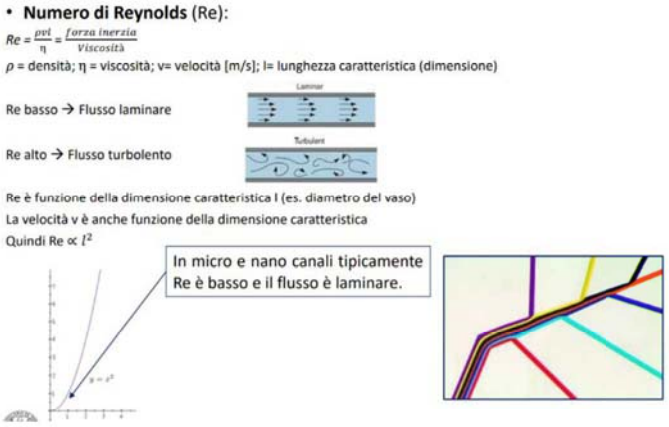


Il tempo di diffusione t_D è il tempo necessario affinché la concentrazione si uniformi in tutti i punti fino ad una distanza l. Questo tempo di diffusione è quantificato dalla legge di Fick, che in forma integrata, dice che:

$$l^2 = q_i D t_D$$

Essendo $q_i e D$ due costanti, il tempo di diffusione avrà una dipendenza quadratica dalla lunghezza l.

- Il tempo di diffusione è minore alla micro e nano scala
- Le molecole impiegano meno tempo a diffondere
- è più facile mescolare le soluzioni per semplice diffusione
- Le reazioni chimiche avvengono più velocemente!



Il numero di Reynolds Re è dato da:

$$\Re = \frac{\rho v l}{\eta}$$

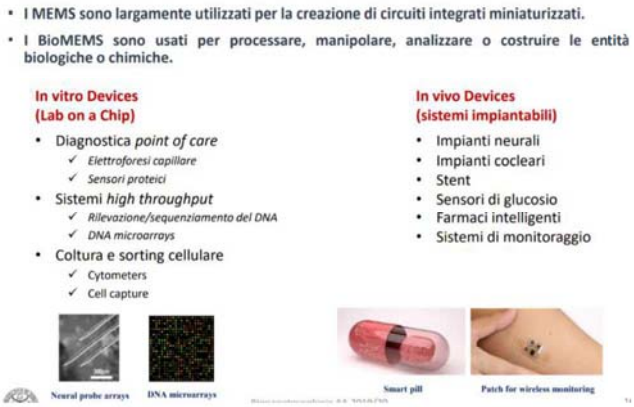
ρ= densità; η= viscosità; v=velocità; l= lunghezza caratteristica (dimensione).

A valori di Re basso (vicino all'unità) si ha un flusso laminare, ovvero il fluido scorre in maniera lineare; mentre quando Re è alto si ha un flusso turbolento.

Quindi complessivamente Re è proporzionale a l^2. In un flusso laminare non si ha mescolamento e questo può avere delle applicazioni interessanti.

Il flusso laminare è facile da modellare ed inoltre i fluidi continuano a fluire paralleli l'uno con l'altro.

BioMEMS



I bioMEMS sono sistemi micro-elettrico-meccanici in ambito biologico/biomedico. Essi sono usati per processare, manipolare, analizzare o costruire le entità biologiche o chimiche. Questi dispositivi possono essere classificati in due grandi gruppi:

✓ Dispositivi in vitro: servono per analisi biologiche (non stanno nel corpo umano). Vengono chiamati ''Lab on a Chip'' in quanto si trasferisce idealmente il laboratorio biologico su un chip elettronico.

✓ Dispositivi in vivo: vengono impiantati nel corpo umano.

I vantaggi delle BioMEMS rispetto agli altri sistemi sono benefici legati:

- Alla scala dimensionale: infatti variando le dimensioni variano le proprietà fisiche, maggiore portabilità, minori consumi, minore uso di reagenti ed inoltre i sistemi sono dello stesso ordine di grandezza delle cellule o biomolecole.
- Alla capacità di alto rendimento: fanno un numero di analisi molto alto in tempi brevi e quindi si può parallelizzare la produzione, avere costi ridotti di produzione, maggiore precisione, tanti test in parallelo e integrare più funzioni in un dispositivo.
- Quantità: facile controllo dimensionale, flussi e trasporto prevedibili ed elevato numero di test (ripetibilità).

