CAPITOLO

6

Polimeri, nuovi materiali e biomateriali

Una molecola sola è una curiosità; diecimila, legate in fila, sono una bottiglia, una lente a contatto o una protesi d'anca.

OBIETTIVI

1. Distinguere la polimerizzazione a catena da quella a stadi e spiegare come i catalizzatori di Ziegler–Natta controllano la tatticità.
2. Calcolare il grado di polimerizzazione da una massa molare e usare l'equazione di Carothers.
3. Collegare la struttura delle catene (ramificazioni, cristallinità, reticolazione, T_g) alle proprietà di termoplastici, termoindurenti ed elastomeri.
4. Distinguere le plastiche di origine biologica da quelle biodegradabili e discutere il destino dei polimeri nell'ambiente.
5. Spiegare che cos'è un biomateriale e motivare la scelta dei materiali di un dispositivo medico.
6. Spiegare con l'ibridazione le proprietà di grafene, nanotubi e fullereni, e perché alla nanoscala le proprietà cambiano.

INDICE DEL CAPITOLO

6.1 Come cresce una catena 2
6.2 Dalla catena al materiale 7
6.3 I polimeri nell'ambiente 12
6.4 I biomateriali 14
6.5 Nuovi materiali: il carbonio e la nanoscala 16

Scienze naturali 5 · Parte I · La chimica organica: struttura, reattività, materiali · versione 1.0
Capitolo 6: Polimeri, nuovi materiali e biomateriali · pagine 151–176 del volume completo · estratto per lo studio

Una molecola di etene pesa 28 u ed è un gas; diecimila molecole di etene legate in fila formano una catena lunga qualche micrometro, e miliardi di catene come questa sono un flacone o l'inserto di una protesi d'anca. Lo scorso anno hai visto *che cosa* sono i polimeri e come si chiamano i più comuni. In questo capitolo vedremo *come* crescono le catene, con i meccanismi che hai studiato nei capitoli precedenti; *perché* un polimero è rigido, gommoso o fragile; che cosa succede alle plastiche quando le buttiamo; e come si progettano materiali che il corpo umano accetta e materiali spessi un solo atomo.

6.1 Come cresce una catena

DA RICORDARE

Richiamo: polimeri per addizione e per condensazione

Un polimero è una macromolecola formata dalla ripetizione di unità derivate da piccole molecole, i monomeri (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 6). Nella **polimerizzazione per addizione** i monomeri sono alcheni che si sommano aprendo il doppio legame, senza perdere atomi: così nascono il polietilene (PE), il polipropilene (PP), il polivinilcloruro (PVC) e il polistirene (PS). Nella **polimerizzazione per condensazione** monomeri con due gruppi funzionali si uniscono eliminando a ogni legame una piccola molecola, di solito acqua: così nascono i poliesteri, come il PET, e le poliammidi, come il nylon. Gli oggetti di plastica portano un codice di riciclo da 1 (PET) a 7 (altri). Nel 1954 il gruppo di Giulio Natta, al Politecnico di Milano, ottenne il polipropilene isotattico.

Le parole «addizione» e «condensazione» descrivono il *prodotto*: se contiene o no tutti gli atomi dei monomeri. Per capire come si comporta una reazione di polimerizzazione, però, conta di più il *meccanismo*, cioè il modo in cui le catene si allungano nel tempo. I chimici distinguono così due grandi famiglie.

Nella **polimerizzazione a catena** esiste un centro reattivo (un radicale, uno ione o un legame fra un metallo e un carbonio) all'estremità di ogni catena in crescita, e solo lì si aggiungono i monomeri, uno alla volta. Ogni catena, una volta avviata, cresce fino a migliaia di unità in una frazione di secondo e poi si ferma; nel frattempo quasi tutto il monomero aspetta il suo turno. In ogni istante la miscela contiene quindi monomero e catene già lunghe, e quasi niente di intermedio.

Nella **polimerizzazione a stadi** non c'è un centro reattivo privilegiato: *qualunque* molecola che porta un gruppo funzionale può reagire con *qualunque* altra che porta il gruppo complementare. I monomeri formano prima dimeri, poi trimeri e tetrameri; i frammenti corti si uni-

scono in frammenti più lunghi, e le catene davvero lunghe compaiono solo alla fine, quando quasi tutti i gruppi funzionali hanno reagito. Il confronto fra i due andamenti è nella Figura 6.1.

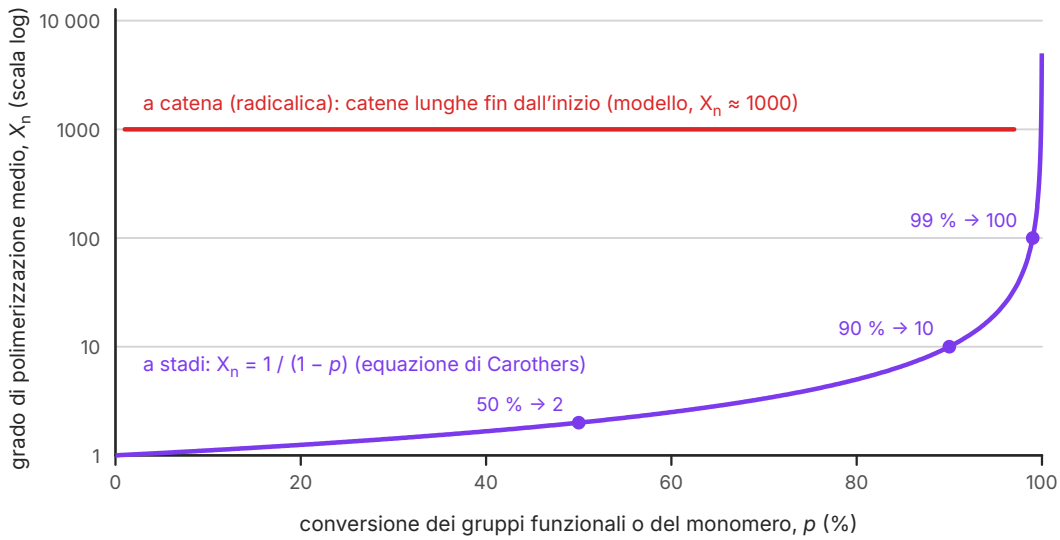


Figura 6.1 Grado di polimerizzazione medio X_n in funzione della conversione p (scala logaritmica). Nella polimerizzazione a stadi (viola) X_n è calcolato con l'equazione di Carothers: le catene diventano lunghe solo quando p supera il 99 %. Nella polimerizzazione a catena (rosso, modello semplificato con $X_n \approx 1000$) le catene che si formano sono lunghe fin dall'inizio, e con il procedere della reazione aumenta il loro *numero*, non la loro lunghezza.

6.1.1 La polimerizzazione radicalica

Il meccanismo della polimerizzazione radicalica è descritto nel capitolo 3: un iniziatore, per esempio un perossido, si scinde al calore in due radicali; ciascuno si somma al doppio legame di un monomero e genera un nuovo radicale sul carbonio, che continua la catena finché due radicali si incontrano e la chiudono, unendosi oppure per disproporzione. Con un monomero vinilico generico, CH_2=CHX:

$$In\cdot + CH_2{=}CHX \rightarrow In{-}CH_2{-}C\cdot HX$$

$$In{-}CH_2{-}C\cdot HX + CH_2{=}CHX \rightarrow In{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2{-}C\cdot HX \rightarrow \ldots$$

Il radicale si forma sempre sul carbonio che porta il sostituente X, perché lì è più stabile (secondario e, se X è un anello aromatico, stabilizzato per risonanza): per questo le unità si legano «testa-coda» e i sostituenti cadono su un carbonio sì e uno no della catena. Il radicale in crescita, oltre a strappare un atomo di H alla propria catena (da cui nascono le ramificazioni corte dell'LDPE, capitolo 3), può strapparlo a metà di un'altra catena già formata. Questo **trasferi-**

mento di catena spegne la catena in crescita e fa nascere un radicale nel mezzo di un'altra, da cui parte una ramificazione lunga. Per via radicalica si producono anche il PVC, il polistirene e il **polimetilmetacrilato** (PMMA), il «vetro acrilico» trasparente, che nasce dal 2-metilpropenoato di metile (metacrilato di metile), $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$.

6.1.2 Polimerizzazione ionica e di coordinazione

Il centro reattivo può essere anche uno ione. Nella polimerizzazione **cationica** un acido protona il monomero e la catena cresce come un carbocatione: funziona con monomeri che danno carbocationi stabili, come il 2-metilpropene, da cui si ottiene, con una piccola quantità di isoprene, la gomma butilica delle camere d'aria (sulla stabilità dei carbocationi vedi il capitolo 1). Nella polimerizzazione **anionica** la catena cresce come un carbanione, avviato per esempio da un composto organico del litio; poiché due anioni non reagiscono fra loro, in assenza di impurezze le catene non terminano e restano «vive» finché c'è monomero.

La svolta che ha cambiato la storia delle materie plastiche è la polimerizzazione **di coordinazione**. Nel 1953, a Mülheim, Karl Ziegler scoprì che una miscela di un cloruro di titanio e di un composto alchilico dell'alluminio fa polimerizzare l'etene a pressione atmosferica, dando catene quasi prive di ramificazioni: è il polietilene ad alta densità (HDPE). Il monomero si lega prima all'atomo di titanio (si «coordina») e poi si inserisce nel legame fra il titanio e l'ultimo carbonio della catena. Poiché il sito del catalizzatore ha una geometria definita, ogni nuova unità entra sempre con lo stesso orientamento. Natta applicò questi catalizzatori al propene e capì che proprio questo controllo spaziale rendeva il suo polipropilene cristallino.

In una catena di polipropilene un carbonio su due porta un gruppo metile, un atomo di H e due tratti di catena diversi: è uno stereocentro (capitolo 2). Ciò che decide le proprietà del materiale è la configurazione *relativa* di stereocentri vicini, cioè la **tatticità**. Disegnando la catena principale distesa a zig-zag nel piano del foglio (Figura 6.2), un polimero è **isotattico** se tutti i sostituenti stanno dallo stesso lato del piano, **sindiotattico** se si alternano, **atattico** se sono disposti a caso. Le catene regolari si impaccano in cristalli: il polipropilene isotattico è rigido e fonde a circa 160 °C, quello atattico è un materiale amorfo, molle e appiccicoso. Nel 1963 Ziegler e Natta ricevettero insieme il premio Nobel per la chimica.

