

# 1

# I POLIMERI

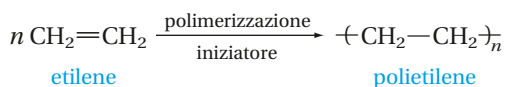


## 1

## LA CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI

I **polimeri** sono *molecole giganti* (**macromolecole**) costituite da legami ripetitivi tra molte unità più piccole dette **monomeri**. I polimeri possono essere *naturali* o *sintetici*. I più importanti polimeri naturali sono i carboidrati (amido, cellulosa), le proteine e gli acidi nucleici (DNA, RNA) di cui tratteremo più diffusamente nel resto del volume. In questo capitolo descriveremo i polimeri sintetici, come polietilene, Teflon<sup>®</sup>, nylon, Dacron<sup>®</sup>, Saran<sup>®</sup> e i poliuretani.

I polimeri sintetici possono essere raggruppati in *due classi principali*, a seconda del metodo di preparazione. I **polimeri di addizione** si ottengono per successiva somma di un monomero all'altro, secondo una modalità ripetitiva. Si utilizzano gli alcheni come monomeri per la preparazione di un gran numero di importanti polimeri di addizione, per i quali è anche richiesto un catalizzatore che dia inizio alla polimerizzazione. *I polimeri di addizione contengono nella catena tutti gli atomi presenti nelle unità monomeriche*. Un esempio di polimero di addizione è il **polietilene**:



I **polimeri di condensazione** di regola si formano dalla reazione tra due diversi gruppi funzionali con la perdita di una molecola di piccole dimensioni, per



Polymers are *large molecules* (**macromolecules**) built from repeating units called **monomers**.

.....  
**RICORDA** Gli alcheni sono ideocarburi che contengono un *doppio legame* carbonio-carbonio.  
.....



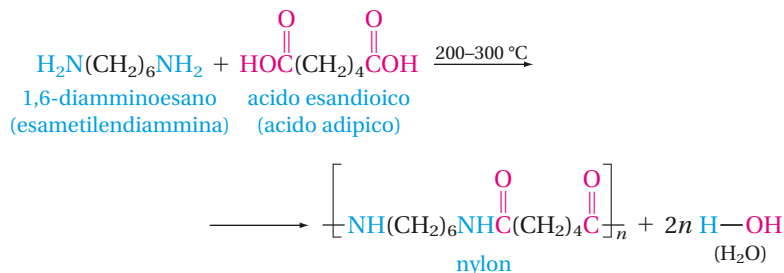
Leggi nell'ebook  
Un po' di storia  
dei polimeri

**Figura 1**

Il nylon è un polimero sintetico  
usato per le fibre tessili.



esempio una molecola di acqua. Pertanto; *un polimero di condensazione non contiene tutti gli atomi che inizialmente si trovano nei monomeri*. Si parte sempre da molecole bifunzionali o polifunzionali e i monomeri si dispongono in ordine alternato sulla catena polimerica. Per esempio, il **nylon** (Figura 1) è una poliammide che si prepara dall'1,6-diamminoesano e dall'acido esandioico:

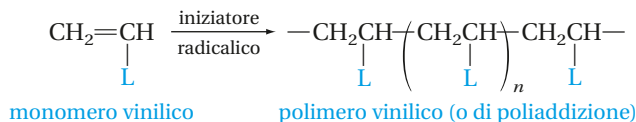


Il numero  $n$  di unità ripetute in un polimero determina il suo **grado di polimerizzazione**. Poiché è molto difficile «controllare» una reazione di polimerizzazione, si possono ottenere catene polimeriche di lunghezza variabile e quindi con pesi molecolari diversi; si parla quindi di **peso molecolare medio di un polimero** inteso come *media statistica* dei pesi molecolari delle catene che lo costituiscono.

## 2

### LA POLIMERIZZAZIONE PER ADDIZIONE RADICALICA

Il meccanismo radicalico a catena è tipico dei polimeri di addizione. La reazione complessiva è la seguente, di cui L è un sostituyente generico (Tabella 1):



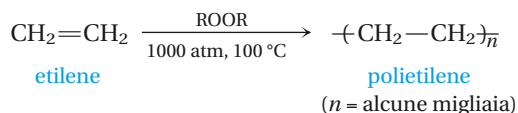
**Tabella 1**

Alcuni polimeri (vinilici) di addizione, ottenibili per polimerizzazione radicalica.

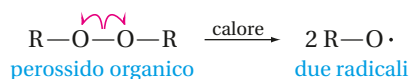
Monomero	Formula	Polimero	Impieghi
etilene (etene)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polietilene	fogli, film, bottiglie di plastica, giocattoli e posate di plastica, rivestimenti per cavi, contenitori per spedizioni
propilene (propene)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	polipropilene	fibre per moquette, componentistica per automobili, imballaggi, giocattoli, utensili per la casa
stirene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	polistirene	imballaggi (polistirolo espanso), articoli sportivi, componenti di elettrodomestici, contenitori usa e getta per alimenti, utensili, isolanti
acrilonitrile (propenenitrile)	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	poliacrilonitrile (Orlon®, Acrilan®)	maglieria e abbigliamento in genere
acetato di vinile (etanoato di etenile)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{OCCH}_3$	acetato di polivinile	colle, vernici
metacrilato di metile (2-metilpropenoato di metile)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_3$	polimetacrilato di metile (Plexiglas®, Lucite®)	vetri sintetici
cloruro di vinile (cloroetene)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	cloruro di polivinile (PVC)	condutture di plastica, film e fogli, mattonelle per pavimenti, dischi e rivestimenti
tetrafluoroetilene (tetrafluoroetene)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	politetrafluoroetilene (Teflon®)	rivestimenti di utensili, isolanti elettrici

## 2.1 LA POLIMERIZZAZIONE RADICALICA DEL POLIETILENE

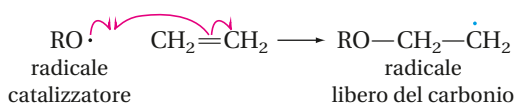
La polimerizzazione radicalica dell'etilene fornisce il **polietilene**, un materiale che su scala mondiale è prodotto in quantità enormi (75 milioni di tonnellate all'anno). Il processo viene condotto per riscaldamento dell'etilene sotto pressione, in presenza di un catalizzatore:



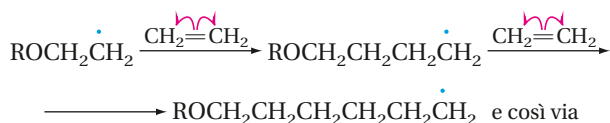
I catalizzatori più comuni sono i perossidi organici. Il legame semplice O—O, essendo molto debole, si spezza per riscaldamento e su ogni atomo di ossigeno rimane un elettrone.