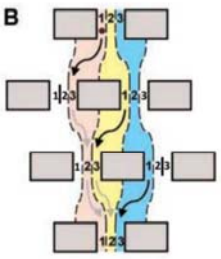
Si può sfruttare il flusso laminare in micro-canali per ottenere gradienti di sostanze o cellule.

Il flusso laminare può essere sfruttato per disegnare separatori microfluidici alla microscala, cioè dei separatori che riescano a separare delle particelle in base alla loro dimensione. Utilizzando un sistema microfluidico e una serie di ostacoli di scala micrometrica, è possibile separare le particelle in un fluido in base alle loro dimensioni. Il fluido aggirerà l'ostacolo biforcandosi attorno ad esso senza creare vortici e quindi conseguentemente senza creare mescolamento.

In questo caso realizzo degli ostacoli in questo modo: metto primo ostacolo organizzato in due oggetti ad una distanza λ; poi metto nel passaggio successivo degli ostacoli che sono shiftati orizzontalmente di una quantità λ/3.

A questo punto se immagino di avere un flusso laminare composto da tre componenti che non si mescolano, succede che ciascun fluido affronterà l'ostacolo nel modo rappresentato in figura.

Passando attraverso gli ostacoli, il fluido si biforca.
Supponendo di avere 3 componenti (rosa, giallo e blu in figura) e 3 posizioni rispetto all'ostacolo (1,2,3) – si nota come al passare attraverso gli ostacoli, le posizioni relative dei diversi componenti (rispetto all'ostacolo,) cambino.



Ad esempio, la componente rosa, parte dalla posizione 1.
Al primo passaggio dall'ostacolo passa in posizione 3, quindi in posizione 2.
Al passaggio attraverso il terzo ostacolo, le tre componenti riprendono la configurazione di partenza.

Questo fenomeno può essere sfruttato per separare delle particelle di dimensione diverse. Immaginiamo di avere una particella di dimensione più piccola della larghezza del liquido componente e quindi sta comodamente ospitata in uno dei tre fluidi. Questa fluisce coerentemente con il fluido che la ospita.

Se invece le dimensioni della particella sono più grandi della larghezza del fluido, il suo centro si può immaginare che parta dalla posizione 2 nel primo ostacolo, ma date le sue dimensioni verrà respinta dall'ostacolo e tenderà a rimanere sempre nella stessa posizione.

Quando si va a sviluppare un farmaco si vuole andare a vedere il suo effetto. Avendo tante molecole da testare si ha un numero di esperimenti che si devono condurre per verificare che le molecole abbiano effetto.
Una soluzione può essere quella di miniaturizzare i volumi e quindi avere bisogno di meno reagenti, meno solventi (ridurre i costi) e a sua volta questa miniaturizzazione riduce anche la durata delle reazioni, in quanto la probabilità che le molecole si incontrano è più alta nell'unità di tempo.
Con questo metodo si riesce a fare screening con un alto rendimento.

Con i metodi di screening «high throughput»:
- E' possibile testare centinaia o migliaia di molecole differenti:
  - farmacologia
    - Testare azione di farmaci o molecole
    - Scoprire nuovi farmaci (es. farmaci naturali)
    - Screening tossicologico
  - Genetica
    - Scoprire nuovi target
    - Identificare mutazioni
  - Biotecnologie
    - Interazione tra proteine
    - Selezione primer per PCR
- E' possibile identificare rapidamente nuove molecole che regolano processi biologici
- Si generano moli di dati elevate – sono perciò richiesti sistemi automatici di analisi dei dati grezzi prodotti

Con la diminuzione dei volumi si è passati dal lavorare con piastre da coltura cellulare, ovvero cilindri che possono contenere fluidi dell'ordine dei mL-µL, a micro-canali (microfluidica tradizionale) dell'ordine dei µL-nL. Si può addirittura passare dalla microfluidica tradizionale alla microfluidica a goccia, dove si fa scorrere nel canale microfluidico dell'olio e nel quale si emulsionano delle gocce acquose che contengono il campione; così si scende nell'ordine del nL-fL.
La microfluidica a goccia (droplet microfluidic) studia il comportamento delle cellule in ambienti diversi; essa permette di incapsulare singole cellule anche in ambienti tridimensionali in cui la struttura interna è controllata in maniera precisa.

