

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

Nuovi copoliesteri aromatico-alifatici da fonte rinnovabile contenenti atomi di zolfo: relazione proprietà-struttura

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Nicola Trivellini

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORI

Prof.ssa Nadia Lotti

Dott.ssa Michelina Soccio

Ing. Giulia Guidotti

Indice

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE.....	5
1.1 Materiali plastici.....	5
1.1.1 Breve storia delle materie plastiche	5
1.1.2 Produzione mondiale ed europea di materie plastiche	8
1.1.3 Impatto ambientale delle materie plastiche.....	10
1.1.4 Bioplastiche.....	13
1.1.4.1 Polimeri da amido (<i>starch</i>).....	16
1.1.4.2 PLA (acido polilattico).....	19
1.1.4.3 Poliidrossialcanoati (PHA).....	22
1.1.4.4 Polimeri cellulosici.....	24
1.1.4.4.1 Lignina.....	25
1.1.4.5 Altri poliesteri da monomeri (ottenuti da fonte rinnovabile).....	26
1.1.4.5.1 Poliesteri aromatici.....	26
1.1.4.5.1.1 Poliesteri bio-based a base di acido 2,5-furandicarbossilico FDC.....	26
1.1.4.5.1.1.1 Poli(etilene furanoato) PEF.....	27
1.1.4.5.1.1.2 Poli(propilene furanoato) PPF.....	30
1.1.4.5.1.1.3 Poli(butilene furanoato) PBF.....	31
1.1.4.5.2 Poliesteri alifatici.....	34
1.1.4.5.2.1 Poli(butilene succinato) PBS.....	35
1.2 Compostaggio.....	36
1.2.1 Il processo di compostaggio.....	40
1.2.2 Compostabilità e biodegradabilità.....	42
1.3 Copolimeri.....	43
1.3.1 Tipologie di copolimeri.....	43
1.3.2 Copolimeri statistici.....	45
1.4 Strategie di sintesi.....	50
1.4.1 Strategie di sintesi degli omopolimeri.....	50
1.4.1.1 Policondensazione.....	50

1.4.1.2	<i>Ring Opening Polimerization</i>	51
1.4.2	Strategie di sintesi dei copolimeri.....	53
1.4.2.1	Policondensazione.....	53
1.4.2.2	<i>Ring Opening Polimerization</i>	53
1.4.2.3	Miscelazione fisica.....	53
1.4.2.4	Miscelazione reattiva.....	54
1.5	Copoliesteri aromatico/alifatici.....	55
1.6	<i>Bio-based building blocks</i>	58
1.6.1	Acido adipico.....	58
1.6.2	Acido 2,5-tiofendicarbossilico (TFDCA).....	59
CAPITOLO 2: SCOPO.....		61
CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI.....		64
3.1	Sintesi.....	64
3.1.1	Reagenti.....	64
3.1.2	Sintesi degli omopolimeri PBTF e PBA e dei copolimeri PBTFxPBA _y	65
3.2	Purificazione dei polimeri ottenuti.....	67
3.3	Caratterizzazione molecolare.....	67
3.3.1	Risonanza Magnetica Nucleare (NMR).....	67
3.3.2	Cromatografia a Permeazione su Gel (GPC).....	71
3.4	Realizzazione di film tramite pressofusione.....	73
3.5	Caratterizzazione termica.....	75
3.5.1	Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC).....	75
3.5.2	Termogravimetria (TGA).....	78
3.6	Analisi Diffraattometrica ai Raggi X (WAXS).....	79
3.7	Caratterizzazione meccanica.....	81
3.8	Studio di degradazione in compost.....	85

3.9	Microscopia a Scansione Elettronica (SEM).....	86
CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONI.....		88
4.1	Sintesi e Caratterizzazione Molecolare.....	88
4.2	Caratterizzazione termica e Strutturale.....	91
4.3	Caratterizzazione Meccanica.....	100
4.4	Studi di Compostabilità.....	102
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI.....		106
BIBLIOGRAFIA.....		107

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1 Materiali plastici

1.1.1 Breve storia delle materie plastiche

La plastica, materiale considerato recente e “moderno”, ha invece una storia che può essere fatta partire dai tempi più remoti. Sin dall’antichità infatti l’uomo ha utilizzato dei veri e propri “polimeri naturali”, come l’ambra, il guscio di tartaruga o il corno.