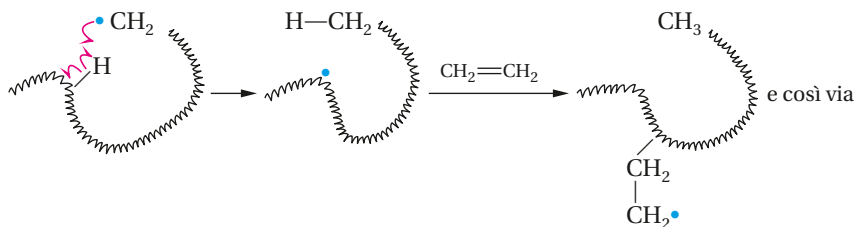
Un radicale catalizzatore si addiziona al doppio legame carbonio-carbonio:



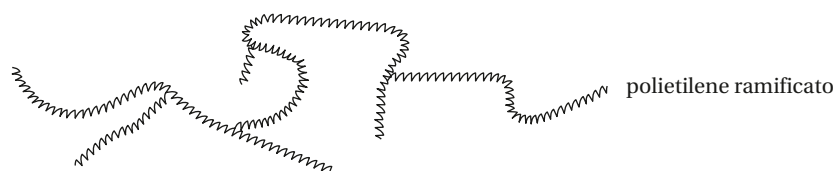
Il risultato dell'addizione è un radicale libero del carbonio che si somma a un'altra molecola di etilene e poi a un'altra e a un'altra ancora, e così via.



La catena si allunga finché non si ha una reazione di terminazione (per esempio, tra due radicali). Inoltre, la catena in crescita può strappare un atomo di idrogeno a un carbonio della catena stessa, creando una ramificazione.



Alla fine si forma una molecola gigante, con ramificazioni più o meno lunghe:



Il grado di ramificazione della catena e le altre caratteristiche strutturali del polimero possono essere controllate scegliendo in maniera opportuna il catalizzatore e le condizioni della reazione. A dispetto del suo nome (polietilene), la molecola è essenzialmente satura, consistendo principalmente di gruppi —CH<sub>2</sub> legati tra di loro, con gruppi —CH in corrispondenza dei punti di ramificazione e gruppi CH<sub>3</sub> alla fine delle ramificazioni (Figura 2).

**Figura 2**

**Il polietilene.** Il polietilene ottenuto per via radicalica è un materiale trasparente, molto usato in fogli, per esempio per avvolgere i sandwich o per conservare i cibi nel freezer.





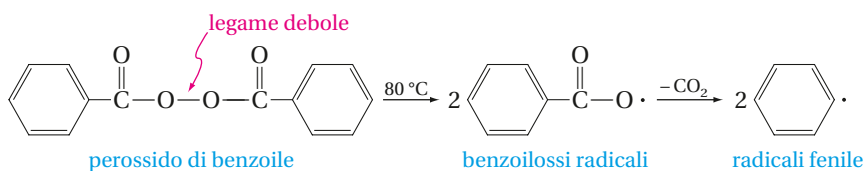
**Leggi nell'ebook**  
La polimerizzazione per addizione cationica e anionica



Free-radical chain-growth polymerization requires a radical initiator, of which benzoyl peroxide is an example.

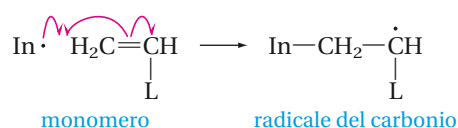
## 2.2 L'INIZIATORE RADICALICO

La polimerizzazione (radicalica) a catena necessita di un **iniziatore radicalico**, come il perossido di benzoile. Esso si decompone a circa 80 °C per fornire due benzoilossi radicali che possono iniziare le catene, oppure perdere CO<sub>2</sub> per fornire radicali fenile che a loro volta possono dare inizio alle catene:



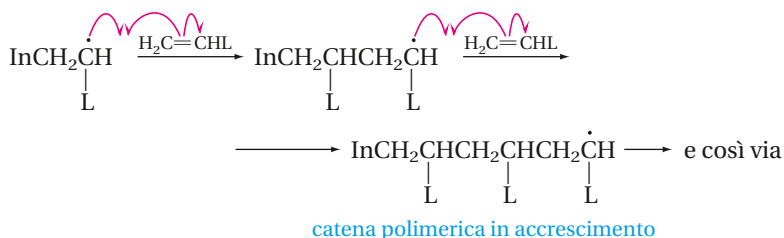
Per semplicità i radicali iniziatori si possono rappresentare con il simbolo In·. I radicali iniziatori si sommano al doppio legame carbonio-carbonio del monomero vinilico e danno luogo a un radicale del carbonio.

*Stadio di inizio*



L'esperienza dimostra che solitamente l'iniziatore va ad addizionarsi all'atomo di carbonio *meno* sostituito del monomero, ossia al gruppo CH<sub>2</sub>. In altre parole, il carbonio radicalico è quello legato al sostituito L. A questo punto il radicale del carbonio, formatosi nello stadio di inizio, si somma a un'altra molecola di monomero e il prodotto dell'addizione a un'altra molecola ancora e così via.

*Stadi di propagazione*



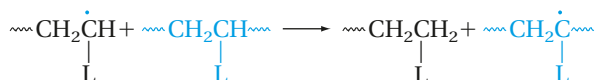
La propagazione della catena porta alla formazione di un **omopolimero** contenente centinaia o anche migliaia di unità monomeriche legate testa-coda, con il sostituito su atomi di carbonio alterni. Il prosieguo della reazione dipende fattori diversi, tra cui le condizioni di reazione (temperatura, pressione, solvente, concentrazione del monomero e del catalizzatore) e il tipo di monomero (specie per quanto riguarda il sostituito L). Gli stadi di terminazione più comuni prevedono la combinazione di due radicali; un esempio è la reazione che porta alla disposizione testa-testa di due monomeri:

*Stadio di interruzione*

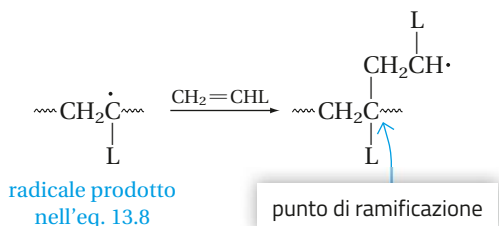


Molti polimeri di addizione hanno catene ramificate in seguito al verificarsi di **reazioni di trasferimento di catena**, in cui un radicale polimerico in accrescimento può strappare un atomo di idrogeno da un'altra catena polimerica.

## Stadio di trasferimento di catena

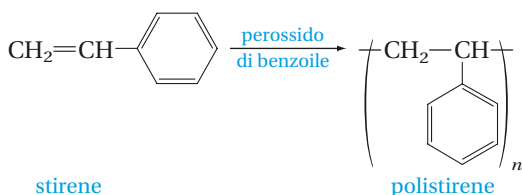


Questo stadio provoca l'interruzione di una catena e l'inizio di un'altra catena in qualche punto intermedio (non alla fine) del polimero:



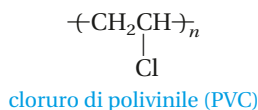
La presenza di ramificazioni è tanto maggiore quanto più lo stadio di trasferimento di catena è veloce rispetto agli stadi di propagazione.