Una BioMEMS per l'applicazione in vivo è la capsula per l'endoscopia. L'idea è quella di avere un oggetto che può essere ingerito semplicemente e può fare in maniera non invasiva l'imaging del colon.
La capsula viene ingerita e scorre attraversi tutto il tratto digestivo e su di essa c'è un registratore wireless che riceve segnali attraverso i sensori che sono messi all'esterno sul paziente. Essa viene poi eliminata in maniera naturale. È fatta da una lente (camera), luce a Led, tanti microcip, delle batterie e un'antenna trasmettitrice; è grande 27mm e ha un diametro di 11mm.
I vantaggi sono:
- Non è dolorosa;
- Non c'è bisogno di sedazione;
- Si ottengono delle immagini 3D colorate dell'intestino crasso senza bisogno di chirurgia
- Permette un'accurata diagnosi.

Lezione 3

I polimeri

I polimeri di origine naturale e sintetica sono costituiti da molecole di grosse dimensioni, dette macromolecole, le quali sono formate da numerosissime unità strutturali tenute insieme da legami carbonio-carbonio e da un numero molto piccolo di terminali. C'è una catena lunga di unità monomeriche e poi ci sono dei gruppi terminali che iniziano e concludono la catena.
In generale tra le varie unità monomeriche si trovano dei legami covalenti.
La maggior parte dei polimeri è di origine organica (contengono carbonio), altri sono inorganici o possono avere natura mista.
In funzione della lunghezza della catena, quindi del numero di unità monomeriche presenti all'interno della macromolecola, si può parlare di:

- **polimeri**: quando si hanno macromolecole ad altissimo peso molecolare (alto grado di polimerizzazione);
- **oligomeri**: macromolecole con peso molecolare relativamente grande, ma molto inferiore al caso precedente (basso grado di polimerizzazione) (<10 unità strutturali);

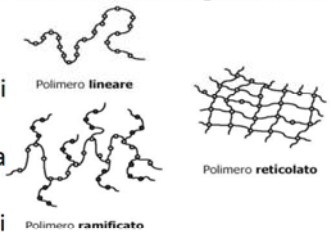
A partire da 10 unità strutturali in su si possono dividere i polimeri in:

1) Bassi polimeri → 10-100 unità strutturali;
2) Medi polimeri → 100-1000 unità strutturali;

3) Alti Polimeri → >1000 unità strutturali.

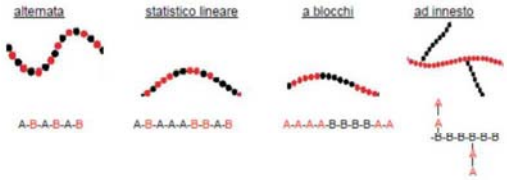
La disposizione delle unità monomeriche nella catena e quindi conseguentemente l'arrangiamento dei legami chimici tra unità monomeriche può essere di varie geometrie:

- ***Polimero lineare***: si ha una concatenazione lineare;
- ***Polimero ramificato***: si ha una catena principale dalle quale si dipartono delle ramificazioni;
- ***Polimero reticolato***: le varie catene principali sono uniti insieme da delle piccole catene più brevi o da singoli legami.



In base alla presenza di una o diverse unità monomeriche, i polimeri si dividono in:

- Omopolimeri: ottenuti per polimerizzazione di un unico monomero e quindi contengono nella catena polimerica soltanto una tipologia di unità monomerica;
- Copolimeri: ottenuti per polimerizzazione di due o più monomeri differenti, che produce molecole con composizione mista.



Nel caso in cui si hanno due unità monomeriche, la disposizione di queste può essere alternata (copolimero alternato), può essere casuale (copolimero statistico lineare o random), può essere a blocchi (copolimero a blocchi) oppure infine può essere disposto in modo da avere una catena principale fatta da un singolo monomero a cui si aggiungono ad un certo punto degli innesti di catene di un altro monomero (copolimero ad innesto o aggraffato).

Come si scrive la formula di un polimero?

Nel rappresentare la formula di un polimero, in genere, si rappresentano solo le sue unità strutturali (monomeriche) trascurando i gruppi terminali: ciò è dovuto al fatto che la costituzione dei gruppi terminali è irrilevante o non nota.