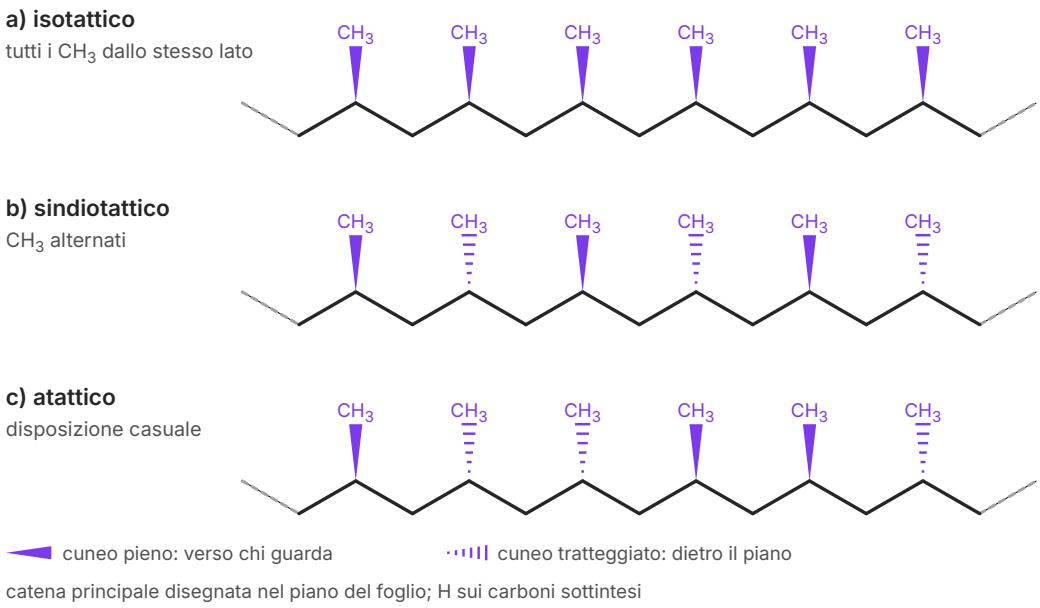


Figura 6.2 Tatticità del polipropilene. La catena principale è disegnata distesa nel piano del foglio; ogni carbonio che porta un CH_3 è uno stereocentro (l'atomo di H, sottinteso, sta dalla parte opposta del CH_3). a) Isotattico: tutti i metili verso chi guarda. b) Sindiotattico: alternati. c) Atattico: senza un ordine (qui una delle moltissime sequenze possibili).

6.1.3 La polimerizzazione a stadi

Una polimerizzazione a stadi richiede monomeri con **due** gruppi funzionali, e le reazioni che legano le unità sono quelle dei derivati degli acidi carbossilici studiate nel capitolo 5: l'esterificazione per i poliesteri, la formazione dell'ammide per le poliammidi. Il primo a progettare in questo modo polimeri di massa molare elevata fu Wallace Carothers, alla DuPont. Il 28 febbraio 1935 un chimico del suo gruppo, Gerard Berchet, ottenne la poliammide dall'acido esandioico (acido adipico) e dall'esan-1,6-diammina (esametilendiammina): il **nylon-6,6**, così chiamato perché ognuno dei due monomeri ha sei atomi di carbonio.

$$n\ \mathrm{HOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH} + n\ \mathrm{H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2} \rightarrow \mathrm{H{-}[NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}CO{-}(CH_2)_4{-}CO]_{\mathit{n}}{-}OH} + (2n-1)\ \mathrm{H_2O}$$

Carothers capì anche perché le catene crescono così lentamente. Se in una miscela con quantità uguali dei due gruppi funzionali ha reagito la frazione p dei gruppi (la **conversione**), il numero medio di unità monomeriche per catena è dato dall'**equazione di Carothers**:

$$X_n = \frac{1}{1-p}$$

A metà reazione ($p = 0{,}50$) le «catene» contengono in media due unità; per averne cento bisogna che reagisca il 99 % dei gruppi. Da qui tre regole pratiche: i monomeri devono essere purissimi, perché un'impurezza con un solo gruppo funzionale chiude una catena; i due monomeri devono essere esattamente in rapporto 1:1, perché quello in eccesso finisce alle estremità di tutte le catene; l'acqua va allontanata, perché l'esterificazione e la formazione dell'ammide sono equilibri e, per il principio di Le Châtelier, togliere un prodotto sposta l'equilibrio verso destra (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 3).

ESEMPIO SVOLTO

Quanto deve procedere la reazione?

Problema. Per filare una fibra di nylon-6,6 serve una massa molare media di almeno 20 000 g/mol. Quale conversione dei gruppi funzionali bisogna raggiungere?

Soluzione. L'unità ripetitiva, –NH$(CH_2)_6$NH–CO$(CH_2)_4$CO–, ha formula $C_{12}H_{22}N_2O_2$ e massa molare 226,32 g/mol. Una catena da 20 000 g/mol contiene 20 000 / 226,32 = 88,4 unità ripetitive. Ogni unità ripetitiva deriva da *due* monomeri (un diacido e una diammina), quindi $X_n = 2 \times 88{,}4 = 177$. Dall'equazione di Carothers: $1 - p = 1/177 = 0{,}005\,65$, cioè $p = 0{,}9943$.

Risultato. Deve reagire più del 99,4 % dei gruppi funzionali. Se reagisse «solo» il 98 %, X_n sarebbe 50 e il prodotto sarebbe una cera fragile, non una fibra.

IN SINTESI

Le due relazioni dei polimeri

- **Grado di polimerizzazione**: $n = M / M_0$, con M massa molare della catena e M_0 massa molare dell'unità ripetitiva (le estremità si trascurano).
- **Equazione di Carothers** (polimerizzazione a stadi, gruppi in rapporto 1:1): $X_n = 1 / (1 - p)$, dove X_n conta le unità *monomeriche* e p è la frazione di gruppi funzionali che hanno reagito.
- $p = 0{,}90 \rightarrow X_n = 10$; $p = 0{,}99 \rightarrow X_n = 100$; $p = 0{,}999 \rightarrow X_n = 1000$.

6.1.4 I copolimeri

Un **copolimero** è un polimero formato da due o più monomeri diversi nella stessa catena. Mescolare monomeri permette di combinarne le qualità. La gomma **SBR**, da stirene (etenilbenzene) e buta-1,3-diene, è la gomma sintetica più usata negli pneumatici. L'**ABS**, da acrilonitrile (propenenitrile), butadiene e stirene, unisce la rigidità del polistirene alla resistenza agli urti data dalla componente gommosa: con l'ABS si producono dal 1963 i mattoncini LEGO.

6.2 Dalla catena al materiale

6.2.1 Grado di polimerizzazione e massa molare

Il numero di unità ripetitive di una catena si chiama **grado di polimerizzazione**, n. Se l'unità ripetitiva ha massa molare M_0, la massa molare della catena è $M = n \times M_0$, perché le due estremità pesano pochissimo rispetto al resto. Un campione di polimero, però, non è una sostanza pura nel senso del primo biennio: contiene catene di lunghezza diversa, e di n e M si può dare solo un valore medio.

ESEMPIO SVOLTO

Dalla massa molare al numero di unità

Problema. Un campione di polipropilene ha massa molare media di 250 000 g/mol. Quante unità di propene contiene in media una catena?

Soluzione. L'unità ripetitiva $-CH_2-CH(CH_3)-$ ha formula C_3H_6, la stessa del monomero: $M_0 = 3 \times 12{,}011 + 6 \times 1{,}008 = 42{,}08$ g/mol. Quindi $n = 250\,000 / 42{,}08 = 5{,}94 \times 10^3$.

Risultato. Circa 5900 unità per catena. Con un legame C–C lungo 0,154 nm e due legami per unità, la catena distesa sarebbe lunga circa $5900 \times 2 \times 0{,}154$ nm $\times$ sen(56°) $\approx 1{,}5$ µm (sen 56° tiene conto dello zig-zag con angoli di 112°): migliaia di volte più lunga che larga.

La lunghezza delle catene conta. Le catene corte scorrono facilmente le une sulle altre e danno cere friabili; quelle lunghe si aggrovigliano come gli spaghetti in un piatto. Il polietilene a peso molecolare ultra-elevato (UHMWPE), con masse molari fra 2 e 6 milioni di g/mol, cioè fra settantamila e duecentomila unità per catena, è il termoplastico più resistente agli urti che si produca: lo ritroveremo nelle protesi articolari.

6.2.2 Catene lineari, ramificate e reticolate; regioni cristalline e amorfe

Le catene possono essere **lineari**, **ramificate** o unite fra loro da legami covalenti trasversali, cioè **reticolate**. Le catene lineari dell'HDPE si avvicinano e si allineano bene: il materiale ha densità di circa 0,95 g/cm^3 ed è rigido (taniche, tappi). Le catene ramificate dell'LDPE si impaccano male: densità circa 0,92 g/cm^3, materiale morbido e flessibile (pellicole).

Dove le catene sono regolari, tratti di catena si ripiegano avanti e indietro e si dispongono paralleli, formando **regioni cristalline**; altrove le catene restano aggrovigliate a caso, in **regioni amorfe** (Figura 6.3a). Quasi tutti i polimeri che cristallizzano sono in realtà *semicristallini*: le regioni cristalline danno rigidità e resistenza, e diffondono la luce rendendo il materiale opaco o lattiginoso; le regioni amorfe danno tenacità. I polimeri del tutto amorfi, come il PMMA e il polistirene, possono essere trasparenti come il vetro. Anche un polimero che può cristallizzare,

come il PET, resta trasparente se lo si raffredda in fretta dal fuso, senza dare alle catene il tempo di formare grandi regioni cristalline.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Le masse molari medie di un polimero

In un campione di polimero le catene hanno lunghezze diverse, e la «massa molare media» si può calcolare in due modi. La **media numerica** M_n è la massa totale divisa per il numero di catene: $M_n = \Sigma N_i M_i / \Sigma N_i$, dove N_i è il numero (o il numero di moli) di catene di massa molare M_i. La **media ponderale** M_w pesa ogni catena con la sua massa, e quindi dà più importanza alle catene lunghe: $M_w = \Sigma N_i M_i^2 / \Sigma N_i M_i$. Il rapporto $Đ = M_w / M_n$, detto **dispersità**, vale 1 solo se tutte le catene sono uguali e cresce con la varietà delle lunghezze.

Esempio. Un campione contiene un numero uguale di catene da 10 000 e da 30 000 g/mol. $M_n = (10\,000 + 30\,000) / 2 = 20\,000$ g/mol; $M_w = (10\,000^2 + 30\,000^2) / (10\,000 + 30\,000) = 25\,000$ g/mol; $Đ = 1{,}25$. Le polimerizzazioni a stadi danno di solito Đ vicino a 2; le polimerizzazioni anioniche «vive», in cui tutte le catene partono insieme e crescono alla stessa velocità, danno valori molto vicini a 1.

6.2.3 La temperatura di transizione vetrosa

Raffreddando un polimero amorfo, i movimenti dei tratti di catena rallentano sempre più, finché si «congelano»: sotto una certa temperatura il materiale è rigido e fragile come un vetro, sopra è morbido e gommoso. Questa temperatura si chiama **temperatura di transizione vetrosa**, T_g. Non è una fusione: alla T_g non c'è un passaggio di stato con un calore latente, e il materiale resta solido; cambia la capacità delle catene di muoversi. La fusione vera e propria, alla temperatura T_f, riguarda solo le regioni cristalline ed è sempre più alta della T_g.

La T_g decide l'uso di un polimero (Tabella 6.1). Il polistirene e il PMMA si usano molto sotto la loro T_g e sono rigidi; la gomma naturale si usa molto sopra, ed è elastica. Catene rigide, con anelli o gruppi voluminosi, alzano la T_g; catene flessibili la abbassano.