Due tipici polimeri ottenibili per polimerizzazione radicalica sono il **polistirene** e il **cloruro di polivinile**. Il *polistirene* ha un peso molecolare compreso tra 1 e 3 milioni (con  $n$  che va da 10 000 a 30 000); si tratta di un polimero **termoplastico** poiché fonde o rammollisce per effetto del riscaldamento e indurisce nuovamente per effetto del raffreddamento. Il polistirene può essere stampato o estruso per produrre giocattoli, telai di televisori, bottiglie e contenitori in genere.



Il *polistirene espanso* (Figura 3) si ottiene aggiungendo, durante il processo di polimerizzazione, un idrocarburo a basso punto di ebollizione, come il pentano. Riscaldando il polimero, il pentano volatilizza producendo bolle che «espandono» il polimero stesso in forma di schiuma solida, che trova impiego come isolante o materiale per l'imballaggio.

Il *cloruro di polivinile* (PVC) è rappresentabile con la formula generale:



Il PVC (Figura 4) è un polimero duro che può essere reso più tenero con l'aggiunta di **plastificanti**, usualmente esteri di basso peso molecolare che fungono da lubrificanti tra le catene polimeriche.

Il PVC serve per fabbricare mattonelle di plastica per pavimenti, pelli sintetiche, condutture, bottiglie di plastica.

**PROVA TU 1** Scrivi la formula di struttura di un segmento trimerico di:

- polipropilene
- poliacrilonitrile

Per la struttura dei monomeri si può consultare la Tabella 1 a pag. 243.



Leggi nell'ebook  
Poliacetilene  
e polimeri conduttori

**Figura 3**  
«Popcorn» di polistirene espanso usati come imballaggio.



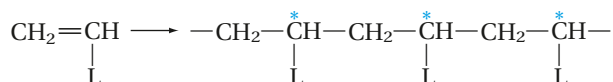
**Figura 4**  
Raccordi in plastica di cloruro di polivinile (PVC).



## 3

I POLIMERI STEREOREGOLARI:  
LA POLIMERIZZAZIONE DI ZIEGLER–NATTA

Quando viene polimerizzato un composto vinilico monosostituito, gli atomi di carbonio in posizione alterna della catena polimerica diventano centri stereogenici (indicati con un asterisco), essendo legati a quattro gruppi diversi:



Possiamo distinguere *tre classi di polimeri* (Figura 5):

- **atattici**: i centri stereogenici hanno configurazioni distribuite casualmente;
- **isotattici**: i centri stereogenici hanno tutti la stessa configurazione;
- **sindiotattici**: i centri stereogenici hanno configurazioni alternate.

Un polimero atattico è **stereorandom**, un polimero isotattico o sindiotattico è **stereoregolare**. Le tre classi di polimeri, *anche quando derivano dallo stesso monomero*, hanno proprietà fisiche diverse. La stereoregolarità impartisce ai polimeri alcune proprietà vantaggiose. Dato che la polimerizzazione radicalica porta di regola a polimeri atattici, la scoperta negli anni 1950 da parte di Karl Ziegler (1898-1973) e Giulio Natta (1903-1979) di **catalizzatori organometallici** capaci di dare polimeri stereoregolari rappresentò una svolta nella chimica dei polimeri. Uno dei più comuni tra questi sistemi catalizzatori impiega una miscela di trietilalluminio (o altro trialchilalluminio,  $\text{R}_3\text{Al}$ ) e tetracloruro di titanio ( $\text{TiCl}_4$ ) e viene utilizzato per la produzione industriale di **polipropilene**. Si ottiene così un polimero stereoregolare isotattico a elevato grado di cristallinità, che è utilizzato per gli interni di carrozzeria o per le suppellettili casalinghe (per esempio, sedie). Il polipropilene può anche essere prodotto in fibre per funi (che galleggiano e sono perciò molto utili per la nautica), per erba sintetica e materiali simili.

Il **polietilene** prodotto con la catalisi di Ziegler–Natta è lineare, al contrario di quello ramificato del processo radicalico, e pertanto è più cristallino, più denso e più robusto. Viene impiegato per contenitori a pareti sottili, per i piatti di plastica, per giocattoli di vario tipo, per tubazioni e condotte.

**PROVA TU 2** Sulla base delle definizioni sopra riportate, scrivi una porzione della catena del polipropilene sindiotattico e del polipropilene atattico.



Leggi nell'ebook  
Giulio Natta

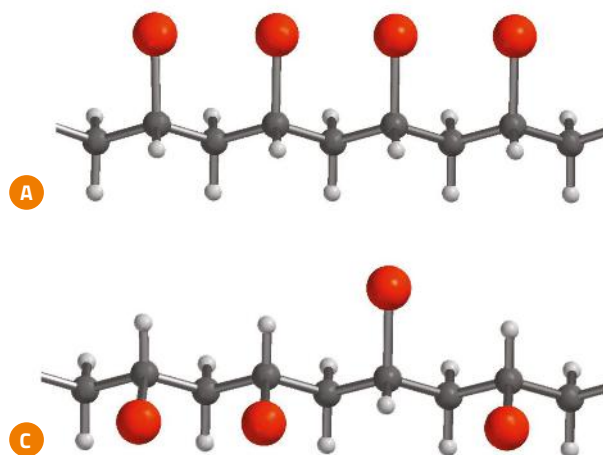


Polyethylene obtained through Ziegler–Natta catalysis is linear, in contrast with the highly branched polyethylene obtained through free-radical processes. Linear polyethylene has a more crystalline structure, a higher density, and greater tensile strength and hardness than the branched polymer.

Figura 5

Modelli a sfere e aste di polimeri vinilici.

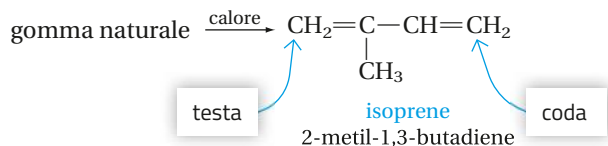
Polimeri (A) isotattici, (B) sindiotattici, (C) atattici.  
Le sfere rosse rappresentano i sostituenti «L» dei polimeri.



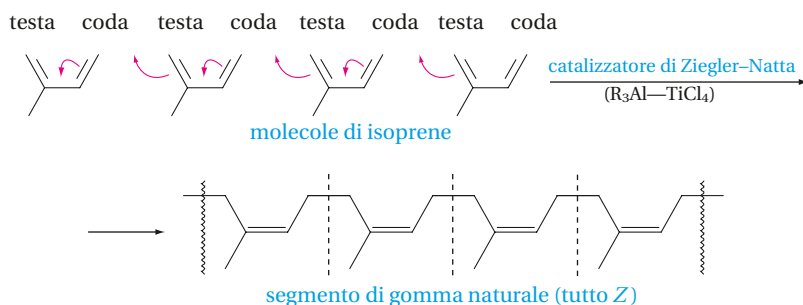
## 4

## I POLIMERI DIENICI: LA GOMMA NATURALE E LA GOMMA SINTETICA

La **gomma naturale** è un idrocarburo polimerico insaturo, ottenuto industrialmente dal lattice dell'albero della gomma (Figura 6). Se riscaldato *in assenza di aria*, il lattice si degrada per dare come prodotto prevalente l'**isoprene**.