Quindi scrivo l'unità monomerica tra parantesi e poi metto una 'n' che indica il numero di unità ripetitive, il quale viene anche detto *grado di polimerizzazione*. Quest'ultimo mi dà un'idea di quanti monomeri ho nella catena, di quanto è lunga e di quante unità monomeriche ho unito insieme.

I polimeri hanno una nomenclatura molto varia e il loro nome può derivare da un uso comune (per esempio la bakelite, il Nylon); di solito però la nomenclatura più consolidata è quella cosiddetta corrente che chiama il polimero in funzione del monomero d'origine (esempio se il monomero è etilene, il polimero si chiamerà polietilene).

Esiste una nomenclatura IUPAC che prende il nome IUPAC dall'unità monomerica e poi utilizza quella accanto al nome poli. Per esempio, il polietilene, l'unità ripetente vera non è l'etilene, ma è il metilene, quindi per la IUPAC viene chiamato poli(metilene).

Nome basato sul monomero (nome corrente)	Nome basato sulla struttura (nome IUPAC)
polistirene	Poli(1-feniletilene)
poliacrilonitrile	Poli(1-cianoetilene)
Poli(etilene ossido)	Poli(ossietilene)
Poliisobutilene	Poli(1,1-dimetiletilene)
Poli(metil metacrilato)	Poli[(1-metossicarbonil)-1-metiletilene]
Polipropilene	Poli(1-metiletilene)
Poli(tetrafluoroetilene)	Poli(difluorometilene)
Poli(vinil acetato)	Poli(1-acetossietilene)
Poli(vinil alcool)	Poli(1-idrossietilene)
Poli(vinil cloruro)	Poli(1-cloroetilene)

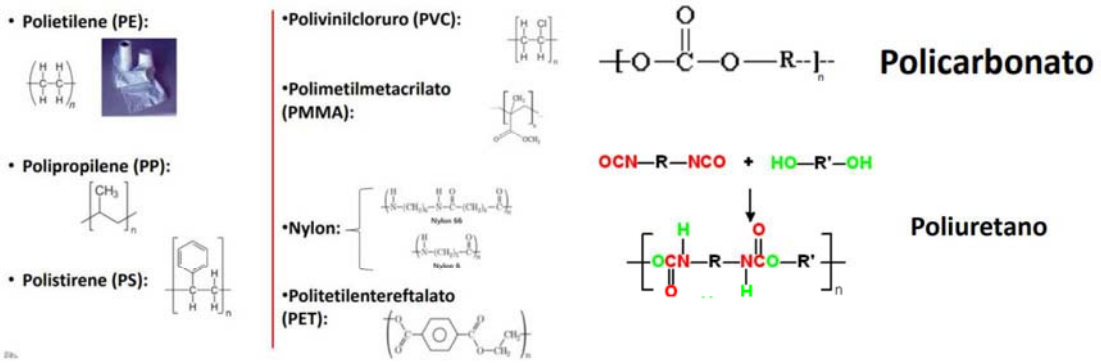
Quando si hanno dei copolimeri la nomenclatura cambia un po', in quanto dipende dalla struttura del copolimero. Se non si ha informazioni sulla disposizione statica del polimero si usa la desinenza '*-co-*'.

Ad esempio, per un copolimero costituito da stirene e metilmetacrilato il nome diventa 'poli(stirene-co-metilmetacrilato)'.

Se il copolimero è alternato, nel caso dell'esempio sopra, il nome diventa 'poli[stirene-alt-(metilmetacrilato)]'.

Continuando sempre a considerare l'esempio sopra dello stirene e metilmetacrilato, se invece si ha un copolimero a blocchi è come se si avesse una lunga catena di polistirene e poi una di polimetilmetacrilato legate insieme da un solo legame; il nome, quindi, diventa 'polistirene-block-poli(metilmetacrilato)'.

Lo stesso vale per i copolimeri ad innesto o graffati, il cui nome diventa 'polistirene-graft-poli(metilmetacrilato)'.



I poliuretani si ottengono da due monomeri: diisocianato (il primo) e il diolo (il secondo), che reagiscono fra loro e la reazione produce un legame uretanico (-HNCOO-). Se lo si osserva da vicino, questo legame è un misto tra un estere (COO) e un legame ammidico (COONH).