Tabella 6.1 Temperature di transizione vetrosa approssimate di alcuni polimeri (valori indicativi: dipendono dalla massa molare, dagli additivi e dal metodo di misura) e stato del materiale a 20 °C.

Polimero	Unità ripetitiva	T_g (circa)	A 20 °C è…
gomma naturale (cis-poliisoprene)	$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$	−70 °C	gommosa (sopra T_g)
acido polilattico (PLA)	$-O-CH(CH_3)-CO-$	60 °C	rigido
nylon-6,6 (secco)	$-NH(CH_2)_6NH-CO(CH_2)_4CO-$	70 °C	rigido e tenace (semicristallino)
polistirene (PS)	$-CH_2-CH(C_6H_5)-$	100 °C	rigido, vetroso
polimetilmetacrilato (PMMA)	$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	100 °C	rigido, trasparente

6.2.4 Termoplastici, termoindurenti, elastomeri

Dal comportamento al calore i polimeri si dividono in tre famiglie (Figura 6.3). I **termoplastici** hanno catene lineari o ramificate tenute insieme solo da forze intermolecolari: scaldandoli si ammorbidiscono e fondono, e raffreddandoli tornano solidi, tante volte; per questo si stampano e si riciclano fondendoli. PE, PP, PVC, PS, PET e nylon sono termoplastici.

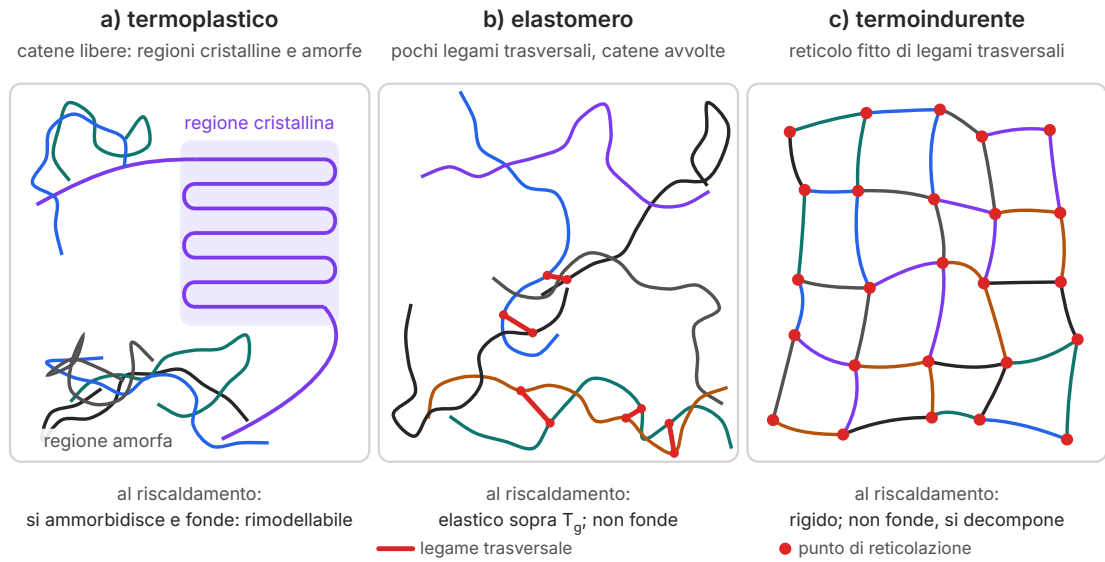


Figura 6.3 Tre modi di organizzare le catene (schemi). a) In un termoplastico semicristallino le catene, libere, si ripiegano in regioni cristalline ordinate (in viola) immerse in regioni amorfe. b) In un elastomero vulcanizzato le catene, avvolte, sono unite da pochi legami trasversali (in rosso). c) In un termoindurente i legami trasversali sono così numerosi da formare un unico reticolo.

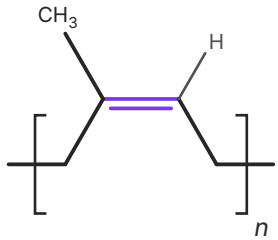
I **termoindurenti** sono reticoli tridimensionali fitti di legami covalenti: una volta formati non fondono e, scaldati molto, si decompongono. Si modellano *prima* che la reticolazione si completi, e non si possono rifondere. Il primo materiale plastico interamente sintetico fu un termoindurente: la **bachelite**, ottenuta nel 1907 da Leo Baekeland a Yonkers, vicino a New York, scaldando sotto pressione fenolo e metanale (formaldeide). Il fenolo può legarsi al metanale in tre posizioni dell'anello (le due orto e la para, capitolo 3), e ogni metanale diventa un ponte $–CH_2–$ fra due anelli: ne nasce un reticolo rigido, isolante e resistente al calore, usato per prese elettriche, telefoni e radio. Sono termoindurenti anche le resine epossidiche delle colle bicomponenti.

Gli **elastomeri** si possono allungare di molte volte la loro lunghezza e tornano alla forma iniziale quando li si lascia. Sono polimeri amorfi usati sopra la loro T_g, con catene avvolte e poche reticolazioni. La **gomma naturale** è il cis-1,4-poliisoprene, il polimero del 2-metilbuta-1,3-diene (isoprene), estratto dal lattice dell'albero della gomma, *Hevea brasiliensis* (Figura 6.4a). Il suo isomero trans, la guttaperca, è duro e poco elastico: le catene trans, più regolari, si allineano e cristallizzano. La configurazione cis dei doppi legami piega invece le catene e le tiene disordinate.

Perché un elastico torna indietro? Non perché i legami si comportino come molle: tirandolo, le catene avvolte si distendono, e una catena distesa può assumere molte meno conformazioni di una catena avvolta. Lasciato libero, il sistema torna spontaneamente allo stato con più conformazioni possibili, cioè a entropia maggiore (sull'entropia vedi *Scienze naturali 4*, cap. 1). Puoi verificarlo appoggiando alle labbra un elastico largo e tendendolo di colpo: si scalda; lasciandolo tornare, si raffredda.

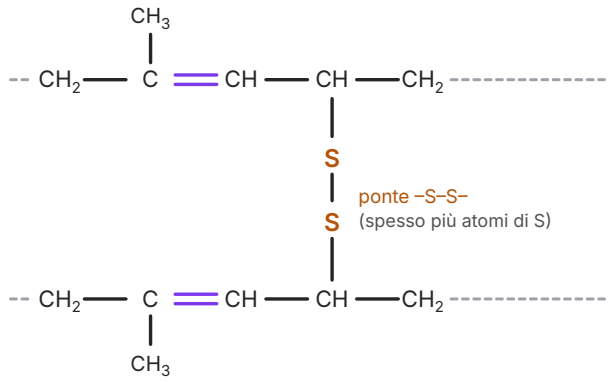
La gomma grezza, però, è appiccicosa d'estate e fragile d'inverno, e sotto sforzo le sue catene scorrono le une sulle altre senza tornare indietro. Nel 1839 l'americano Charles Goodyear scoprì che scaldandola con lo zolfo diventa elastica e stabile: è la **vulcanizzazione**. Gli atomi di zolfo formano ponti, di uno o più atomi, fra catene diverse, legandosi agli atomi di carbonio adiacenti ai doppi legami (Figura 6.4b). Bastano pochi ponti per impedire alle catene di scorrere (Figura 6.4c): la gomma si deforma, ma ricorda la sua forma. Con molto zolfo si ottiene invece l'ebanite, un materiale duro e rigido.

a) unità ripetitiva del cis-1,4-poliisoprene



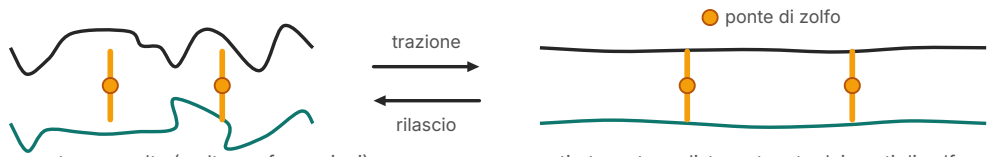
i due CH_2 della catena stanno dallo stesso lato del C=C (cis)

b) un ponte di zolfo fra due catene



lo zolfo si lega al carbonio adiacente al doppio legame

c) gomma vulcanizzata a riposo e tirata



a riposo: catene avvolte (molte conformazioni)

tirata: catene distese, tenute dai ponti di zolfo

Figura 6.4 La vulcanizzazione. a) L'unità ripetitiva della gomma naturale: i due atomi di carbonio della catena legati al C=C stanno dallo stesso lato (configurazione cis). b) Un ponte disolfuro fra due catene, legato a un carbonio adiacente al doppio legame (schema; nella gomma reale i ponti contengono spesso più atomi di zolfo). c) A riposo le catene fra un ponte e l'altro sono avvolte; tirando la gomma si distendono, e i ponti impediscono che scorrano: al rilascio il reticolo torna alla forma iniziale.

COLLEGAMENTI

Storia e Inglese · Il caucciù, lo pneumatico e il Congo

Dopo la scoperta di Goodyear la gomma servì per isolare i cavi elettrici e, dal 1888, per lo pneumatico di John Dunlop; poi venne l'automobile. La domanda di caucciù crebbe enormemente, e nello Stato libero del Congo, possesso personale del re del Belgio Leopoldo II, la sua raccolta fu imposta con il lavoro forzato e con violenze che provocarono un numero enorme di vittime (vedi *Storia 5*, cap. 1). Il Congo di Leopoldo II è lo scenario di *Heart of Darkness* di Joseph Conrad (1899), dove però la merce cercata con il terrore è ancora l'avorio (vedi *English 5*, cap. 7). Durante la seconda guerra mondiale, quando le piantagioni del Sud-Est asiatico furono occupate dal Giappone, gli Stati Uniti avviarono su scala industriale la produzione di gomma sintetica SBR: un polimero diventava una risorsa strategica.

APPROFONDIMENTO

Staudinger e la macromolecola

Fino agli anni Venti del Novecento molti chimici pensavano che la gomma, la cellulosa e le proteine fossero aggregati di piccole molecole tenuti insieme da forze deboli, come le particelle di un colloide: una molecola con decine di migliaia di atomi sembrava impossibile. Nel 1920 il tedesco Hermann Staudinger sostenne invece che fossero catene lunghissime di unità unite da legami covalenti, e nel 1922 coniò il termine *Makromolekül*. Le prove arrivarono negli anni Trenta: le masse molari misurate con metodi fisici, la diffrazione dei raggi X e soprattutto le sintesi di Carothers, che costruiva polimeri un legame alla volta con reazioni note. Staudinger ricevette il premio Nobel per la chimica nel 1953. È un esempio di come una teoria si affermi quando previsioni diverse vengono messe alla prova da esperimenti indipendenti.

6.3 I polimeri nell'ambiente

Un polimero può essere demolito in tre modi. La **fotodegradazione**: la radiazione ultravioletta del Sole spezza legami e, con l'ossigeno, avvia reazioni radicaliche che accorciano le catene; per questo le sedie di plastica lasciate all'aperto diventano fragili. L'**idrolisi**: i legami estere e ammidici delle catene di poliesteri e poliammidi reagiscono con l'acqua, lentamente o rapidamente a seconda della struttura, del pH e della temperatura (capitolo 5). La **biodegradazione**: microrganismi producono enzimi che spezzano le catene e usano i frammenti come cibo, trasformandoli alla fine in CO_2, acqua e biomassa.