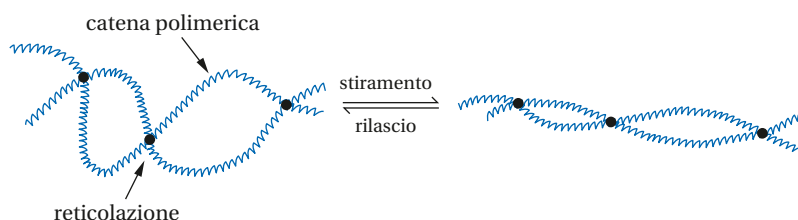
È possibile sintetizzare un materiale sostanzialmente identico alla gomma naturale trattando l'isoprene con un catalizzatore di Ziegler-Natta. Le molecole di isoprene si sommano con un'addizione 1,4 testa-coda (le linee tratteggiate individuano le singole unità):



La gomma naturale contiene doppi legami *isolati*, tutti con geometria *Z*. In genere la gomma ha peso molecolare superiore a un milione, a cui corrispondono circa 15 000 monomeri di isoprene per molecola.

**PROVA TU 3** La *guttaperca* è una forma meno comune di gomma naturale. Si tratta sempre di un polimero 1,4 dell'isoprene, dove però i doppi legami sono *E*. Scrivi la formula di struttura di un segmento trimerico della guttaperca.

La gomma naturale, pur avendo molte proprietà utili, ha anche alcuni inconvenienti. Un tempo i manufatti di gomma risultavano appiccicosi e maleodoranti, rammollivano con il caldo e indurivano con il freddo. Alcuni di questi inconvenienti furono eliminati quando Charles Goodyear (1800-1860) inventò **la vulcanizzazione**, un processo mediante il quale si creano reticolazioni tra le catene polimeriche per riscaldamento della gomma in presenza di zolfo. Le reticolazioni aumentano la resistenza della gomma e fungono da «memoria» che aiuta il polimero a recuperare la forma originale dopo uno stiramento.



Nonostante queste migliorie, rimanevano da risolvere alcuni problemi. In passato, per esempio, si doveva controllare la pressione dell'aria degli pneumatici dell'automobile quasi ogni volta che si faceva benzina, a causa della porosità

**Figura 6**

**La gomma naturale** Il lattice (gomma naturale) fuoriesce dall'albero della gomma.



**RICORDATI** Gli **omopolimeri** provengono da un solo tipo di monomero, mentre i **copolimeri** sono formati da due differenti monomeri.

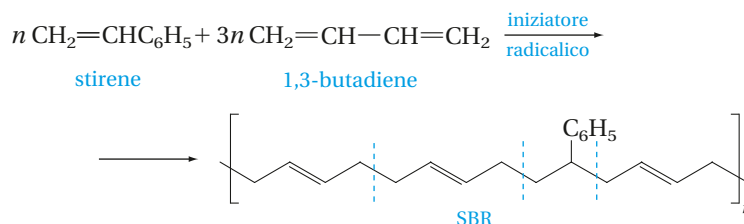
**Figura 7**

La gomma SBR è usata per fabbricare la suola delle scarpe.



Leggi nell'ebook  
I copolimeri

della gomma delle camere d'aria. Si rese quindi necessario mettere a punto degli **elastomeri** sintetici, cioè materiali simili alla gomma naturale, ma dotati di prestazioni superiori. Tra le gomme sintetiche prodotte industrialmente, il primato spetta oggi alla **SBR** (*styrene-butadiene rubber*, «gomma stirene-butadiene»), un **copolimero** composto dal 25% di stirene e dal 75% di 1,3-butadiene (**Figura 7**).



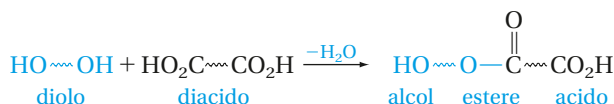
**PROVA TU 4** Scrivi la formula di struttura di un segmento trimerico di poli(1,3-butadiene) nel quale:

- l'addizione è 1,4 e i doppi legami sono *Z*
- l'addizione è 1,4 e i doppi legami sono *E*

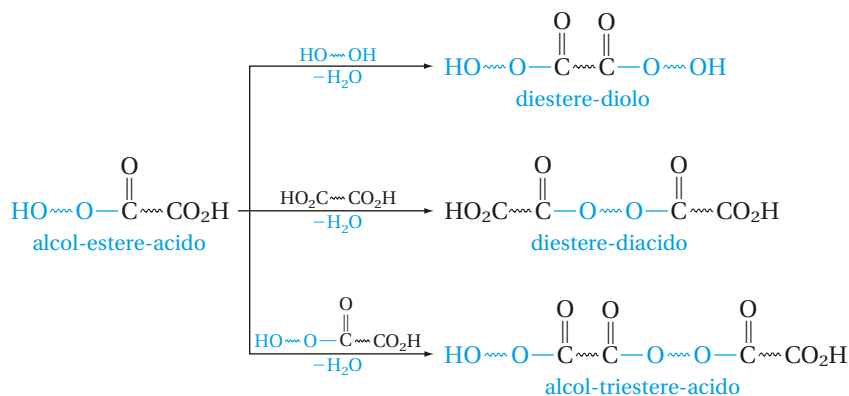
## 5

### LA POLIMERIZZAZIONE PER CONDENSAZIONE

A differenza dei polimeri di addizione, che crescono di una unità monomericale alla volta, *i polimeri di condensazione si formano a stadi (o intervalli)*, spesso dalla reazione di una macromolecola con un'altra macromolecola. Il decorso di questo processo può essere convenientemente illustrato da un esempio specifico. Prendiamo in considerazione la formazione di un poliestere da un diolo e un diacido. Nel primo stadio si ottiene come prodotto un estere portante un gruppo alcolico a una estremità e un gruppo acido all'altra estremità:



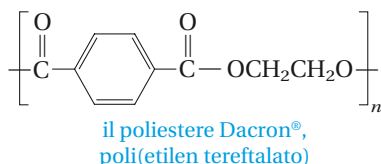
Nello stadio successivo l'alcol-estere-acido può reagire con un altro diolo, con un altro diacido, oppure con *un'altra molecola trifunzionale simile*.