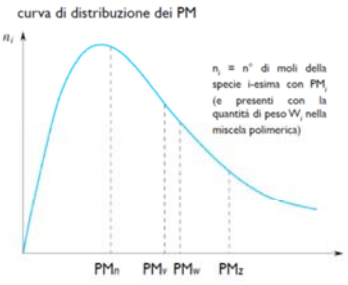
Dimensione delle Macromolecole

Un polimero è un materiale POLIDISPERSO perché le grandezze delle molecole non sono unitarie, si hanno molecole di diversa grandezza.

Può esistere anche un polimero MONODISPERSO, ovvero nelle quali le molecole hanno tutte la stessa grandezza e peso molecolare. In realtà questo è un caso limite che si può realizzare con metodi di polimerizzazione molto particolari.

Un polimero è sempre caratterizzato da una distribuzione di pesi molecolari e quest'ultima può essere rappresentata in un grafico. In questo grafico in ascissa riporto il valore del peso molecolare, che è dato dal peso molecolare dell'unità monomerica per il numero di unità monomeriche che si ha in quella catena,e in ordinata riporto il numero di moli che hanno quel peso molecolare.

Questa curva, in un polimero, avrà una distribuzione gaussiana e si potrà individuare delle medie.



- **PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERALE (Mn):** media ponderata rispetto al numero delle moli

$$\langle M \rangle_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \overline{M_n}$$

- **PESO MOLECOLARE MEDIO PONDERALE (Mw):** media rispetto alla quantità in peso delle specie

$$\langle M \rangle_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} = \frac{\sum w_i \cdot M_i}{\sum w_i} = \overline{M_w}$$

La media numerale, che corrisponde ad un peso molecolare medio numerale, è la media ponderata rispetto al numero di moli: è la sommatoria di Ni, che rappresenta il numero di molecole, per Mi che è la massa molare, il tutto diviso la sommatoria del numero di molecole. Il prodotto Ni*Mi rappresenta la frazione in peso wi.

La media ponderale è mediata rispetto alla quantità in peso della specie e non rispetto al numero di moli.

Il peso molecolare medio ponderale serve a dare un indice di polidisperdità. Dal punto di vista numerico esso è il rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e il peso molecolare medio numerale e dà un'idea di quanto differiscono tra loro le varie catene nel campione polimerico, ovvero quanto il campione sia polidisperso.
Il rapporto tra il peso molecolare medio numerale e il peso molecolare dell'unità monomerica (Mo) rappresenta il grado di polimerizzazione medio numerale x_n. Il grado di polimerizzazione medio ponderale x_W è il rapporto tra il peso molecolare medio ponderale e il peso molecolare dell'unità ripetente.

Altri parametri in relazione ai pesi molecolari:

Indice (o grado) di polidispersità

$$\alpha = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$ $1.5 < \alpha < 2.5$ per polimeri commerciali

Grado di polimerizzazione medio numerale

$X_n = M_n/M_o$

Grado di polimerizzazione medio ponderale

$X_w = M_w/M_o$

Dove M_o è il peso molecolare dell'unità ripetente

Il peso molecolare medio del polimero è un valore molto importante, in quanto influenza:

- Proprietà meccaniche;
- Lavorabilità del materiale (incide sulla viscosità del fuso polimerico o delle soluzioni polimeriche; influenza la solubilità);
- Nei polimeri cristallizzabili, influenza la cinetica di cristallizzazione e il grado di cristallinità.

C'è un intervallo ideale nella quale il polimero è lavorabile. Se il peso molecolare è troppo basso il polimero ha proprietà fisiche scadenti e quindi non si riesce a lavorarlo; se il peso molecolare è troppo alto la viscosità del fuso può essere troppo elevata e quindi da un punto di vista industriale diventa troppo difficile da lavorare a temperature troppo alte; quindi in genere c'è un intervallo di peso molecolare che si colloca tra i 20 mila e i 200 mila g/mol.
Le proprietà fisico meccaniche dei polimeri dipendono da:

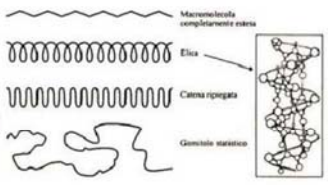
- **Flessibilità intrinseca** delle macromolecole → cioè la possibilità di rotazione attorno ai legami C-C dello scheletro della molecola;
- **Intensità delle forze intermolecolari** → (Van der Waals, dipolo-dipolo, ponti a idrogeno), espressa come densità di energia coesiva.
- **Regolarità strutturale** delle macromolecole → influenza molto la cristallizzabilità.
- **Peso molecolare medio**

Gli aspetti principali della struttura dei polimeri è rappresentata da:

1. *COSTITUZIONE* → successione degli atomi o legami di una macromolecola, ovvero come gli atomi sono legati tra loro, in genere da legami covalenti nella macromolecola.
2. *CONFORMAZIONE (3D)* → disposizione delle diverse categorie macromolecolari lungo gli assi del legame singolo covalente. Ovvero come ruotano e quali gli angoli tra un legame e l'altro.
3. *CONFIGURAZIONE (3D)* → disposizione nello spazio dei gruppi laterali immaginando che i legami non possano ruotare nello spazio, come se fossero fissi.