Le catene di sole unità C–C delle poliolefine (PE e PP) non hanno legami idrolizzabili, e pochissimi microrganismi le attaccano. Una busta di polietilene nell'ambiente non scompare: la luce e l'abrasione la riducono in frammenti sempre più piccoli, fino alle microplastiche (vedi *Scienze naturali 4*, cap. 6), che restano a lungo nei suoli, nei sedimenti e negli organismi.

ERRORE FREQUENTE

«La plastica non si degrada mai»

✗ «La plastica non si degrada mai.» → ✓ Le plastiche si degradano, ma per molte la degradazione è lentissima e soprattutto *incompleta*: si frammentano in pezzi minuscoli prima di trasformarsi in CO_2 e acqua. I tempi dipendono dal polimero e dall'ambiente (luce, ossigeno, temperatura, microrganismi); le cifre che circolano su «quanti anni impiega una bottiglia» sono in genere stime, non misure.

Il termine **bioplastica** si usa per due cose diverse, che è importante distinguere. Una plastica è **di origine biologica** (in inglese *bio-based*) se è prodotta, almeno in parte, da biomassa invece che dal petrolio; è **biodegradabile** se i microrganismi riescono a trasformarla completamente

in CO_2, acqua e biomassa. Le due proprietà sono indipendenti: dipendono rispettivamente dalla materia prima e dalla struttura chimica della catena. Il polietilene ottenuto dall'etanolo della canna da zucchero (l'etanolo si disidrata a etene, capitolo 4) è di origine biologica ma identico al polietilene fossile, e non è biodegradabile; esistono invece poliesteri biodegradabili prodotti dal petrolio.

ERRORE FREQUENTE

Di origine biologica non vuol dire biodegradabile

✗ «Questa bottiglia è fatta da piante, quindi se finisce in un prato sparisce.» → ✓ L'origine della materia prima non dice nulla sul destino del materiale. Conta la struttura della catena: una catena di sole unità C–C resta tale da qualunque pianta provenga. E anche una plastica biodegradabile si degrada in tempi utili solo nelle condizioni previste, di solito quelle di un impianto di compostaggio.

Il più diffuso dei polimeri insieme di origine biologica e biodegradabili è l'**acido polilattico** (PLA). Si parte da amido o zuccheri di mais, di canna o di barbabietola, che i batteri fermentano ad acido lattico (acido 2-idrossipropanoico); l'acido lattico ha un gruppo –OH e un gruppo –COOH, e quindi può dare un poliestere da solo:

$$n\ CH_3–CH(OH)–COOH \rightarrow H–[O–CH(CH_3)–CO]_n–OH + (n-1)\ H_2O$$

Nell'industria il PLA si ottiene di solito per un'altra strada, aprendo l'anello del lattide, l'estere ciclico formato da due molecole di acido lattico, ma il polimero è lo stesso. Poiché l'acido lattico è chirale, le proprietà del PLA dipendono dalla proporzione di unità L e D (capitolo 2). Il PLA si usa per imballaggi, bicchieri e posate monouso e come filamento per le stampanti 3D. È **compostabile** in impianti industriali, dove si mantengono temperature elevate e umidità controllata: per gli imballaggi la norma europea di riferimento è la EN 13432. In un prato o in mare, a temperatura ambiente, si degrada invece molto lentamente.

I **poliidrossialcanoati** (PHA) sono poliesteri che molti batteri, come *Cupriavidus necator*, accumulano in granuli all'interno della cellula come riserva di carbonio e di energia, quando hanno zuccheri in abbondanza ma mancano di altri nutrienti; i granuli possono arrivare all'80 % della massa secca della cellula. Estratti dalle cellule, danno plastiche biodegradabili. Le bioplastiche restano comunque una piccola frazione delle plastiche prodotte e richiedono terreni agricoli.

Per i polimeri che non si degradano, la strada è usarne meno e recuperarli. Il **riciclo meccanico** separa per codice, macina e rifonde i termoplastici; a ogni ciclo le catene si accorciano e il materiale peggiora. Il **riciclo chimico** riporta il polimero ai monomeri o a miscele di idrocarburi: il PET, per esempio, si può idrolizzare (o scindere con un alcol) ai suoi monomeri, che si ripolimerizzano in un PET come nuovo. Ridurre gli sprechi e chiudere il ciclo dei materiali è l'obiettivo 12 dell'Agenda 2030, «consumo e produzione responsabili».

6.4 I biomateriali

Un **biomateriale** è un materiale progettato per interagire con un sistema biologico, per esempio per sostituire o sostenere un tessuto, o per rilasciare un farmaco. La proprietà che lo definisce è la **biocompatibilità**: la capacità di svolgere la sua funzione provocando nell'organismo una risposta appropriata a quell'uso. Biocompatibile non significa inerte: un impianto dentale deve legarsi all'osso, una sutura deve sciogliersi nei tempi giusti, una lente intraoculare deve restare trasparente per decenni senza che l'occhio la attacchi. I biomateriali si dividono in quattro grandi classi (Tabella 6.2).

Tabella 6.2 Le classi di biomateriali, con un esempio d'uso e la proprietà che lo rende adatto.

Classe	Esempi	Uso	Proprietà decisiva
metalli	titanio e sue leghe (Ti–6Al–4V); leghe cobalto–cromo	steli e coppe di protesi d'anca, viti, impianti dentali	resistenza meccanica; strato di ossido che protegge dalla corrosione; osteointegrazione
ceramici	idrossiapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$; allumina	rivestimenti di protesi, riempitivi ossei; teste femorali	simile al minerale dell'osso; durezza, bassa usura
polimeri sintetici	UHMWPE, PMMA, siliconi, idrogel, acido poliglicolico e polilattico	inserti articolari, cemento osseo, lenti, suture riassorbibili	basso attrito; trasparenza; flessibilità; idrolisi controllata
polimeri naturali	collagene, chitosano, alginato	supporti per la rigenerazione dei tessuti, medicazioni	riconosciuti dalle cellule; riassorbibili

6.4.1 Metalli e ceramici: la protesi d'anca

Una protesi totale d'anca (Figura 6.5) sostituisce le due superfici dell'articolazione. Lo **stelo**, in lega di titanio, si inserisce nel canale del femore; porta una **testa** sferica in ceramica o in lega di cobalto–cromo, che ruota in una **coppa** fissata al bacino e rivestita da un inserto di polietilene UHMWPE. Il titanio è leggero e resistente, e si ricopre spontaneamente di un sottilissimo strato di diossido di titanio, TiO_2, che lo protegge dalla corrosione nei liquidi del corpo. Soprattutto, l'osso cresce a contatto diretto con la sua superficie: questa **osteointegrazione**, la formazione di un'interfaccia diretta fra osso vivo e impianto senza tessuto molle interposto, fu sfruttata dallo svedese Per-Ingvar Brånemark, che nel 1965 inserì i primi impianti dentali in titanio in un paziente. Per favorirla, le superfici delle protesi si rendono porose o si rivestono di **idrossiapatite**, il fosfato di calcio che costituisce circa il 70 % in massa dell'osso (vedi *Scienze naturali 3*).

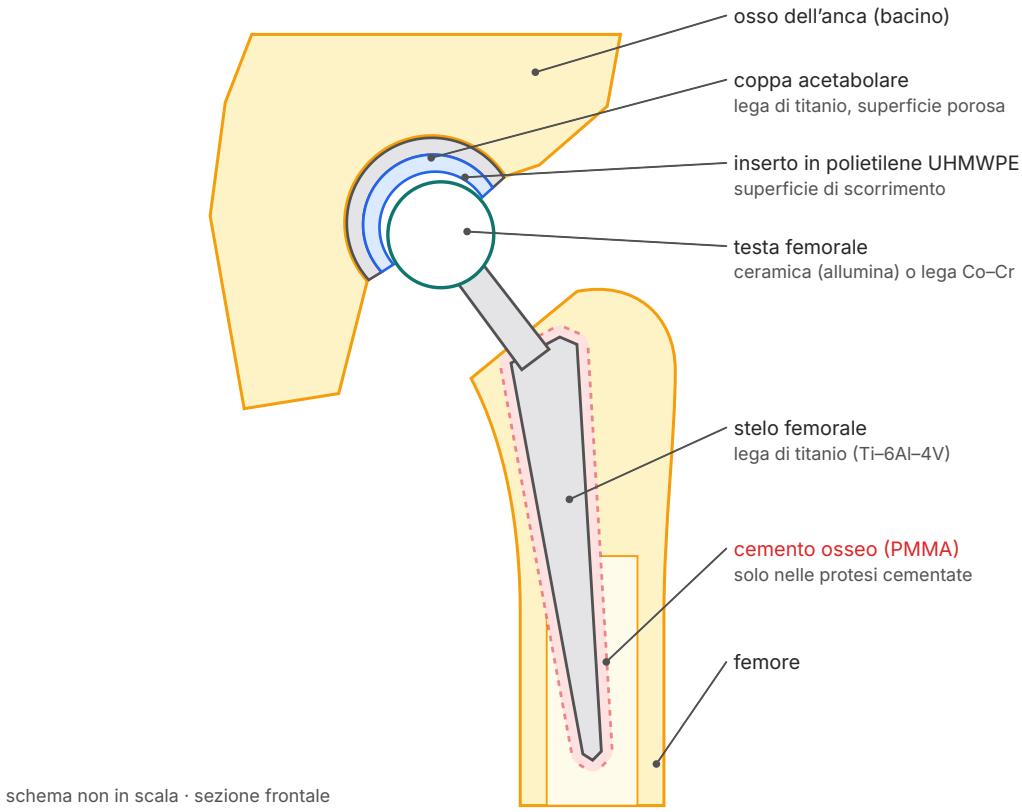


Figura 6.5 Schema di una protesi totale d'anca in sezione frontale (non in scala). Metalli, ceramici e polimeri lavorano insieme: lo stelo e la coppa in lega di titanio si fissano all'osso (per osteointegrazione o con il cemento osseo), mentre la testa scorre sull'inserto in polietilene a peso molecolare ultra-elevato.

Anche un buon biomateriale si consuma. Il punto debole di molte protesi è l'usura dell'inserto in polietilene: le particelle microscopiche che si staccano scatenano una reazione infiammatoria che riassorbe l'osso intorno all'impianto e può allentarlo. Per questo si cercano accoppiamenti più duri, come ceramica su ceramica, e polietileni reticolati più resistenti all'usura.

6.4.2 I polimeri in medicina

Quando la protesi è «cementata», lo stelo è fissato con il **cemento osseo**, che è PMMA: il chirurgo mescola una polvere di PMMA con il monomero liquido, che contiene un iniziatore radicalico, e la pasta indurisce nel giro di pochi minuti mentre la polimerizzazione a catena procede direttamente nel paziente. La reazione è esotermica, e il calore liberato è uno dei limiti del metodo.