Queste alternative hanno conseguenze diverse: i primi due prodotti contengono entrambi tre unità monomeriche; mentre con il terzo prodotto passiamo direttamente da un frammento dimerico a uno con quattro unità monomeriche. Dato che la reattività del gruppo —OH e del gruppo —CO<sub>2</sub>H resta praticamente la stessa in tutti i reagenti, non vi è una particolare preferenza tra le tre alternative e le velocità delle tre reazioni dipenderanno essenzialmente dalle concentrazioni dei reagenti.

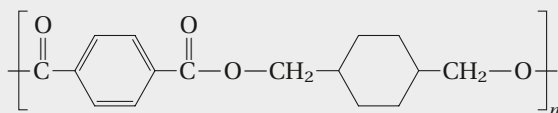
Si conoscono molti **poliesteri**, ma l'esempio più comune è il **Dacron**<sup>®</sup>, che si ottiene dall'acido tereftalico e dal glicole etilenico:



Il valore di  $n$  è di circa  $100 \pm 20$ . Il poliestere grezzo può essere filato in fibre, per ricavarne tessuti praticamente inguicibili.

Lo stesso poliestere può essere ottenuto anche sotto forma di pellicola particolarmente resistente e in questo caso prende il nome di **Mylar**<sup>®</sup>. Film di Mylar<sup>®</sup> vengono impiegati per proteggere nel tempo opere d'arte e documenti storici, vista la trasparenza, robustezza e inalterabilità di questo materiale (Figura 8), oltre che per la costruzione di palloni aerostatici.

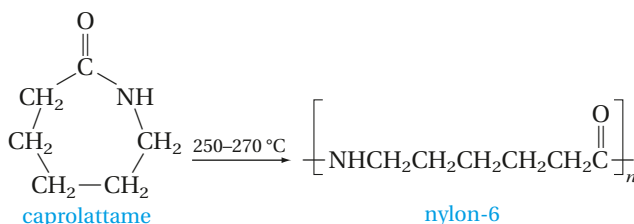
**PROVA TU 5** Il **Kodel**<sup>®</sup> è un poliestere dalla seguente struttura:



Da quali due monomeri si può ottenere?

I **nylon** sono polimeri poliammidici di condensazione. La formula del **nylon-6,6** è riportata a pagina 2 e il polimero deve il suo nome al fatto che entrambi i monomeri (diammina e diacido) hanno sei atomi di carbonio. Venne ottenuto per la prima volta da Wallace Hume Carothers (1896-1937) nel 1933, mentre lavorava alla Du Pont, e commercializzato cinque anni dopo. Per mescolamento dei due monomeri si forma un polisale che, per effetto del riscaldamento, perde acqua e fornisce la **poliammide** (Video 1). Il polimero fuso può essere sottoposto a stampaggio, oppure a filatura.

La seconda poliammide in ordine di importanza è il nylon-6, che si ottiene a partire dal caprolattame (i **lattami** sono ammidi cicliche). Per riscaldamento l'anello del caprolattame si apre e il gruppo amminico di una molecola reagisce con il carbonile di un'altra, e così di seguito, formando la poliammide:



Più recentemente, sono state sviluppate poliammidi aromatiche, dette **arammidi**, tra cui il **Kevlar**<sup>®</sup>, utilizzato per la fabbricazione dei giubbotti antiproiettile grazie alla sua elevata robustezza.

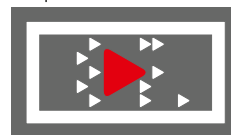
**Figura 8**

**Un aereo in Mylar<sup>®</sup> e Kevlar<sup>®</sup>**

Il Gossamer Albatross, un aereo a propulsione umana che sorvolò il canale della Manica nel 1979. Un solo kilogrammo di Mylar<sup>®</sup> bastò a coprire l'intera apertura alare, mentre il timone dell'aereo venne costruito in poliammide Kevlar<sup>®</sup>.



Scarica la app  
**GUARDA!**  
e inquadra



**Video 1**

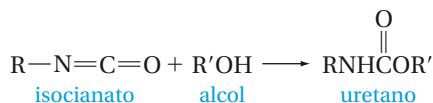
Come si ottiene  
il nylon in laboratorio?



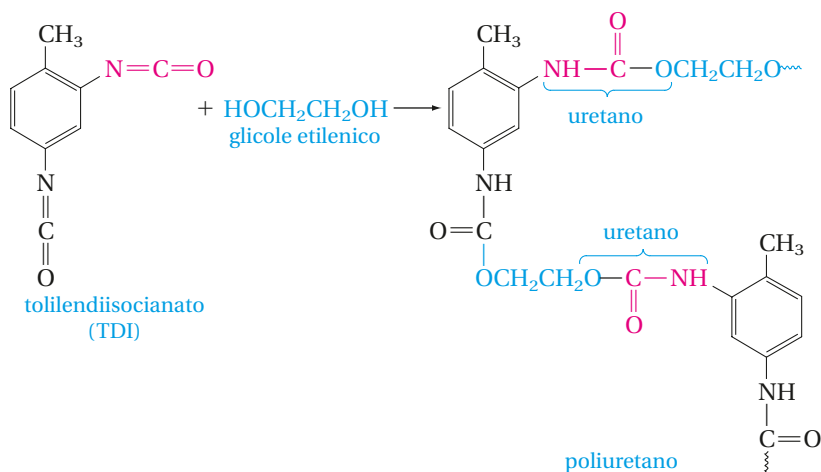
**Leggi nell'ebook**  
Le poliammidi più  
recenti: le arammidi

## 5.1 I POLIURETANI E ALTRI POLIMERI DI CONDENSAZIONE

Gli **uretani** (o **carbammati**) sono contemporaneamente esteri e ammidi, con riferimento allo stesso gruppo carbonilico, e vengono comunemente preparati a partire da isocianati e alcoli.



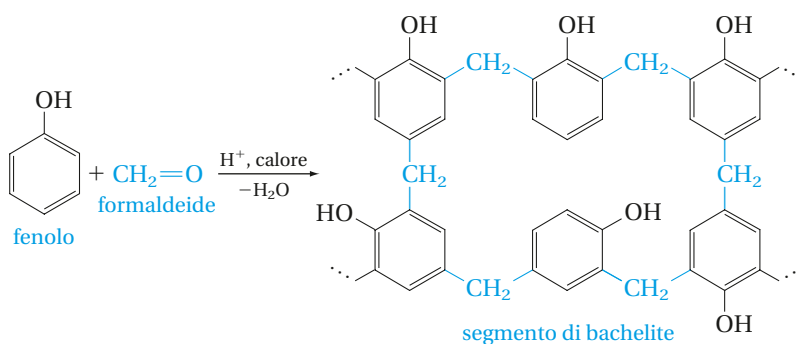
I **poliuretani** si ottengono a partire da *diisocianati* e *dioli*. Il prodotto commercialmente più importante proviene dalla reazione del 2,4-tolilendiisocianato (TDI) con il glicole etilenico. La reazione differisce dalla maggior parte delle polimerizzazioni per condensazione per il fatto che non viene eliminata una molecola di piccole dimensioni.