La conformazione indica la disposizione che possono assumere diverse catene macromolecolari per rotazione lungo gli assi del singolo legame covalente.
Si possono avere conformazioni:

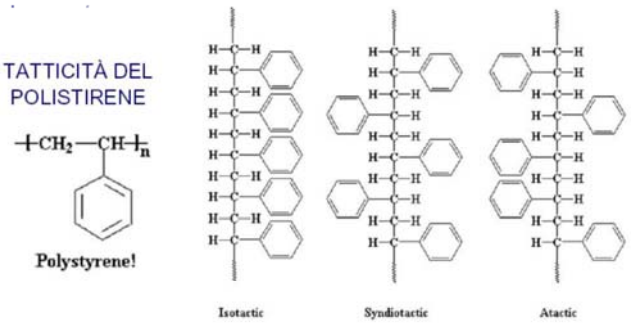
- a zig zag;
- a elica
- catena ripiegata;
- gomitolo statistico (random-coil): che rappresenta una situazione di tipo disordinato.



Ovviamente in base al tipo di conformazione i polimeri avranno delle proprietà microscopiche molto diverse.
In una singola catena polimerica si possono avere delle regioni organizzate in maniera più regolare e regioni organizzate in maniera più disordinata.
Immaginando di congelare il polimero nella conformazione completamente estesa, si hanno situazioni in cui si possono avere dei sostituenti (gruppo metilico, gruppo aromatico ecc..):

1. se questi sostituenti si trovano tutti dalla stessa parte si parla di polimero *isotattico;*
2. si parla di polimero sindiotattico quando i sostituenti presentano un arrangiamento alternato;
3. se i sostituenti sono disposti in maniera non ordinata si parla di polimero *atattico.*

Il polistirene, per esempio, scritto in modo generico può corrispondere a tre strutture diverse e quindi a tre materiali con proprietà differenti.
La configurazione indica la disposizione spaziale di atomi o gruppi molecolari laterali legati ad atomi di carbonio (catena primaria).



Classificazione dei Polimeri

In funzione del comportamento dei polimeri alla temperatura, essi si suddividono in:
Polimeri termoplastici → le catene polimeriche non sono reticolate, ma solamente lineari o ramificate. É possibile formare il manufatto processando il polimero allo stato di fluido polimerico, ottenuto per riscaldamento o sciogliendo il polimero in un suo solvente. Queste operazioni possono essere ripetute n volte, anche dopo la prima formatura, allo scopo di ottenere oggetti di forma differente.
Polimeri reticolati → le catene polimeriche sono reticolate, pertanto questi polimeri non possono essere resi fluidi per azione della temperatura o di un solvente, in quanto ci dovrebbe essere uno scorrimento delle molecole libero che viene impedito da questi legami intercatena. Il processo di formatura è concomitante con il processo di reticolazione ed è unico. Una volta formato l'oggetto, non è possibile modificarne la forma.

