

Polimeri

I **polimeri** sono composti formati da piccole unità iterative o monomeri, uniti a formare lunghe catene. Sono macromolecole di cui, tra le più note, ricordiamo il polipropilene e il politetrafluoroetilene (Teflon).

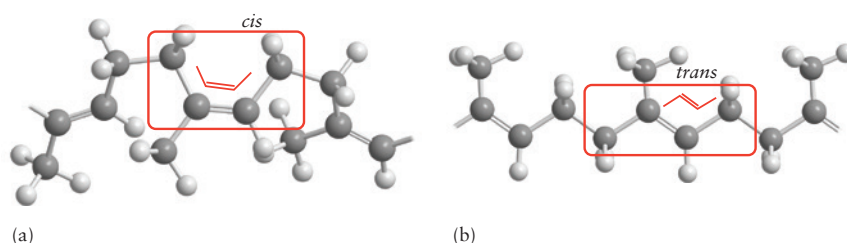
■ La polimerizzazione per addizione

Uno dei processi usati per sintetizzare i polimeri è la *polimerizzazione per addizione*. In questo caso l'elemento base della catena, il *monomero*, reagisce con altri monomeri identici che si ripetono in sequenza formando lunghe catene idrocarburiche. Il prodotto così ottenuto si chiama *polimero* ed è formato da una lunga serie di alcheni congiunti da legami covalenti. Il polimero più semplice che si conosce, ottenuto con questo processo, è il *polietilene* $-(CH_2CH_2)_n-$ formato da migliaia di unità di etene che si ripetono in sequenza. In alcuni casi il processo di addizione può dar luogo alla formazione di ramificazioni, ovvero catene di atomi late-

rali alla catena idrocarburica principale.

Sono stati realizzati numerosi polimeri a partire da un gruppo di monomeri aventi formula generale $CHX=CH_2$ (► Tabella 1), dove X è un singolo atomo o un gruppo di atomi che differiscono per aspetto, rigidità, trasparenza e resistenza all'usura. Un altro procedimento di sintesi ampiamente adottato è la *polimerizzazione radicalica*. In questo caso, grazie alla formazione dei radicali e al loro attacco alle molecole di monomeri, inizia una reazione radicalica a catena che procede finché non è stato consumato tutto il monomero e gli ultimi radicali.

Oggi grazie al *catalizzatore di Ziegler-Natta* si riesce anche a controllare la stereochimica delle catene. Questo permette di ottenere polimeri *stereoregolari*, che si impacchettano bene e formano materiali densi e altamente cristallini. La gomma, per esempio, nonostante i chimici sapessero da tempo che fosse il polimero dell'*isoprene*, è stata sintetizzata solo grazie a questo catalizzatore: la polimerizzazione radicalica infatti dava luogo a un polimero con una miscela di legami *cis* e *trans*, mentre la gomma prodotta dagli enzimi degli alberi è un polimero stereoregolare in cui i collegamenti tra i monomeri rispettano tutti l'assetto *cis*. (► Figura 1).



► **Figura 1** (a) Nella gomma naturale le unità isopreniche sono polimerizzate in modo da risultare tutte *cis*. (b) Il materiale più duro, la guttaperca, è un polimero tutto *trans*.

Tabella 1 Polimeri di addizione.

Nome del monomero	Formula	Formula del polimero	Nome comune
Etene*	$CH_2=CH_2$	$-(CH_2-CH_2)_n-$	polietilene
Cloruro di vinile	$CHCl=CH_2$	$-(CHCl-CH_2)_n-$	polivinilcloruro
Stirene	$CH(C_6H_5)=CH_2$	$-(CH(C_6H_5)-CH_2)_n-$	polistirene
Acrilonitrile	$CH(CN)=CH_2$	$-(CH(CN)-CH_2)_n-$	Orlon, Acrilan
Propene*	$CH(CH_3)=CH_2$	$-(CH(CH_3)-CH_2)_n-$	polipropilene
Metacrilato di metile	$CH_3OOC(CH_3)C=CH_2$		Plexiglas, Lucite
Tetrafluoroetene*	$CF_2=CF_2$	$-(CF_2-CF_2)_n-$	Teflon, PTFE**

* Nella denominazione comune di questi composti la desinenza *-ene* è sostituita da *-ilene*, da cui il nome dei polimeri corrispondenti.