Il PMMA è anche il materiale con cui iniziò la storia delle lenti intraoculari, che sostituiscono il cristallino opacizzato dalla cataratta. L'oculista inglese Harold Ridley aveva notato che i pi-

loti della RAF feriti durante la seconda guerra mondiale da schegge del tettuccio in vetro acrilico (PMMA) dei loro aerei non mostravano reazioni di rigetto: il 29 novembre 1949 impiantò la prima lente intraoculare in PMMA. Oggi si usano soprattutto materiali flessibili, che si inseriscono piegati.

Gli **idrogel** sono reticoli di catene idrofile che trattengono grandi quantità d'acqua senza sciogliersi. Nel 1960 i chimici cecoslovacchi Otto Wichterle e Drahoslav Lím pubblicarono su *Nature* un gel di poli(2-idrossietil metacrilato), trasparente e capace di assorbire acqua: è il materiale delle prime **lenti a contatto morbide**. L'acqua contenuta nel gel lascia passare l'ossigeno di cui ha bisogno la cornea.

Le **suture riassorbibili** sfruttano invece la chimica degli esteri. L'acido poliglicolico, il poliestere dell'acido idrossietanoico (acido glicolico), si idrolizza nei tessuti e viene riassorbito in circa due o tre mesi; i suoi copolimeri con l'acido lattico permettono di regolare i tempi:

$$\mathrm{H{-}[O{-}CH_2{-}CO]_{\mathit{n}}{-}OH} + (n-1)\ \mathrm{H_2O} \rightarrow n\ \mathrm{HO{-}CH_2{-}COOH}$$

Il prodotto dell'idrolisi entra nel metabolismo, e il punto di sutura scompare quando la ferita si è ormai chiusa: niente secondo intervento per togliere i punti. Fra i polimeri naturali, il **collagene** è la proteina principale della matrice dei tessuti connettivi (capitolo 8); il **chitosano** si ricava dalla chitina dei gusci dei crostacei; l'**alginato**, un polisaccaride delle alghe brune, forma gel in presenza di ioni Ca^{2+}.

L'**ingegneria tissutale** combina questi materiali con le cellule: si costruisce un supporto poroso e riassorbibile (in inglese *scaffold*) con la forma del tessuto da riparare, lo si colonizza con cellule del paziente e lo si impianta; mentre le cellule producono la loro matrice, il supporto si dissolve. Un altro campo è il **rilascio controllato dei farmaci**: microsfere di poliestere riassorbibile liberano un farmaco per settimane, e le **nanoparticelle lipidiche** trasportano dentro le cellule fragili molecole di mRNA, come nei vaccini studiati nel capitolo 13.

6.5 Nuovi materiali: il carbonio e la nanoscala

6.5.1 Fullereni, nanotubi e grafene

Fino al 1985 si conoscevano due forme cristalline del carbonio puro: il **diamante**, un reticolo tridimensionale di atomi sp^3, duro e isolante, e la **grafite**, una pila di strati di atomi sp^2 disposti a esagoni, tenera e conduttrice (vedi *Scienze naturali 3*). Da allora se ne sono aggiunte altre, che hanno aperto la chimica dei nanomateriali (Figura 6.6).

Nel 1985, alla Rice University di Houston, Harold Kroto, Robert Curl e Richard Smalley, con gli studenti James Heath e Sean O'Brien, vaporizzarono la grafite con un laser e osservarono nello spettro di massa un picco dominante a 720 u, corrispondente a C_{60}. Proposero che i 60 atomi formassero una gabbia chiusa a forma di pallone da calcio: 12 pentagoni e 20 esagoni, con ogni atomo legato ad altri tre. La chiamarono **buckminsterfullerene**, in onore dell'architet-

to Richard Buckminster Fuller e delle sue cupole geodetiche; oggi i **fullereni** sono la famiglia delle gabbie chiuse di carbonio. Gli atomi sono sp^2, ma i pentagoni curvano la superficie, che non è piana come nella grafite. Kroto, Curl e Smalley ricevettero il premio Nobel per la chimica nel 1996.

Nel 1991 il giapponese Sumio Iijima, nei laboratori della NEC, osservò al microscopio elettronico, nella fuliggine prodotta da una scarica elettrica fra elettrodi di grafite, tubi cavi formati da più strati concentrici di carbonio. Un **nanotubo di carbonio** è come un foglio di atomi di carbonio esagonali arrotolato a cilindro, con un diametro di pochi nanometri e una lunghezza anche migliaia di volte maggiore; dal 1993 si producono anche nanotubi a parete singola. Sono molto resistenti alla trazione lungo l'asse e, a seconda di come il foglio è arrotolato, si comportano da conduttori o da semiconduttori.

Il foglio stesso, uno strato di grafite spesso un solo atomo, è il **grafene**. Era previsto dalla teoria da decenni, ma si pensava che un cristallo bidimensionale non potesse esistere isolato. Nel 2004, all'Università di Manchester, Andre Geim e Konstantin Novoselov lo staccarono dalla grafite con un nastro adesivo, strappando strati sempre più sottili, e ne misurarono le proprietà elettriche; nel 2010 ricevettero per questo il premio Nobel per la fisica. Ogni atomo di carbonio è ibridato sp^2 e forma tre legami σ con i vicini, a 120° e lunghi 0,142 nm; il quarto elettrone sta in un orbitale p perpendicolare al foglio e partecipa a un sistema di elettroni π delocalizzato su tutto lo strato, come in un enorme anello aromatico. Da questa struttura vengono le sue proprietà: è un ottimo conduttore, è quasi trasparente e, per la forza dei legami σ, è il materiale più resistente alla trazione mai misurato.

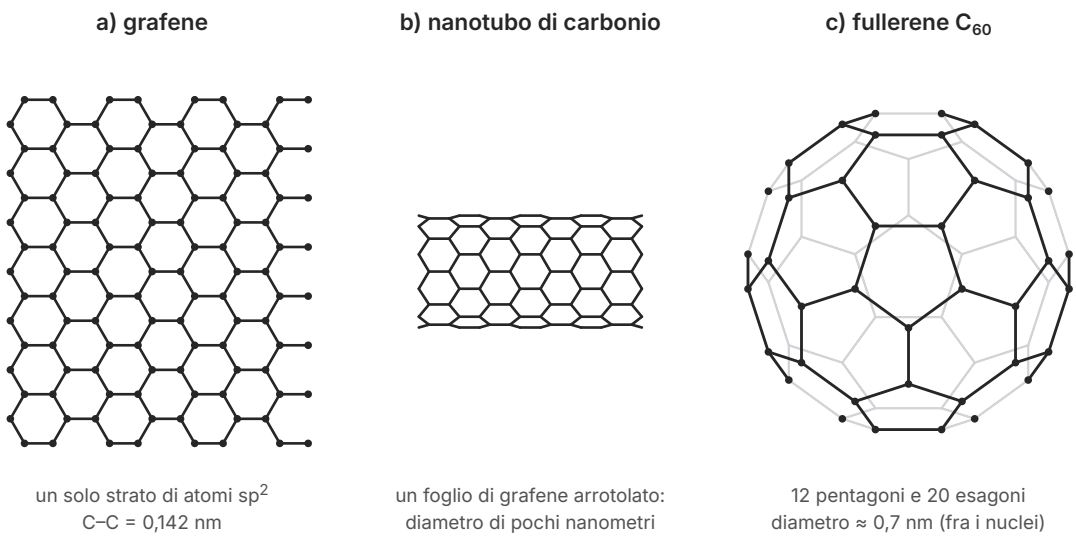


Figura 6.6 Tre forme del carbonio sp^2, disegnate con geometria calcolata (nel fullerene, in grigio chiaro i legami sul lato nascosto). a) Il grafene: un reticolo di esagoni spesso un atomo. b) Un nanotubo a parete singola: lo stesso reticolo arrotolato a cilindro (qui un tratto corto di un nanotubo con 10 esagoni lungo la circonferenza). c) Il fullerene C_{60} visto lungo un asse che passa per il centro di un pentagono: 60 atomi, 90 legami, 12 pentagoni e 20 esagoni.

COLLEGAMENTI

Fisica · Perché il grafene conduce

Un materiale conduce la corrente elettrica se contiene cariche libere di muoversi quando si applica una differenza di potenziale. Nel diamante tutti gli elettroni di valenza sono impegnati nei legami σ fra coppie di atomi: il diamante è un isolante. Nel grafene e nella grafite gli elettroni π non appartengono a un legame preciso, ma sono delocalizzati sull'intero strato, e si spostano lungo il piano: la grafite conduce bene lungo gli strati e molto meno perpendicolarmente a essi. Nel grafene gli elettroni si muovono con pochissimi urti, il che ne fa un materiale studiato per l'elettronica (sulla corrente elettrica vedi *Fisica 4*, cap. 13; sulle bande di energia di conduttori, isolanti e semiconduttori, l'approfondimento di *Fisica 5*, cap. 13).

6.5.2 Perché la nanoscala è diversa

Un **nanomateriale** è un materiale con almeno una dimensione compresa fra 1 e 100 nm: uno strato (il grafene), un filo o un tubo (i nanotubi), una particella. A questa scala le proprietà non dipendono più solo dalla sostanza, ma anche dalla dimensione. Il motivo principale è geometrico. Per un cubo di lato l il rapporto fra superficie e volume vale $6l^2 / l^3 = 6/l$: dimezzando il lato raddoppia. In una particella di pochi nanometri una frazione importante degli atomi sta sulla

superficie (Tabella 6.3), e gli atomi di superficie, con meno vicini, sono più reattivi. Per questo le nanoparticelle di metalli sono catalizzatori efficaci, e l'oro diviso in particelle di pochi nanometri non è più giallo, ma rosso o viola.

ESEMPIO SVOLTO

Dividere un cubo

Problema. Un cubo di oro di 1,00 cm^3 viene suddiviso in cubetti di 10 nm di lato. Quanti cubetti si ottengono e quanto vale la superficie totale?

Soluzione. Il lato di 1,00 cm contiene $1{,}00 \times 10^{-2}$ m / $1{,}0 \times 10^{-8}$ m = $1{,}0 \times 10^{6}$ lati di cubetto, quindi i cubetti sono $(1{,}0 \times 10^{6})^3 = 1{,}0 \times 10^{18}$. Ciascuno ha superficie $6 \times (1{,}0 \times 10^{-8}\ m)^2 = 6{,}0 \times 10^{-16}\ m^2$; in totale $1{,}0 \times 10^{18} \times 6{,}0 \times 10^{-16}\ m^2 = 6{,}0 \times 10^{2}\ m^2$.

Risultato. 10^{18} cubetti con 600 m^2 di superficie, quasi quattro campi da pallavolo (18 m × 9 m), contro i 6 cm^2 del cubo iniziale: la stessa massa, una superficie un milione di volte maggiore.

Tabella 6.3 Frazione di atomi che si trovano sulla superficie di un cubetto, al variare del lato (modello semplice: atomi ai vertici di un reticolo cubico con passo 0,25 nm).