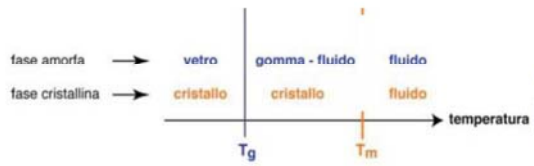
Lezione 4

Polimeri Termoplastici

Tra i polimeri termoplastici distinguiamo due categorie in funzione dell'ordine della loro struttura molecolare:
Polimeri termoplastici amorfi
Le catene polimeriche non sono in grado di formare domini cristallini, pertanto assumono conformazioni a gomitolo statistico o "random coil". Esiste una temperatura caratteristica, detta temperatura di transizione vetrosa (Tg), al di sotto della quale il polimero si trova allo stato vetroso (solido vetroso; conformazione random coil "congelata") e al di sopra della quale il polimero è nello stato amorfo (fluido; conformazione random coil con possibilità di variazioni conformazionali e scorrimenti plastici tra le catene). Ritornando sotto la Tg si ritorna nella condizione in cui il polimero è in uno stato solido.
Polimeri termoplastici semicristallini
Le catene polimeriche si organizzano in parte in domini cristallini con conformazione a catena ripiegata (folded chain), per questo tipo di organizzazione strutturale esiste una caratteristica temperatura di fusione Tm (in realtà esiste un intervallo di temperature nel quale avviene la fusione) e oltre la quale le catene assumono una conformazione random coil. Quindi i polimeri semicristallini avranno due temperature caratteristiche: la temperatura di transizione vetrosa Tg per la porzione di catene che si trovano allo stato disordinato e una temperatura di fusione che riguarda quella parte che è ordinata nel cristallo. Al di sotto della Tg tutti i domini , sia quelli cristallini sia quelli amorfi, sono allo stato solido, al di sopra della Tg si acquista una certa mobilità delle catene disordinate e quindi il materiale comincia ad avere una consistenza più fluida e diventa completamente fluida al di sopra della Tm, in cui le catene hanno tutte una conformazione random coil e le catene sono soggette a scorrimenti plastici.

I polimeri semicristallini sono costituiti da due fasi distinte:

- Fase amorfa: è caratterizzata dalla temperatura di transizione vetrosa Tg;
- Fase cristallina: è caratterizzata dalla temperatura di fusione Tm, che rappresenta un vero e proprio passaggio di stato (dallo stato ordinato ad uno stato disordinato di liquido altamente viscoso).



Per un polimero non ci sarà mai il 100% di cristallino, ma ci sarà sempre la convivenza di due stati.
Al di sopra della Tg la fase amorfa è un vetro, mentre la fase cristallina è un cristallo.
Tra la Tg e la Tm la fase cristallina è ancora un cristallo, mentre la fase amorfa passa da uno stato gommoso fino a

uno stato vero e proprio fluido. Alla Tm c'è il passaggio anche della fase cristallina in fase fluida, quindi tutto il polimero si trova allo stato fluido.
Le due temperature, Tg e Tm, dipendono dalla costituzione del polimero (dalla sua struttura molecolare).
Che cos'è che fa alzare la temperatura di transizione vetrosa?

i. La presenza di gruppi pendenti ingombranti e di gruppi rigidi in catena come 1,4-fenilene: impedisce la mobilità molecolare;
ii. Le simmetrie di catena;
iii. Gruppi polari: sono un ostacolo allo scorrimento fluido delle catene;
iv. Presenza di reticolazioni.

Che cos'è che abbassa questa temperatura di transizione vetrosa?

i. Presenza di additivi (plasticizzanti): sono sostanze a basso peso molecolare che vengono aggiunte alla mescola polimerica e che ne abbassano la temperatura di transizione vetrosa.
ii. Presenza di gruppi pendenti flessibili;
iii. Gruppi non polari;
iv. Presenza di strutture non simmetriche: favoriscono uno stato disordinato che conseguentemente porta all'abbassamento della Tg.

Il grado di cristallinità è funzione della regolarità strutturale (termodinamica) e della flessibilità delle catene (cinetica). Esso cresce al diminuire della velocità di raffreddamento.

Polimeri reticolati

I polimeri reticolati sono caratterizzati dalla presenza di legami primari che fanno si che questi materiali:
- non siano termolabili, cioè non cambiano il loro stato in funzione della temperatura;
- abbiamo degli scorrimenti viscosi limitati;
- creano impedimenti nella mobilità dei segmenti di catena compresi tra i punti di reticolazione.

La densità delle reticolazione e della flessibilità delle catene comprese tra i ponti di reticolazione causano un comportamento diverso.
In genere questi materiali sono amorfi, con Tg che può arrivare ad essere superiore alla T decomposizione nel caso di polimeri altamente reticolati e aventi gruppi pendenti ingombranti.
Sono materiali che hanno una stabilità di forma fino a temperature elevate. Inoltre, non sono solubili in solvente, in quanto non si riesce ad allontanare le molecole poiché sono tenute insieme dai vincoli.