** PTFE, politetrafluoroetilene.

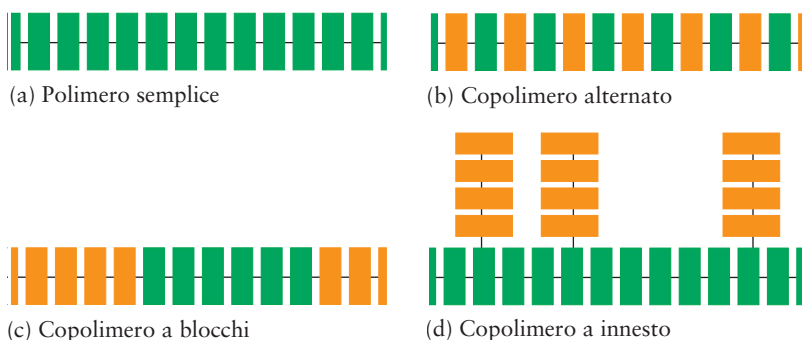
La polimerizzazione per condensazione

Nel processo di polimerizzazione per condensazione i monomeri sono uniti fra loro grazie a una reazione di condensazione, che comporta l'eliminazione di piccole molecole (come H_2O o HCl). Di conseguenza, la catena polimerica che si forma contiene un numero di atomi inferiore rispetto quello dei monomeri di partenza. Se a reagire sono monomeri con gruppi acidi carbossilici e monomeri dotati di gruppi alcolici, i polimeri ottenuti si chiamano *poliesteri*. Questi materiali sono usati, per esempio, per produrre fibre artificiali. Esempi sono il *Dacron* o *Terilene*.

Con questo processo, difficilmente si ottengono ramificazioni della catena polimerica. Per questo motivo le molecole di poliestere forniscono buone fibre: le catene prive di ingombri laterali possono essere disposte fianco a fianco stirando il prodotto a caldo e costringendolo a passare per una filiera. Le fibre così prodotte si possono poi filare (► Figura 2). Dalla polimerizzazione per condensazione delle ammine con gli acidi carbossilici si ottengono invece i *poliammidi*, sostanze più note come *nylon*, molto resistenti e in grado di assorbire l'umidità.



► **Figura 2** Micrografia elettronica a scansione del poliestere Dacron e delle fibre di cotone presenti in un tessuto misto per camicie. Le fibre di cotone sono state tinte in verde. Si confrontino i cilindri lisci del poliestere (in arancio) con la superficie irregolare del cotone (in verde). Le fibre lisce di poliestere resistono alle pieghe, mentre quelle irregolari del cotone danno luogo a un tessuto più confortevole e assorbente.



► **Figura 3** Classificazione dei copolimeri.

- (a) Un polimero semplice costituito da un unico monomero rappresentato da rettangoli in verde.
- (b) Un copolimero alternato di due monomeri, rappresentati rispettivamente in verde e in arancio.
- (c) Un copolimero a blocchi.
- (d) Un copolimero a innesto.

I copolimeri

A differenza dei polimeri che sono costituiti da un unico monomero che si ripete in sequenza, i copolimeri sono formati da diversi tipi di unità iterative. I monomeri possono alternarsi singolarmente o a blocchi, o a innesto: in quest'ultimo caso sequenze di un tipo di unità possono inserirsi come catene laterali più corte, nella catena principale più lunga, composta da un altro monomero (► Figura 3). Il copolimero derivante da stirene e butadiene dà origine alla *gomma stirene-butadiene* (SBR) utilizzata per le coperture di pneumatici, le scarpe da corsa ma anche le gomme da masticare.

Il polimero usato per fabbricare le lenti a contatto morbide è un copolimero a innesto con un'ossatura di monomeri apolari e gruppi laterali di unità differenti, in grado di assorbire l'acqua. Il risultato è che il 50% del volume della lente è costituito da acqua, motivo che la rende flessibile, morbida e più confortevole rispetto alle lenti a contatto rigide, costituite da un idrocarburo apolare idrorepellente. A differenza di altri materiali composti da più elementi, i copolimeri combinano insieme i vantaggi apportati dai singoli componenti.