La storia della plastica comincia nell’XIX° secolo, quando, tra il 1861 e il 1862, l’inglese Alexander Parkes, sviluppando gli studi sul nitrato di cellulosa, isola e brevetta il primo materiale plastico semisintetico, che battezza Parkesine (più nota poi come Xylonite). Si tratta di un primo tipo di cellulosoide, utilizzato per la produzione di manici e scatole, ma anche di manufatti flessibili come i polsini e i colletti delle camicie.

La prima vera affermazione del nuovo materiale si ha però solo qualche anno dopo, quando nel 1870 i fratelli americani Hyatt brevettano la formula della cellulosoide, avendo l’obiettivo di sostituire il costoso e raro avorio nella produzione delle palle da biliardo, salvo incontrare un immediato successo presso i dentisti, che lo utilizzarono per le impronte dentarie. Dal punto di vista chimico, la cellulosoide era ancora nitrato di cellulosa ed era inadatto ad essere lavorato con tecniche di stampaggio ad alta temperatura, in quanto molto infiammabile. Il problema fu superato con l’avvento del nuovo secolo, quando venne sviluppato l’acetato di cellulosa, ovvero la cellulosoide, che era sufficientemente ignifuga per rinforzare e impermeabilizzare le ali e la fusoliera dei primi aeroplani o per produrre le pellicole cinematografiche.

Ma il secolo della plastica è il ‘900. Nel 1907 il chimico belga Leo Baekeland ottiene per condensazione tra fenolo e formaldeide la prima resina termoindurente di origine sintetica, che brevetterà nel 1910 con il nome dei Bakelite. Il nuovo materiale ha un successo travolgente e la Bakelite diviene in breve e per molti anni la materia plastica più diffusa ed utilizzata.

Nel 1912 un chimico tedesco, Fritz Klatte, scopre il processo per la produzione del polivinilcloruro (PVC), che avrà grandissimi sviluppi industriali solo molti anni dopo.

Un anno dopo, nel 1913, è la volta del primo materiale flessibile, trasparente ed impermeabile che trova subito applicazione nel campo dell'imballaggio: lo svizzero Jacques Edwin Brandenberger inventa il Cellophane, un materiale a base cellulosica prodotto in fogli sottilissimi e flessibili.

Con gli anni '20 la "plastica" trova anche una rigorosa base teorica. Hermann Staudinger, dell'Università di Friburgo, avvia nel 1920 gli studi sulla struttura e le proprietà dei polimeri naturali e sintetici, proponendo per i polimeri sintetici dello stirene e della formaldeide e per la gomma naturale le formule a catena aperta, e attribuendo le proprietà colloidali degli alti polimeri esclusivamente all'elevato peso delle loro molecole (definite per questo macromolecole).

Gli anni '30 e la seconda guerra mondiale segnano il passaggio della "plastica" "all'età adulta", soprattutto per quanto concerne la creazione di una vera e propria industria moderna: il petrolio diviene la "materia prima" da cui partire per la produzione e, al contempo, migliorano e si adattano alle produzioni massive le tecniche di lavorazione, a cominciare da quelle di stampaggio.

Nel 1935 Wallace Carothers sintetizza per la prima volta il nylon (poliammide), un materiale che si diffonderà con la guerra al seguito delle truppe americane trovando una quantità di applicazioni, grazie alle sue caratteristiche che lo rendono assolutamente funzionale all'industria tessile: dalle calze da donna ai paracadute, inizia l'ascesa delle "fibre sintetiche".