Reticolo a maglie larghe

Reticolo a maglie strette

I polimeri reticolati possono avere anche dei reticoli a maglie larghe o strette, cioè la reticolazione non è più costituita in un singolo punto ma da una breve catena polimerica.
In genere si ottengono da monomeri che vengono fatti polimerizzare in uno stampo, ottenendo un polimero reticolato.
Si possono anche ottenere da polimeri termoplastici dotati di gruppi laterali reattivi utilizzando un reagente per reticolare (detto reticolante o crosslinker). Questo tipo di processo si effettua ad esempio per aumentare la stabilità dei polimeri naturali.

Polimeri elastomerici

Queste famiglie di polimeri sono importanti perché generano la famiglia dei polimeri elastomerici. Esse possono essere sia termoplastici sia reticolati e manifestano la cosiddetta elasticità gommosa, cioè sottoporre il materiale ad una sollecitazione meccanica ed esso risponde deformando la sua lunghezza (del 700-800%) e una volta rimosso il carico, il materiale recupera velocemente la deformazione. Ciò vuol dire che hanno delle catene polimeriche molto flessibili, con alto peso molecolare e con una Tg bassa che permette questa deformazione.
In genere gli elastomeri molto reticolati non hanno questo comportamento. Se invece si ha una bassa reticolazione (2-3 per tutta la catena), elastomeri debolmente reticolati, la flessibilità del materiale non è limitata perché dominano le proprietà della catena principale, ma i punti di reticolazione evitano gli scorrimenti plastici non recuperabili e fungono da punto di richiamo permettendo il processo di recupero.

Gli elastomeri termoplastici sono dei materiali che hanno delle regioni amorfe con una Tg molto bassa (che rappresentano la parte flessibile del polimero che risponde alle sollecitazioni meccaniche) e regioni dure con Tg superiore alla T di utilizzo (che rappresentano la parte rigida del polimero, che agisce come un "crosslink" fisico perché "blocca" la posizione relativa delle catene impedendone scorrimenti plastici; tali crosslink fisici sono termolabili, in quanto le regioni dure diventano amorfe al di sopra della loro Tg).

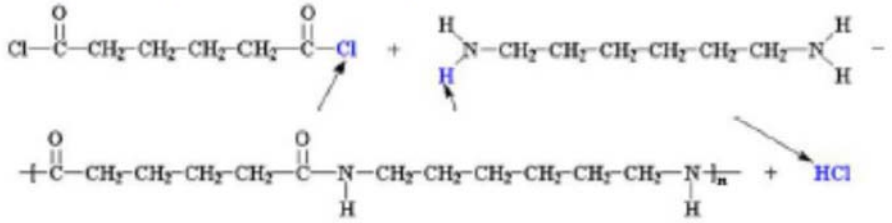
Reazioni di Polimerizzazione

Sono quelle reazione che permettono a partire da monomeri di ottenere dei polimeri. Si possono classificare in due modi:

- secondo la loro stechiometria → POLIADDIZIONI: quando non ho perdita di atomi, cioè tutti gli atomi che erano nei monomeri li ritrovo nel prodotto finale.
POLICONDENSAZIONI: quando si ha perdita durante la reazione di alcune piccole molecole.
- secondo il meccanismo → *A STADI*
A CATENA

Poliaddizione: il polimero finale è la somma dei monomeri iniziali.
Esempio: sintesi del polietilene.

Policondensazione: una parte del monomero viene eliminata durante la polimerizzazione, solitamente sotto forma di H2O o HCl (acido cloridrico). Esempio: sintesi del nylon 6,6.



Ci sono dei polimeri che possono essere ottenuti mediante entrambi i tipi di reazione (policondensazione o poliaddizione). I due polimeri ottenuti dal punto di vista del legame chimico sono uguali, ma hanno proprietà diverse in quanto con la poliaddizione si ottengono dei pesi molecolari molto più alti rispetto alla policondensazione.

POLIADDIZIONE: $n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow (\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_n$

POLICONDENSAZIONE: $n\ Br(CH_2)_{10}Br + 2n\ Na \rightarrow (\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_{5n} + 2n\ NaBr$

La classificazione della reazione di sintesi più appropriata è quella che è detta classificazione di Flory, ovvero secondo il meccanismo di reazione (a stadi o a catena).

- Processo di crescita a stadi: è un processo nel quale ci sono reazioni casuali tra molecole, che possono essere monomeri, oligomeri o polimeri, attraverso l'interazione tra i gruppi funzionali la cui reattività