**Leggi nell'ebook**  
Le applicazioni dei polimeri in campo medico

I poliuretani a basso grado di reticolazione danno fibre elastiche (Spandex<sup>®</sup>, Lycra<sup>®</sup>), molto usate nei costumi da bagno. Dai polimeri ad alta reticolazione si ottengono rivestimenti molto duri per superfici da verniciare.

Vari polimeri di condensazione di notevole interesse industriale si ottengono a partire dalla formaldeide. La **bachelite**, il primo tra i polimeri sintetici, è stata inventata da Leo Baekeland (1863-1944) nel 1907. Si tratta di un polimero del fenolo con la formaldeide, *altamente reticolato*, con gruppi metilenici in posizione *orto* e/o *para* rispetto all'ossidrile fenolico.



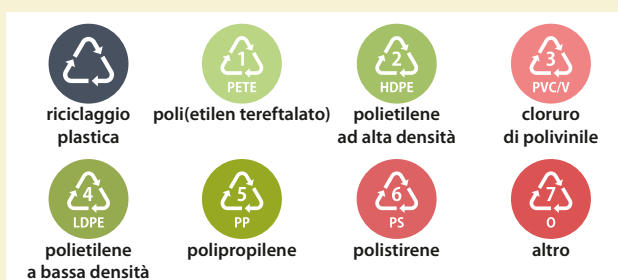
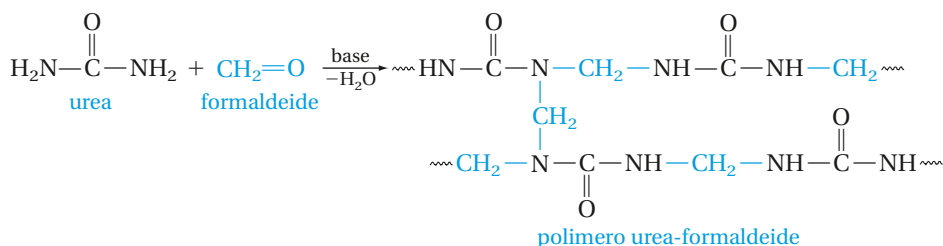
**RICORDATI** I polimeri termoplastici possono essere nuovamente plasmati perché fondono per riscaldamento e induriscono nuovamente per raffreddamento.

I polimeri termoindurenti formano, per riscaldamento, ulteriori legami di reticolazione e induriscono in modo irreversibile.

La bachelite è un **polimero termoindurente**: per effetto del riscaldamento, aumenta il grado di reticolazione e forma un materiale duro che non fonde più, *perché il processo di formazione delle reticolazioni non è reversibile*. La bachelite viene impiegata per fabbricare oggetti a stampo quali manici di elettrodo-

mestici e in genere per materiali leggeri in grado di sopportare temperature elevate, quali, per esempio, le testate dei missili.

Anche urea e formaldeide possono formare un polimero commercialmente molto importante, utilizzato per fabbricare oggetti a stampo, laminati quali la Formica®, o in legno compensato:



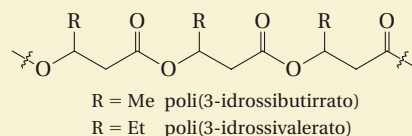
### AGENDA 2030

## I POLIMERI DEGRADABILI

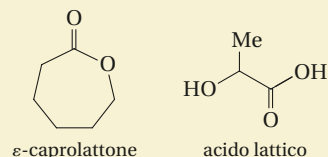


La diffusione delle materie plastiche polimeriche da una parte ha contribuito a elevare il nostro tenore di vita e dall'altra ha creato problemi di *inquinamento*. Che cosa dobbiamo fare di questi materiali una volta che non servono più? L'**incenerimento**, che è una soluzione, può essere accompagnato dal rilascio nell'ambiente di *sostanze tossiche*. Un'altra soluzione è il **riciclaggio**: il poli(etilene tereftalato) (PETE), largamente utilizzato nelle bottiglie di plastica delle acque minerali e delle bibite (come si potrà vedere nel marchio PET o PETE stampigliato sul fondo di una di queste bottiglie), è riciclabile come fibra poliestere per stuoie o per mobili. Anche il polietilene ad alta densità (HDPE) di cui sono fatte le posate di plastica è riciclabile in vari modi, per esempio come «finto» legno. Una terza soluzione ai problemi di inquinamento è quella di sviluppare polimeri che siano degradabili nell'ambiente, una volta che abbiano terminato il loro servizio. Questa è una strada difficile da percorrere, perché è proprio la *persistenza e inalterabilità della plastica* a renderla così utile. Non varrebbe la pena di produrre un materiale se questo iniziasse a disintegrarsi non appena uscito dalla linea di produzione. Ciò nonostante sono già stati messi a punto vari **polimeri degradabili**, commercialmente utili, che possono degradarsi per azione della luce (*fotodegradabili*) o di particolari microrganismi (*biodegradabili*). Nel caso di polimeri fotodegradabili si ha la trasformazione delle macromolecole in catene più corte e reticolate: il materiale si polverizza e si disperde nell'ambiente, liberando gli additivi. In tal modo si sottrae alla vista il manufatto, ma l'impatto sull'ambiente non è cessato.

Recentemente per la produzione di contenitori in plastica sono stati impiegati *biopolimeri naturali*. Alcuni **poli(idrossialcanoati)**, per esempio il poli(3-idrossibutirrato) (PHB) e il poli(3-idrossivalerato) (PHV), sono poliesteri sintetizzati in natura da particolari batteri:



Il PHB ha molte proprietà fisiche in comune con il polipropilene e un copolimero PHB-PHV (il BIOPOL) da poco tempo viene impiegato per fabbricare contenitori in plastica per shampoo. Questo copolimero è di particolare interesse per la sua biodegradabilità; infatti, essendo un prodotto naturale, viene facilmente demolito dagli enzimi dei microrganismi del terreno e perciò non persiste nell'ambiente come rifiuto (Figura A). Si conoscono e sono già in commercio anche altri polimeri biodegradabili, quali i poliesteri derivanti dall' $\epsilon$ -caprolattone e dall'acido lattico.