Partendo dal lavoro di Carothers, Rex Whinfield e James Tennant Dickson nel 1941 brevettano il polietilene tereftalato (PET), insieme con il loro datore di lavoro, la *Calico Printers' Association* di Manchester. Nel dopoguerra questo poliestere ebbe grande successo nella produzione di fibre tessili artificiali (Terylene), settore nel quale è largamente impiegato tuttora (per esempio, è in PET il tessuto noto come "pile"). Il suo ingresso nel mondo dell'imballaggio alimentare risale al 1973, quando Nathaniel Wyeth (Du Pont) brevettò la bottiglia in PET come contenitore per le bevande gassate. Leggera, resistente agli urti e trasparente, la bottiglia inventata da Wyet è oggi lo standard per il confezionamento delle acque minerali e delle bibite.

La guerra stimola l'esigenza di trovare sostituti a prodotti naturali non reperibili, per cui vengono sviluppati i poliuretani in sostituzione della gomma, soprattutto in Germania, mentre dal 1939 sono industrializzati i primi copolimeri cloruro-acetato di vinile, sviluppando scoperte di inizio secolo. Da allora il polivinilcloruro (PVC) servirà, ad esempio, per i dischi fonografici.

Dopo la guerra, le scoperte dettate da esigenze "militari" invadono il mondo civile. Gli anni '50 vedono la scoperta delle resine melammina-formaldeide (il vasto pubblico le conosce sotto la denominazione commerciale di una specifica tra esse, la "Fòrmica"), che permettono di produrre laminati per l'arredamento e di stampare stoviglie a basso prezzo, mentre le "fibre sintetiche" (poliestere, nylon) vivono il loro primo boom, alternativa "moderna" e pratica a quelle naturali.

Quegli stessi anni sono però soprattutto segnati dall'irresistibile ascesa del Polietilene, che trova pieno successo solo due decenni dopo la sua invenzione, sfruttando il suo più elevato punto di fusione per permettere applicazioni sino ad allora impensabili, e dalla scoperta di Giulio Natta nel 1954 del Polipropilene isotattico, a coronamento degli studi sui catalizzatori di polimerizzazione dell'etilene che gli varranno nel 1963 il Premio Nobel insieme al Tedesco Karl Ziegler, che l'anno precedente aveva isolato il polietilene. Il Polipropilene sarà prodotto industrialmente dal 1957 col marchio "Moplen", rivoluzionando le case di tutto il mondo ma entrando soprattutto nella mitologia italiana del "boom economico".

Gli anni '60 vedono il definitivo affermarsi della plastica come insostituibile strumento della vita quotidiana e come "nuova frontiera" anche nel campo della moda, del design e dell'arte. Il "nuovo" materiale irrompe nel quotidiano e nell'immaginario di milioni di persone, nelle cucine, nei salotti, permettendo a masse sempre più vaste di accedere a consumi prima riservati a pochi privilegiati, semplificando un'infinità di gesti quotidiani, colorando le case, rivoluzionando abitudini consolidate da secoli e contribuendo a creare lo "stile di vita moderno".

I decenni successivi sono quelli della grande crescita tecnologica, della progressiva affermazione per applicazioni sempre più sofisticate ed impensabili, grazie allo sviluppo dei cosiddetti "tecnopolimeri". Il polimetilpentene (o TPX) utilizzato soprattutto per la produzione di articoli per i laboratori clinici, resistente alla sterilizzazione e con una perfetta trasparenza; le poliimmidi, resine

termoindurenti che non si alterano se sottoposte per periodi anche molto lunghi a temperature di 300°C e che per questo vengono utilizzate nell'industria automobilistica per componenti del motore o per i forni a microonde; le resine acetaliche, il polifenilene ossido, gli ionomeri, i polisolfoni, il polifenilene solfuro, il polibutilentereftalato, il policarbonato usato, fra l'altro, per produrre i caschi spaziali degli astronauti, le lenti a contatto, gli scudi antiproiettile. I "tecnopolimeri" hanno tali caratteristiche di resistenza sia termica che meccanica (peraltro ancora in parte inesplorate) da renderli spesso superiori ai metalli speciali o alla ceramica, tanto che vengono utilizzati nella produzione di palette per turbine e di altre componenti dei motori degli aereogetti, o nella produzione di pistoni e fasce elastiche per automobili.