Lato del cubetto	Atomi lungo un lato	Rapporto superficie/volume (nm^{-1})	Atomi in superficie
1 µm	4000	0,006	0,15 %
100 nm	400	0,06	1,5 %
10 nm	40	0,6	14 %
5 nm	20	1,2	27 %
2 nm	8	3	58 %

6.5.3 Materiali intelligenti e innovazione responsabile

Si chiamano «intelligenti» i materiali che cambiano una proprietà in risposta a uno stimolo esterno. Un **materiale a memoria di forma** può essere deformato a bassa temperatura e riprendere la forma originaria quando lo si scalda sopra una temperatura di trasformazione, perché la sua struttura cristallina cambia. Il più usato è il **nitinol**, una lega con circa lo stesso numero di atomi di nichel e di titanio, sviluppata fra il 1959 e i primi anni Sessanta al Naval Ordnance Laboratory degli Stati Uniti (il nome viene da *Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory*). Il nitinol è anche *superelastico*: sopporta deformazioni molto grandi e torna alla forma iniziale appena si toglie il carico. Ne sono fatti fili per apparecchi ortodontici e gli stent autoespandibili, piccoli tubi a rete che si inseriscono compressi in un'arteria ristretta e si aprono, alla temperatura del corpo, sostenendone la parete.

Proprio perché alla nanoscala le proprietà cambiano, non si può dare per scontato che una sostanza innocua in blocco lo sia anche in nanoparticelle: particelle così piccole possono esse-

re inalate, attraversare membrane o reagire in modi nuovi. Alcuni nanotubi lunghi e rigidi, per esempio, sono studiati per un possibile comportamento simile a quello delle fibre di amianto. Un'innovazione responsabile valuta i rischi lungo tutto il ciclo di vita del materiale e applica il principio di precauzione quando i dati mancano: è una questione di scienza e, insieme, di educazione civica.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Reticolare un polimero: il gel di alcol polivinilico e borace

Scopo. Osservare come pochi legami trasversali fra catene già formate cambiano le proprietà di un polimero, e confrontare la viscosità prima e dopo la reticolazione.

Materiali. Soluzione acquosa di alcol polivinilico (PVA) al 4 % in massa, preparata dall'insegnante; soluzione di borace (tetraborato di sodio) al 4 %, preparata dall'insegnante; bicchieri di plastica, bacchette, cilindro graduato da 50 mL; un imbuto con un tubicino di uscita sottile e un cronometro; colorante alimentare (facoltativo); guanti e occhiali.

Procedimento. 1) Versa 50 mL di soluzione di PVA nell'imbuto, tenendone chiusa l'uscita con un dito guantato; aprila e misura il tempo che impiega la soluzione a defluire. Ripeti tre volte e calcola la media. 2) Ripeti la misura con 50 mL di acqua, come riferimento. 3) In un bicchiere aggiungi a 50 mL di soluzione di PVA 5 mL di soluzione di borace, mescolando con la bacchetta: osserva che cosa succede nei primi secondi. 4) Prova a misurare il deflusso del gel ottenuto attraverso l'imbuto; prendine poi un pezzo in mano, tiralo piano e poi di scatto, e lascialo appoggiato su un piano per un minuto. 5) Ripeti il punto 3 con 2 mL di borace e confronta la consistenza.

Sicurezza. Nell'Unione europea il borace è classificato come sostanza tossica per la riproduzione: le soluzioni si preparano in laboratorio e si maneggiano solo con guanti e occhiali; non si assaggia nulla, ci si lava le mani alla fine, il gel non si porta a casa e non va dato a bambini. I residui si smaltiscono secondo le indicazioni dell'insegnante, non nel lavandino.

Risultati attesi e domande. La soluzione di PVA defluisce più lentamente dell'acqua; dopo l'aggiunta del borace si forma in pochi secondi un gel che non defluisce più dall'imbuto. Gli ioni borato formano legami trasversali con i gruppi –OH di catene diverse; questi legami però si rompono e si riformano continuamente, per cui il gel cola lentamente se lo si lascia fermo e si spezza se lo si tira di colpo. Con meno borace il gel è più fluido. Perché bastano pochi millilitri di borace per trasformare tutta la soluzione? In che cosa questo gel è diverso da una gomma vulcanizzata? In alternativa, si può preparare una plastica di caseina scaldando il latte con aceto e confrontarne la consistenza prima e dopo l'essiccamento.

SINTESI

- Nella polimerizzazione a catena un centro reattivo (radicale, ione o legame metallo–carbonio) aggiunge monomeri uno alla volta, e le catene sono lunghe fin dall'inizio; nella polimerizzazione a stadi qualunque coppia di gruppi complementari reagisce, e le catene si allungano solo quando quasi tutti i gruppi hanno reagito.
- Nella polimerizzazione radicalica un iniziatore si scinde in radicali; le catene terminano per combinazione o disproporzione, e il trasferimento di catena produce ramificazioni (LDPE).
- I catalizzatori di Ziegler–Natta (1953–1954) inseriscono il monomero nel legame titanio–carbonio con un orientamento fisso: danno HDPE lineare e polipropilene isotattico. La tatticità (isotattico, sindiotattico, atattico) è la configurazione relativa degli stereocentri della catena e ne controlla la cristallinità.
- Il nylon-6,6 (Carothers, 1935) nasce dall'acido esandioico e dall'esan-1,6-diammina. Per una polimerizzazione a stadi vale l'equazione di Carothers $X_n = 1/(1 - p)$: servono conversioni superiori al 99 %, monomeri puri e in rapporto 1:1.
- Il grado di polimerizzazione è $n = M/M_0$; un campione di polimero contiene catene di lunghezze diverse e se ne dà un valore medio.
- Le catene possono essere lineari, ramificate o reticolate; i polimeri regolari sono semicristallini (regioni cristalline e amorfe), quelli irregolari amorfi e spesso trasparenti.
- Sotto la temperatura di transizione vetrosa T_g un polimero amorfo è rigido e fragile, sopra è gommoso; la T_g non è una fusione.
- I termoplastici fondono e si rimodellano; i termoindurenti (bachelite, 1907) sono reticoli che non fondono; gli elastomeri, come il cis-poliisoprene vulcanizzato con ponti di zolfo (Goodyear, 1839), tornano alla forma iniziale per ragioni entropiche.
- I polimeri si degradano per luce, idrolisi e azione dei microrganismi; le poliolefine si frammentano in microplastiche. «Di origine biologica» e «biodegradabile» sono proprietà indipendenti: PLA e PHA sono entrambe le cose, il polietilene da canna da zucchero solo la prima.
- Un biomateriale è progettato per interagire con un sistema biologico; la biocompatibilità è una risposta appropriata, non l'inerzia. Titanio (osteointegrazione), idrossiapatite, UHMWPE, PMMA, idrogel, suture di poliesteri idrolizzabili e polimeri naturali hanno ciascuno il suo uso.
- Fullereni (1985), nanotubi (1991) e grafene (2004) sono forme del carbonio sp^2; gli elettroni π delocalizzati rendono il grafene conduttore, i legami σ lo rendono resistentissimo.
- Alla nanoscala (1–100 nm) il rapporto superficie/volume, $6/l$ per un cubo, diventa grande e le proprietà cambiano con la dimensione; materiali nuovi richiedono una valutazione responsabile dei rischi.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Quale coppia di monomeri dà il nylon-6,6?
   - **A.** acido esandioico ed esan-1,6-diammina
   - **B.** acido benzene-1,4-dicarbossilico ed etan-1,2-diolo
   - **C.** acido 2-idrossipropanoico e acqua
   - **D.** etene e propene

2. ● Disegnando la catena principale distesa a zig-zag nel piano del foglio, nel polipropilene isotattico i gruppi metile sono:
   - **A.** alternati, uno davanti e uno dietro il piano
   - **B.** disposti a caso
   - **C.** tutti dallo stesso lato del piano
   - **D.** nel piano, sulla catena principale

3. ● La vulcanizzazione della gomma naturale consiste:
   - **A.** nell'idrogenazione dei doppi legami C=C
   - **B.** nella formazione di ponti di zolfo fra catene diverse
   - **C.** nella trasformazione delle unità cis in unità trans
   - **D.** nella rottura delle catene in frammenti più corti

4. ● Un materiale plastico «di origine biologica» (*bio-based*) è:
   - **A.** sempre biodegradabile
   - **B.** sempre compostabile in un prato
   - **C.** prodotto da batteri
   - **D.** prodotto almeno in parte da biomassa, che sia biodegradabile o no

5. ●● Un polimero termoindurente, riscaldato a lungo ad alta temperatura:
   - **A.** fonde e si può rimodellare
   - **B.** si scioglie in acqua
   - **C.** non fonde e alla fine si decompone
   - **D.** cristallizza

6. ●● Che cosa si intende per osteointegrazione?
   - **A.** la formazione di un contatto diretto fra osso vivo e superficie dell'impianto, senza tessuto molle interposto
   - **B.** il rigetto dell'impianto da parte del sistema immunitario
   - **C.** la dissoluzione dell'impianto nei liquidi del corpo
   - **D.** la crescita di cartilagine sulla testa della protesi

7. ●● Nel grafene ogni atomo di carbonio:
   A. è ibridato sp^3 e legato a quattro atomi
   B. è ibridato sp e legato a due atomi
   C. è ibridato sp^2 e legato a quattro atomi in un piano
   D. è ibridato sp^2 e legato a tre atomi in un piano

8. ●● In una polimerizzazione a stadi con i gruppi in rapporto 1:1, quando ha reagito la metà dei gruppi funzionali la miscela contiene soprattutto:
   A. monomero non reagito e catene lunghe
   B. oligomeri corti, in media di due unità
   C. una sola macromolecola
   D. catene di circa mille unità

9. ●●● Perché un elastico teso, lasciato libero, torna alla lunghezza iniziale?
   A. perché i legami C–C si allungano come molle e poi si accorciano
   B. perché i ponti di zolfo si rompono durante la trazione e si riformano al rilascio
   C. perché raffreddandosi scende sotto la sua T_g
   D. perché le catene avvolte hanno molte più conformazioni possibili di quelle distese, e il ritorno aumenta l'entropia

Vero o falso

10. ● Il polietilene prodotto dall'etanolo della canna da zucchero è biodegradabile.

11. ● In un polimero semicristallino coesistono regioni cristalline e regioni amorfe.

12. ●● Alla temperatura di transizione vetrosa un polimero amorfo fonde e diventa liquido.

13. ●● Le suture in acido poliglicolico vengono riassorbite perché i loro legami estere si idrolizzano.

14. ●● A parità di massa, lo stesso materiale suddiviso in nanoparticelle ha una superficie molto maggiore che in un unico blocco.

Applicare

15. ● Un campione di polistirene ha massa molare media di 312 000 g/mol. Calcola il grado di polimerizzazione medio, sapendo che l'unità ripetitiva è $–CH_2–CH(C_6H_5)–$.

16. ●● Scrivi il monomero (formula e nome IUPAC) e l'unità ripetitiva di: a) PVC; b) PMMA; c) poliacrilonitrile, la fibra «acrilica» dei maglioni. Quali di questi monomeri polimerizzano per via radicalica?

17. ●● a) Scrivi l'equazione bilanciata della formazione di acido polilattico dall'acido 2-idrossipropanoico. b) Calcola il grado di polimerizzazione di una catena di PLA da 100 000 g/mol. c) Quanti grammi d'acqua si formano, approssimativamente, per ogni kilogrammo di PLA prodotto per condensazione diretta?