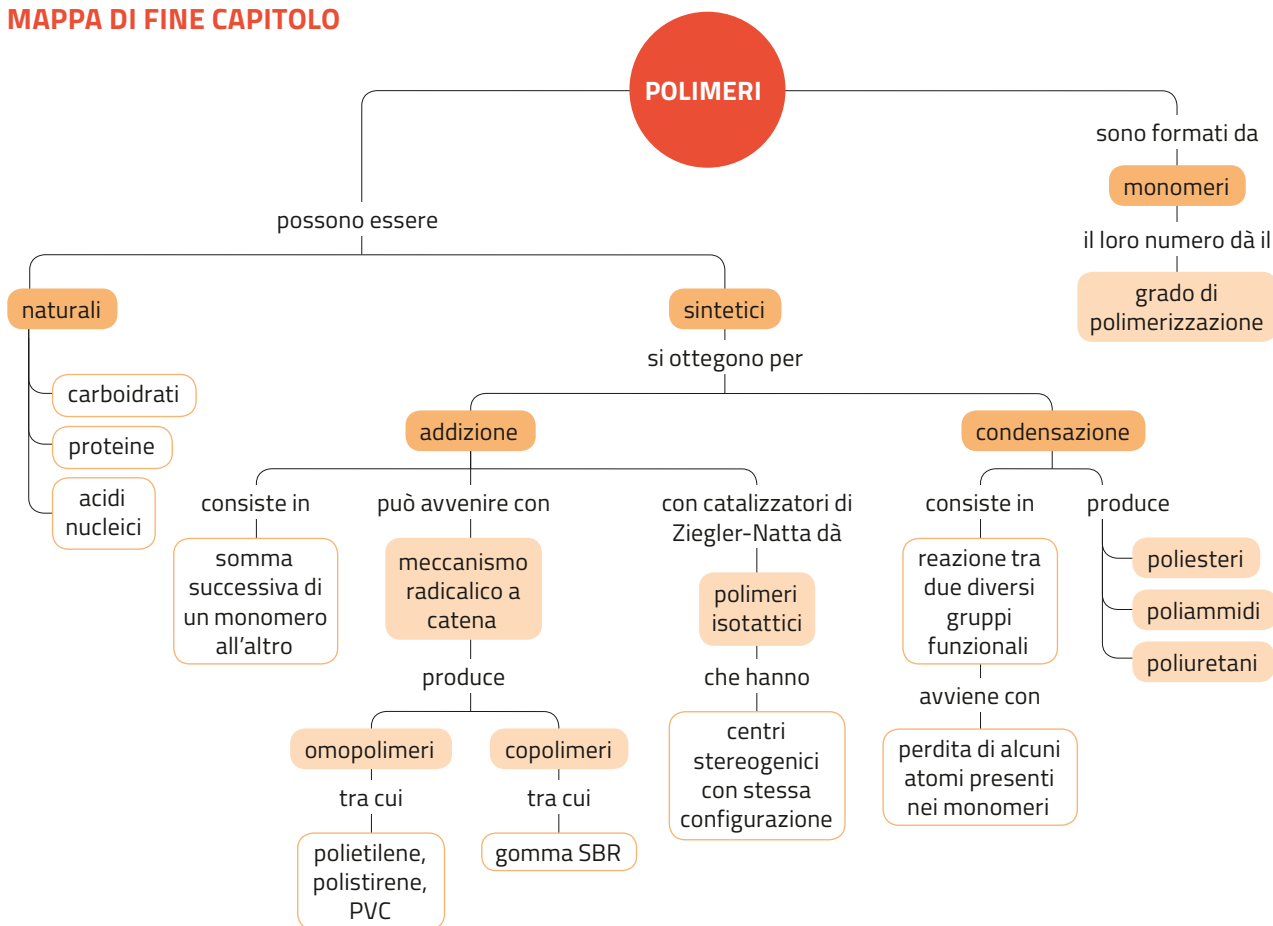
Anche se è difficile prevedere in che misura le plastiche biodegradabili si affermeranno, non vi è dubbio che la ricerca e lo sviluppo di materiali di questo tipo continuerà, di pari passo con gli sforzi per affrontare e risolvere i problemi dell'inquinamento ambientale.

### Figura A

Bottiglie di shampoo in BIOPOL dopo 0, 3 e 9 mesi di compostaggio. Si noti come le zone recanti la stampa si degradino più lentamente.

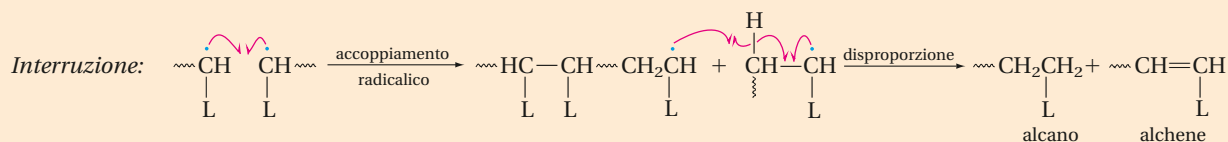
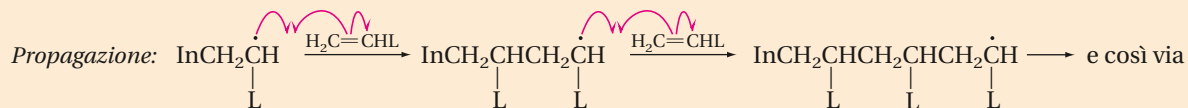
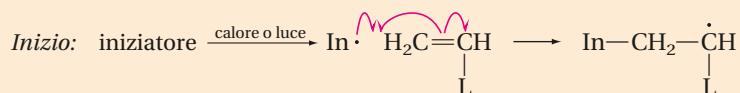


# MAPPA DI FINE CAPITOLO



## RIEPILOGO DEI MECCANISMI

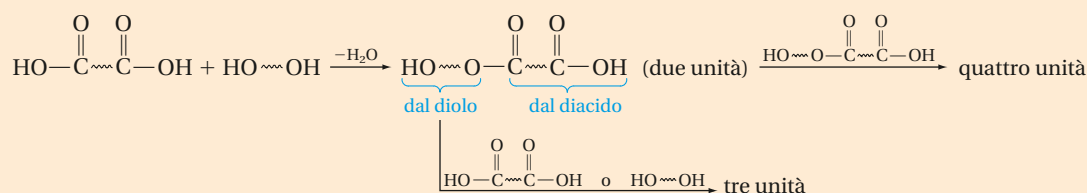
### 1. La polimerizzazione radicalica a catena (par. 2)



**Leggi nell'ebook**  
Riepilogo delle reazioni

### 2. La polimerizzazione per condensazione (par. 5)

(illustrata nel caso dei poliesteri)



## CONOSCENZE E ABILITÀ

### I POLIMERI DI ADDIZIONE

#### E DI CONDENSAZIONE

- Individuate l'affermazione corretta relativa a un monomero.
  - È sempre uguale all'unità di ripetizione.
  - Si ritrova inalterato all'interno del polimero.
  - All'interno del polimero i suoi legami si sono modificati.
  - Tutti gli atomi del monomero si ritrovano sempre nel polimero.
- Qual è l'affermazione sbagliata relativa a una polimerizzazione radicalica?
  - La reazione avviene in tre stadi.
  - Occorre un iniziatore.
  - Si può avere un accoppiamento di radicali o una disproporzione di radicali.
  - Il legame tra i monomeri avviene sempre testa-testa.
- Indicate quale dei seguenti monomeri non può dare un polimero di addizione:
 

<input type="checkbox"/> A $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	<input type="checkbox"/> C $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
<input type="checkbox"/> B $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	<input type="checkbox"/> D $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
- Indicate l'unità di ripetizione del polistirene:
 