Proprietà fisiche dei polimeri

A seconda delle applicazioni a cui sono destinati, i polimeri possono avere proprietà fisiche differenti. La prima proprietà su cui si può intervenire è la lunghezza della catena. I polimeri sintetici non hanno né *massa molare* né *punto di fusione* definiti. Si parla in genere di *massa molare media* o *lunghezza media* della catena. Con l'aumentare della temperatura si ammorbidiscono gradualmente ma non hanno un punto di fusione definito. La loro *viscosità* invece dipende dalla lunghezza della catena: tanto più è lunga e rischia di aggrovigliarsi tanto più il flusso è rallentato.

La *resistenza meccanica* è tanto più intensa quanto maggiore è la lunghezza della catena, perché le interazioni fra le catene sono maggiori. Anche le forze intermolecolari influiscono sulla resistenza. La natura dei gruppi funzionali, per esempio, può creare forze intermolecolari più intense e una maggior resistenza: i gruppi $-NH$ e $-CO$ presenti nel nylon, danno origine a legami a idrogeno e rendono questo materiale molto resistente.

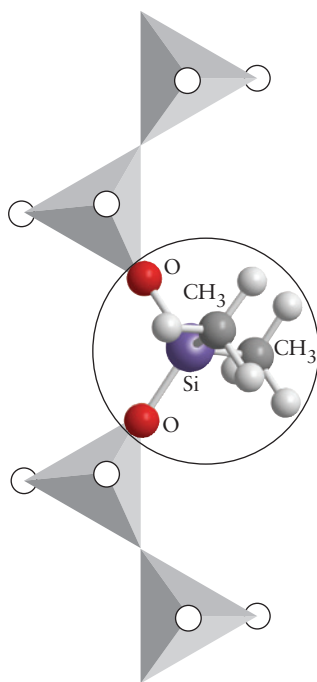
Le forze intermolecolari dipendono anche dalla disposizione delle

catene e dal loro impacchettamento, che può aumentare il contatto intermolecolare e conferire una maggior resistenza e densità al polimero. Le catene non ramificate possono disporsi parallelamente una accanto all'altra, garantendo la massima interazione tra i polimeri e dando origine a materiali più forti e robusti, come i giubbotti anti proiettile, composti da polietilene, 15 volte più resistenti dell'acciaio ma confortevoli da indossare.

Gli *elastomeri* sono invece polimeri che riacquistano la forma originale dopo essere stati sottoposti a trazione. La caratteristica che gli conferisce la capacità di riacquistare la forma originale dopo essere stati stirati è detta *elasticità*.

I polimeri, infine, si distinguono in *termoplastici* o *termoindurenti*. Nel primo caso, dopo essere stati fusi, se esposti al calore possono di nuovo ammorbidirsi. I termoindurenti, invece, una volta assunta una forma permanente nello stampo non si inteneriscono più. I materiali termoplastici hanno però il vantaggio di poter essere riciclati.

A differenza dei polimeri visti finora, i *siliconi* sono costituiti da lunghe catene di silicio anziché di



► **Figura 4** Una tipica struttura di silicone. I gruppi idrocarburici conferiscono alla sostanza idrorepellenza.

carbonio (► Figura 4). Sono materiali idrorepellenti, che respingono l'acqua, e per questo sono usati per la fabbricazione dei tessuti impermeabili. Sono usati anche per applicazioni mediche come protesi, agenti di rilascio di farmaci e cosmetici. I po-

limeri sono per la maggior parte isolanti elettrici, fanno eccezione quelli con doppi legami alternati lungo la catena.

■ I polimeri conduttori

Nel 1970 venne scoperto accidentalmente un polimero in grado di condurre elettricità: si trattava di una sottile pellicola flessibile simile a una lamina metallica. Tutti i polimeri conduttori hanno in comune una lunga catena di atomi di carbonio ibridizzato sp^2 , spesso comprendente atomi di zolfo o di azoto. Un esempio è il *poliacetilene* in cui si alternano legami doppi e semplici e presuppone che ogni atomo di carbonio abbia un orbitale p non ibrido in grado di sovrapporsi con quelli ai suoi lati. Questo permette la delocalizzazione degli elettroni lungo l'intera catena.

I polimeri conduttori possono essere modellati a proprio piacimento, non arrugginiscono e hanno bassa densità. Inoltre si può mutare la conduttività in base alle condizioni ambientali e indurli a brillare con quasi tutti i colori. Rappresentano una valida alternativa nuova e interessante.