18. ●● Usa l'equazione di Carothers. a) Quanto vale X_n quando la conversione dei gruppi è 95,0 % e 99,5 %? b) Quale conversione serve per avere $X_n = 250$?

19. ●●● Un nylon-6,6 ha massa molare media di 22 600 g/mol. a) Quante unità ripetitive contiene una catena media? b) Quale conversione dei gruppi funzionali è stata raggiunta? c) Quanti grammi d'acqua si liberano facendo reagire completamente 1,00 mol di acido esandioico con 1,00 mol di esan-1,6-diammina?

20. ●● Per ciascuno di questi materiali indica se è nato da una polimerizzazione a catena o a stadi e se è un termoplastico, un termoindurente o un elastomero: a) bachelite; b) PET; c) PVC; d) gomma naturale vulcanizzata; e) PMMA; f) nylon-6,6.

21. ●● Scrivi la formula di struttura e il nome IUPAC dei monomeri della gomma SBR e dell'ABS. Quale monomero porta in entrambi una componente gommosa, e perché proprio quello?

22. ●●● Un cubo di oro di 1,00 cm^3 viene suddiviso in cubetti di 20 nm di lato. Calcola il numero di cubetti e la superficie totale in m^2; di quante volte è aumentata la superficie?

23. ●●● Nel grafene ogni esagono ha lato 0,142 nm e area $(3\sqrt{3}/2) \times (0{,}142\ \text{nm})^2$; ogni esagono contiene in media 2 atomi di carbonio, perché ogni atomo è condiviso fra tre esagoni. Calcola la massa di un foglio di grafene di 1,00 m^2.

Leggere dati e figure

24. ●● Osserva la Figura 6.1. a) Quanto vale X_n in una polimerizzazione a stadi al 98 % di conversione? b) Perché in una polimerizzazione a catena, a metà reazione, si ottiene già un materiale utile, mentre in una a stadi no? c) Che cosa aumenta nella polimerizzazione a catena con il procedere della reazione?

25. ●● Osserva la Tabella 6.1. a) Quali polimeri, a 20 °C, si trovano sopra la loro T_g? b) Uno pneumatico di sola gomma naturale, raffreddato a −80 °C, che comportamento avrebbe se urtato? c) Un bicchiere di PLA lasciato in un'auto al sole d'estate (60–70 °C all'interno) che cosa rischia, e perché un bicchiere di polistirene resisterebbe meglio?

26. ●●● Osserva la Figura 6.5 e la Tabella 6.2. Per ogni componente della protesi (stelo, coppa, inserto, testa, cemento) indica la classe di biomateriale e la proprietà che lo rende adatto a quella posizione. Perché l'inserto è il componente più critico nel lungo periodo?

Indagare e argomentare

27. ●●● Progetta un esperimento per confrontare la biodegradazione di strisce di PLA, di polietilene e di carta in un compost mantenuto a temperatura ambiente e in uno scaldato a circa 55–60 °C. Indica la variabile indipendente, quella dipendente e come la misuri, le variabili da controllare, il controllo, la durata e le norme di sicurezza. Che cosa ti aspetti?

28. ●●● Spiega perché il polietilene prodotto con i catalizzatori di Ziegler (HDPE) è più rigido e più denso di quello prodotto per via radicalica ad alta pressione (LDPE), collegando il meccanismo di formazione alla struttura delle catene e alla cristallinità.

29. ●●● «Basterebbe sostituire tutte le buste di plastica con bioplastiche per risolvere il problema dei rifiuti in mare.» Discuti l'affermazione in 10–15 righe, distinguendo origine biologica e biodegradabilità, considerando le condizioni in cui il PLA si degrada e proponendo almeno due misure efficaci.

Verso l'esame

30. ●●● **Dal documento al colloquio.** Leggi il documento. *«Nel 1839 un inventore americano scaldò per caso una miscela di gomma e zolfo e ottenne un materiale che non si scioglieva al sole e non si spezzava al gelo. Cinquant'anni dopo quella gomma copriva le ruote delle biciclette, poi quelle delle automobili. Per soddisfare la domanda, in Africa centrale interi villaggi furono costretti a raccogliere il lattice sotto la minaccia delle armi. Mezzo secolo più tardi, quando la guerra tagliò le vie del caucciù asiatico, i chimici impararono a fabbricare la gomma a partire dal petrolio.»* (testo dell'autore). a) Che cosa accade alle catene della gomma quando la si scalda con lo zolfo, e perché il prodotto non si scioglie al sole? b) Quale polimero sintetico sostituì il caucciù, e da quali monomeri si ottiene? c) Quale vicenda storica evoca la terza frase, e quale opera letteraria in lingua inglese è ambientata in quello stesso regime coloniale? d) Che cosa insegna questa storia sul rapporto fra una scoperta chimica, l'economia e i diritti delle persone?

31. ●●● **Collegare.** Collega questo capitolo al capitolo 5: spiega perché poliesteri e poliammidi possono essere idrolizzati mentre le poliolefine no, perché una sutura in acido poliglicolico viene riassorbita in pochi mesi mentre un tessuto di nylon dura anni, e che cosa hanno in comune, dal punto di vista del legame che unisce le unità, il nylon e le proteine (capitolo 8).

Approfondimento

32. ●●● (Approfondimento) Un campione di polimero contiene 2,0 mol di catene da 20 000 g/mol e 1,0 mol di catene da 50 000 g/mol. Calcola M_n, M_w e la dispersità Đ.

PER APPROFONDIRE

- [YOU] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*: la sintesi dei polimeri a catena e a stadi, la tatticità, la transizione vetrosa e le proprietà meccaniche di plastiche, gomme e fibre, con molti dati sperimentali.
- [CLA] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*: le reazioni radicaliche e la sostituzione nucleofila acilica, cioè la chimica che fa crescere le catene dei polimeri a catena e a stadi.
- [ALB] B. Alberts et al., *Molecular Biology of the Cell*: la matrice extracellulare e il collagene, il modello naturale a cui si ispira l'ingegneria tissutale.
- [LEH] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*: i polimeri della vita (polisaccaridi, proteine e acidi nucleici), che ritroverai nei prossimi capitoli.

Glossario del capitolo

Biocompatibilità
Capacità di un materiale di svolgere la sua funzione provocando nell'organismo una risposta appropriata a quell'uso (ingl. *biocompatibility*).

Biodegradabile
Detto di un materiale che i microrganismi trasformano completamente in CO_2, acqua e biomassa, in condizioni e tempi specificati (ingl. *biodegradable*).

Biomateriale
Materiale progettato per interagire con un sistema biologico, per esempio per sostituire un tessuto o rilasciare un farmaco (ingl. *biomaterial*).

Bioplastica
Materiale plastico di origine biologica, oppure biodegradabile, oppure entrambe le cose: il termine copre due proprietà indipendenti (ingl. *bioplastic*).

Copolimero
Polimero formato da due o più monomeri diversi nella stessa catena (ingl. *copolymer*).

Elastomero
Polimero amorfo, usato sopra la sua temperatura di transizione vetrosa e debolmente reticolato, che si deforma molto e torna alla forma iniziale (ingl. *elastomer*).

Fullerene
Molecola a gabbia chiusa di soli atomi di carbonio sp^2, formata da pentagoni ed esagoni, come C_{60} (ingl. *fullerene*).

Grado di polimerizzazione
Numero di unità ripetitive (o monomeriche) di una catena polimerica; in un campione se ne dà un valore medio (ingl. *degree of polymerization*).

Grafene
Strato singolo di atomi di carbonio sp^2 disposti a esagoni, con elettroni π delocalizzati sull'intero foglio (ingl. *graphene*).

Idrogel
Reticolo di catene polimeriche idrofile che trattiene grandi quantità d'acqua senza sciogliersi (ingl. *hydrogel*).

Nanomateriale
Materiale con almeno una dimensione compresa fra 1 e 100 nm, le cui proprietà dipendono anche dalla dimensione (ingl. *nanomaterial*).

Nanotubo di carbonio
Cilindro cavo di atomi di carbonio sp^2 disposti a esagoni, con diametro di pochi nanometri, a parete singola o multipla (ingl. *carbon nanotube*).

Osteointegrazione
Formazione di un contatto diretto fra osso vivo e superficie di un impianto, senza tessuto molle interposto (ingl. *osseointegration*).

Polimerizzazione a catena
Polimerizzazione in cui un centro reattivo (radicale, ione o legame metallo–carbonio) all'estremità della catena aggiunge i monomeri uno alla volta; le catene sono lunghe fin dall'inizio della reazione (ingl. *chain-growth polymerization*).

Polimerizzazione a stadi
Polimerizzazione in cui qualunque coppia di molecole con gruppi funzionali complementari può reagire; le catene diventano lunghe solo a conversione quasi completa (ingl. *step-growth polymerization*).

Tatticità
Configurazione relativa degli stereocentri successivi di una catena polimerica: isotattica (tutti uguali), sindiotattica (alternati) o atattica (casuale) (ingl. *tacticity*).

Temperatura di transizione vetrosa
Temperatura sotto la quale le regioni amorfe di un polimero sono rigide e fragili come un vetro e sopra la quale sono gommose; non è una fusione (ingl. *glass transition temperature*).

Termoindurente
Polimero reticolato da legami covalenti in un reticolo fitto: una volta formato non fonde e ad alta temperatura si decompone (ingl. *thermoset*).

Termoplastico
Polimero a catene non reticolate che si ammorbidisce e fonde scaldandolo e torna solido raffreddandolo, ripetutamente (ingl. *thermoplastic*).

Vulcanizzazione
Reticolazione della gomma con ponti di zolfo fra le catene, che la rende elastica e stabile al calore e al freddo (ingl. *vulcanization*).

Soluzioni

1. A. Diacido a sei atomi di carbonio e diammina a sei atomi di carbonio: da qui «6,6». B è la coppia del PET.

2. C. Tutti dallo stesso lato: è la definizione di isotattico; alternati è sindiotattico, a caso atattico.

3. B. Gli atomi di zolfo legano fra loro catene diverse; i doppi legami in gran parte restano, e la gomma vulcanizzata è un reticolo poco fitto.

4. D. «Di origine biologica» riguarda la materia prima; la biodegradabilità dipende dalla struttura della catena.

5. C. Il reticolo covalente impedisce alle catene di scorrere: non c'è fusione, e a temperatura elevata si rompono i legami.

6. A. È il contatto diretto osso–impianto osservato con il titanio (Brånemark).

7. D. sp^2, tre legami σ a 120° nel piano; il quarto elettrone sta in un orbitale p e partecipa al sistema π.

8. B. Con $p = 0{,}50$ l'equazione di Carothers dà $X_n = 1/(1 - 0{,}50) = 2$.

9. D. L'elasticità della gomma è di origine entropica; i legami non si allungano in modo apprezzabile, e i ponti di zolfo restano intatti.

10. F. È chimicamente identico al polietilene fossile: di origine biologica, ma non biodegradabile.

11. V. Quasi tutti i polimeri che cristallizzano sono semicristallini.

12. F. Alla T_g il polimero passa da vetroso a gommoso, ma resta solido; la fusione (T_f) riguarda solo le regioni cristalline.