<input type="checkbox"/> A $\begin{array}{c} \text{---C=C---} \\   \quad   \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$	<input type="checkbox"/> B $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\   \\ \text{Ph} \end{array}$
<input type="checkbox"/> C $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---C---} \\   \\ \text{Ph} \end{array}$	<input type="checkbox"/> D $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---C---CH---} \\   \quad   \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array}$
- Relativamente ai polimeri di addizione si può affermare che:
  - la massa del polimero è uguale alla somma delle masse del monomero.
  - la massa del polimero è inferiore alla somma delle masse del monomero.
  - non è necessario alcun catalizzatore per avviare la reazione.
  - il nylon è un polimero di addizione.
- Il nylon si forma per reazione tra:
  - una diammina e un diestere
  - una diamide e un diacido
  - una diammina e un diacido
  - una diammina e un glicole
- La polimerizzazione per condensazione avviene:
  - tra monomeri tutti uguali che possiedono due gruppi funzionali uguali.
  - tra due monomeri diversi monofunzionali.
  - tra due monomeri diversi almeno bifunzionali.
  - tra più monomeri monofunzionali.

- Individuate la frase sbagliata relativa ai polimeri di condensazione.
  - Dalla condensazione di due molecole si ottiene come sottoprodotto una molecola piccola come acqua o ammoniaca.
  - Nel processo di polimerizzazione i monomeri condensano uno alla volta.
  - La massa del polimero è inferiore alla somma delle masse dei monomeri.
  - La polimerizzazione avviene a stadi.
- Quali sono i monomeri da cui si ottiene il poli(etilen tereftalato)?
  - Etilene + acido tereftalico
  - Acido benzoico + glicole etilenico
  - Acido tereftalico + glicole etilenico
  - Acido ftalico + epossido
- Indicate quale, tra i seguenti, è un polimero che si ottiene per condensazione:
  - polistirene
  - Kevlar®
  - polipropilene
  - PVC
- Individuate la frase sbagliata.
  - Un polimero si dice termoplastico se si può fondere e poi indurire nuovamente per raffreddamento.
  - Un polimero si dice termoindurente se una volta riscaldato non si può più fondere.
  - In seguito a riscaldamento un polimero termoplastico aumenta le reticolazioni.
  - Fenolo e formaldeide danno origine alla bachelite che è un polimero termoindurente.
- Scrivete le unità ripetitive dei polimeri risultanti dalle seguenti condensazioni:
  - $\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}(\text{CH}_2)_8\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \longrightarrow$
  - $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C}=\text{O} +$   
 $+ \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow$
  - $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$
- Write the meaning of and illustrate the difference between *chain-growth* (addition) and *step-growth* (condensation) polymerization.
- Scrivete il meccanismo di formazione del polistirene per via radicalica e motivate le scelte fatte.

## I POLIMERI STEREOREGOLARI

15. Nella polimerizzazione del polipropilene, il catalizzatore di Ziegler–Natta permette di ottenere il polipropilene:
- A isotattico                       C atattico  
 B sindiotattico                  D random

16. Che differenze strutturali esistono tra il polietilene ottenuto per polimerizzazione radicalica e quello ottenuto con il processo di Ziegler–Natta?
17. Scrivete un segmento di sei unità della catena del polistirene isotattico e del polistirene sindiotattico.

## GOMMA NATURALE E SINTETICA

18. Indicate la frase sbagliata riferita alla gomma.
- A Nella gomma naturale tutti i doppi legami sono coniugati.  
 B Nella gomma naturale più comune tutti i doppi legami sono Z.  
 C Nella guttaperca i doppi legami sono E.  
 D Il peso molecolare della gomma supera il milione.
19. Scrivete i passaggi del meccanismo della copolimerizzazione radicalica dell'1,3-butadiene con lo stirene, che fornisce la gomma sintetica SBR (eq. 14.23).
20. Il neoprene è un polimero del 2-cloro-1,3-butadiene impiegato, per esempio, nella produzione di tubi di gomma, cinture di sicurezza e suole per scarpe. Assumete che l'addizione sia prevalentemente del tipo 1,4 e scrivete la formula di struttura dell'unità ripetitiva.

## UNITUTOR

### VERSO L'UNIVERSITÀ

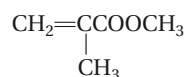
21. Un polimero è sempre formato da:
- A chetoacidi legati tra loro                       D monomeri legati tra loro  
 B isotopi legati tra loro                  E isomeri legati tra loro  
 C epimeri legati tra loro

[Test di ammissione a Odontoiatria e Protesi dentaria, 1998]

## IL LABORATORIO DELLE COMPETENZE

22. L'ossido di etilene polimerizza per formare il poli(etileneossido) o PEO. Scrivete il monomero, l'unità di ripetizione e il polimero e spiegate se si tratta di un polimero di addizione o di condensazione.
23. Spiegate perché la sintesi del polietilene richiede condizioni più drastiche, con pressioni molto elevate, fino a 1700 atm, rispetto a quelle necessarie per ottenere il polistirene.
24. L'isobutilene può polimerizzare in forma isotattica, sindiotattica o atattica? Perché?

25. Il metil metacrilato è il componente liquido principale per la formazione del cemento osseo. La formula è la seguente:



Scrivete l'unità di ripetizione del polimero sapendo che si tratta di una polimerizzazione per addizione.

26. Scrivete la reazione di formazione del polimero ottenibile da 1,3-propandiolo e acido tereftalico, unendo in totale 4 molecole (2+2). Indicate l'unità di ripetizione. È possibile ottenere, lavorando opportunamente, un polimero isotattico?
27. L'acido polilattico (PLA) è un poliesteri ottenuto da fonti di origine vegetale e risulta biocompatibile. Scrivete l'unità di ripetizione ricordando che il nome IUPAC dell'acido lattico è acido 2-idrossipropanoico.
28. La formaldeide, in soluzione acquosa, polimerizza per dare paraformaldeide,  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ , un polimero che, pur raggiungendo elevati pesi molecolari, non ha importanza commerciale come tale. Tuttavia, se viene trattato con anidride acetica, dà un materiale polimerico importante, commercializzato con il nome Delrin®. Spiegate i sottintesi chimici di quanto sopra affermato.
29. Il poli(etilen naftalato) (PEN) ha una struttura rigida che gli conferisce robustezza e stabilità al calore. Il PEN si prepara a partire da glicole etilenico e naftalen-2,6-dicarbossilato di dimetile. Scrivete la struttura dell'unità ripetitiva del PEN. Spiegate perché il PEN è un polimero più rigido del PETE.
30. Le soluzioni acquose di alcol polivinilico reagiscono con borato di sodio acquoso per dare un polimero reticolato conosciuto come «slime». Sapendo che gli alcoli reagiscono con il borato di sodio per fornire (esteri) borati come quelli sotto riportati, proponete una struttura che rappresenti le reticolazioni dello «slime».