13. V. L'idrolisi degli esteri dà acido glicolico, che entra nel metabolismo; il riassorbimento richiede circa due o tre mesi.

14. V. Il rapporto superficie/volume vale $6/l$ per un cubo: più piccole le particelle, più grande la superficie totale.

15. $M_0(C_8H_8) = 104{,}15$ g/mol; $n = 312\,000 / 104{,}15 = 2{,}996 \times 10^3 \approx 3{,}00 \times 10^3$ unità.

16. a) Cloroetene (cloruro di vinile), $CH_2{=}CHCl$; unità $–CH_2–CHCl–$. b) 2-metilpropenoato di metile (metacrilato di metile), $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$; unità $–CH_2–C(CH_3)(COOCH_3)–$. c) Propenenitrile (acrilonitrile), $CH_2{=}CH–C{\equiv}N$; unità $–CH_2–CH(CN)–$. Tutti e tre sono alcheni con uno o due sostituenti sullo stesso carbonio del C=C (monomeri vinilici e, il metacrilato, vinilidenico) e polimerizzano per via radicalica.

17. a) $n\ CH_3CH(OH)COOH \rightarrow H–[OCH(CH_3)CO]_n–OH + (n - 1)\ H_2O$. b) $M_0(C_3H_4O_2) = 72{,}06$ g/mol; $n = 100\,000 / 72{,}06 = 1{,}39 \times 10^3$. c) Per catene lunghe si forma circa una molecola d'acqua per unità: 1000 g / 72,06 g/mol = 13,88 mol di unità → 13,88 mol × 18,02 g/mol ≈ 250 g d'acqua.

18. a) $X_n = 1/(1 - 0{,}950) = 20{,}0$; $X_n = 1/(1 - 0{,}995) = 200$. b) $1 - p = 1/250 = 0{,}004 \rightarrow p = 0{,}996$, cioè il 99,6 %.

19. a) $M_0(C_{12}H_{22}N_2O_2) = 226{,}32$ g/mol; 22 600 / 226,32 = 99,9 ≈ 100 unità ripetitive. b) Ogni unità ripetitiva contiene due unità monomeriche: $X_n \approx 200$, quindi $1 - p = 1/200$ e $p = 0{,}995$ (99,5 %). c) Dall'equazione, per n grande si liberano $2n - 1 \approx 2n$ molecole d'acqua: 2,00 mol × 18,02 g/mol = 36,0 g.

20. a) Bachelite: a stadi (condensazione fenolo–metanale), termoindurente. b) PET: a stadi, termoplastico. c) PVC: a catena (radicalica), termoplastico. d) Gomma naturale vulcanizzata: il polimero è sintetizzato dalla pianta, non da una reazione industriale, e la vulcanizzazione è una reticolazione delle catene già formate; il prodotto è un elastomero. e) PMMA: a catena (radicalica), termoplastico. f) Nylon-6,6: a stadi, termoplastico.

21. SBR: stirene (etenilbenzene), $CH_2{=}CH–C_6H_5$, e buta-1,3-diene, $CH_2{=}CH–CH{=}CH_2$. ABS: propenenitrile (acrilonitrile), $CH_2{=}CH–CN$, buta-1,3-diene e stirene. La componente gommosa è data dal buta-

diene: dopo la polimerizzazione ogni sua unità conserva un doppio legame, le catene sono flessibili e hanno una T_g molto bassa, per cui sono gommose a temperatura ambiente.

22. Unità per lato: $1{,}00 \times 10^{-2}$ m / $2{,}0 \times 10^{-8}$ m = $5{,}0 \times 10^5$; cubetti $(5{,}0 \times 10^5)^3 = 1{,}3 \times 10^{17}$ ($1{,}25 \times 10^{17}$). Superficie di un cubetto $6 \times (2{,}0 \times 10^{-8}\ \text{m})^2 = 2{,}4 \times 10^{-15}\ \text{m}^2$; totale $1{,}25 \times 10^{17} \times 2{,}4 \times 10^{-15}\ \text{m}^2 = 3{,}0 \times 10^2\ \text{m}^2$. Il cubo iniziale aveva $6{,}00\ \text{cm}^2 = 6{,}00 \times 10^{-4}\ \text{m}^2$: la superficie è aumentata di $5{,}0 \times 10^5$ volte (il numero di cubetti per lato).

23. Area dell'esagono: $2{,}598 \times (0{,}142\ \text{nm})^2 = 0{,}0524\ \text{nm}^2$, cioè $0{,}0262\ \text{nm}^2 = 2{,}62 \times 10^{-20}\ \text{m}^2$ per atomo. Atomi in $1{,}00\ \text{m}^2$: $1 / 2{,}62 \times 10^{-20} = 3{,}82 \times 10^{19}$; moli $3{,}82 \times 10^{19} / 6{,}022 \times 10^{23} = 6{,}34 \times 10^{-5}$ mol; massa $6{,}34 \times 10^{-5}$ mol × 12,011 g/mol = $7{,}6 \times 10^{-4}$ g = 0,76 mg.

24. a) $X_n = 1/(1 - 0{,}98) = 50$. b) Nella polimerizzazione a catena ogni catena che si forma è già lunga ($X_n \approx 1000$ nel modello): a metà reazione metà del monomero è già un polimero utile, e il monomero residuo si può allontanare; a stadi, al 50 % ci sono solo dimeri in media. c) Aumenta il numero di catene formate (e la frazione di monomero trasformato), non la loro lunghezza.

25. a) Solo la gomma naturale ($T_g \approx -70$ °C): gli altri sono sotto la loro T_g e quindi rigidi. b) A −80 °C la gomma sarebbe sotto la sua T_g: vetrosa, rigida, e si potrebbe incrinare con un urto invece di deformarsi. c) Il PLA ($T_g \approx 60$ °C) supererebbe la sua T_g e si ammorbidirebbe, deformandosi; il polistirene ($T_g \approx 100$ °C) resta vetroso e rigido.

26. Stelo: metallo (lega di titanio), resistente, protetto dallo strato di ossido, osteointegrato. Coppa: metallo (titanio) a superficie porosa, per legarsi al bacino. Inserto: polimero (UHMWPE), basso attrito e resistenza agli urti. Testa: ceramico (allumina) o metallo (Co–Cr), duro e liscio, poco usurabile. Cemento: polimero (PMMA), polimerizza nella sede e riempie lo spazio fra stelo e osso. L'inserto è critico perché le particelle che si staccano per usura causano un'infiammazione che riassorbe l'osso e può allentare la protesi.

27. Traccia di risposta. Variabile indipendente: tipo di materiale e temperatura del compost (2 × 3 combinazioni). Variabile dipendente: perdita di massa delle strisce (asciugate e pesate a intervalli, per esempio ogni due settimane per tre mesi) e aspetto (frammentazione). Variabili controllate: stessa massa e spessore iniziale delle strisce, stesso compost, umidità, aerazione, contenitori uguali; tre repliche per condizione. Controllo: strisce conservate in un contenitore asciutto, per escludere perdite dovute a manipolazione ed essiccamento. Sicurezza: guanti per manipolare il compost, contenitore riscaldato elettricamente e chiuso, lavaggio delle mani, nessun contatto con muffe. Attese: la carta si degrada in entrambi i compost; il PLA perde massa in modo apprezzabile solo nel compost caldo, sopra la sua T_g; il polietilene praticamente non cambia.

28. Traccia di risposta. Nella polimerizzazione di coordinazione l'etene si inserisce sempre nel legame titanio–carbonio all'estremità della catena: le catene crescono lineari. Nella polimerizzazione radicalica ad alta pressione il radicale in crescita può strappare un H a una catena già formata (trasferimento di catena), e da quel punto cresce una ramificazione. Le catene lineari dell'HDPE si allineano e formano molte regioni cristalline, compatte (densità ≈ 0,95 g/cm^3) e rigide; le ramificazioni dell'LDPE impediscono l'impaccamento: meno cristallinità, densità ≈ 0,92 g/cm^3, materiale flessibile.

29. Traccia di risposta. Una bioplastica può essere solo di origine biologica (come il polietilene da canna da zucchero, che in mare si comporta come quello fossile) oppure biodegradabile. Il PLA è biodegradabile in condizioni di compostaggio industriale (temperatura elevata, umidità e microrganismi controllati), ma in mare, freddo e povero di quei microrganismi, si degrada molto lentamente e può frammentarsi. La sostituzione da sola sposta il problema e richiede terreni agricoli. Misure efficaci: ridurre gli oggetti monouso, riutilizzare, raccogliere separatamente e riciclare, avviare le bioplastiche compostabili alla raccolta dell'organico, intercettare i rifiuti prima che arrivino ai fiumi; collegamento con gli obiettivi 12 e 14 dell'Agenda 2030.

30. Traccia di risposta. a) Lo zolfo forma ponti covalenti fra catene di cis-poliisoprene, legandosi ai

carboni adiacenti ai doppi legami: il materiale diventa un reticolo, le catene non scorrono più le une sulle altre e il calore non lo fa colare né appiccicare (non può fondere), mentre resta elastico perché è sopra la sua T_g. b) La gomma SBR, copolimero di stirene e buta-1,3-diene, prodotta per polimerizzazione a catena. c) Il lavoro forzato per la raccolta del caucciù nello Stato libero del Congo di Leopoldo II (*Storia 5*); quel regime è lo scenario di *Heart of Darkness* di Joseph Conrad (*English 5*), dove la merce estorta con la violenza è l'avorio, prima del boom del caucciù. d) Una scoperta chimica può creare una domanda di materie prime che ricade su popolazioni lontane; i materiali hanno una storia economica e politica (risorse strategiche, guerra), e la responsabilità di chi produce e consuma riguarda anche le condizioni di chi lavora lungo la filiera (educazione civica, Agenda 2030).

31. Traccia di risposta. Esteri e ammidi sono derivati degli acidi: il carbonio carbonilico è elettrofilo e l'acqua (o OH^-, o un catalizzatore acido) lo attacca con una sostituzione nucleofila acilica, passando per un intermedio tetraedrico; le catene di sole unità C–C delle poliolefine non hanno un gruppo così attaccabile. L'acido poliglicolico ha esteri poco ingombrati, catene idrofile e si idrolizza nei tessuti in pochi mesi; il nylon ha legami ammidici, molto più stabili per la risonanza che rende parzialmente doppio il legame C–N (l'ammide è il derivato meno reattivo), e catene idrofobe, quindi resiste per anni. Proteine e nylon sono entrambi poliammidi: nelle proteine il legame peptidico è un legame ammidico, planare, fra amminoacidi diversi.

32. $M_n = (2{,}0 \times 20\,000 + 1{,}0 \times 50\,000) / 3{,}0 = 3{,}0 \times 10^4$ g/mol; $M_w = (2{,}0 \times 20\,000^2 + 1{,}0 \times 50\,000^2) / (2{,}0 \times 20\,000 + 1{,}0 \times 50\,000) = 3{,}3 \times 10^9 / 9{,}0 \times 10^4 = 3{,}7 \times 10^4$ g/mol; $Đ = 36\,700 / 30\,000 = 1{,}2$.