1.1.2 Produzione mondiale ed europea di materie plastiche

Sono tanti i vantaggi dei materiali plastici. Di seguito sono elencati i più importanti:

- La plastica è leggera
- La plastica è chimicamente inerte (resiste ad agenti atmosferici, muffe e funghi, alla corrosione)
- Le materie plastiche sono molto versatili, presentano cioè proprietà molto variabili e adatte all'impiego in moltissimi settori differenti
- Le plastiche sono facilmente lavorabili con basso consumo di energia (basta pensare per esempio che per ottenere una bottiglia dal vetro bisogna arrivare a una temperatura di circa 1000°C, mentre bastano solo 250°C circa per ottenere una bottiglia di plastica)
- Hanno un elevato isolamento acustico, termico, elettrico e alle vibrazioni
- La plastica può essere raccolta e riciclata con relativa facilità

Basta guardarsi intorno per accorgersi che la plastica è ovunque con i suoi costi accettabili, resistenza, buona leggerezza, robustezza e facilità di produzione e assemblaggio. Non c'è dunque da sorprendersi se la produzione mondiale di materie plastiche dal 2005 al 2015, è passata da 230 milioni di tonnellate a 322

milioni di tonnellate, mentre quella europea da 61 a 58 milioni di tonnellate (Figura 1.1) [1]. I valori includono termoplastici, poliuretani, termoindurenti, elastomeri adesivi, rivestimenti, sigillanti e fibre in polipropilene, ma non PET, poliammidi e fibre poliacriliche.

Dal grafico riportato in Figura 1.2 emerge come il settore in cui le plastiche trovano maggiore impiego sia quello degli imballaggi alimentari (*food-packaging*), che occupa il 39,9% del mercato europeo, seguito dai settori della costruzione, dell'automobilismo, dell'elettronica e dell'agricoltura [2].

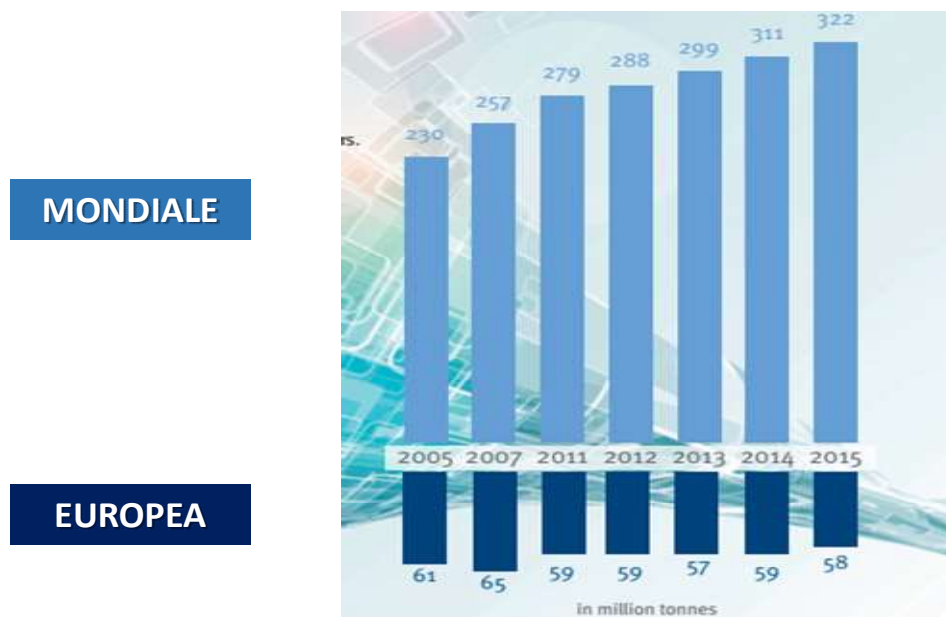


Figura 1.1 Produzione mondiale ed europea di materie plastiche.

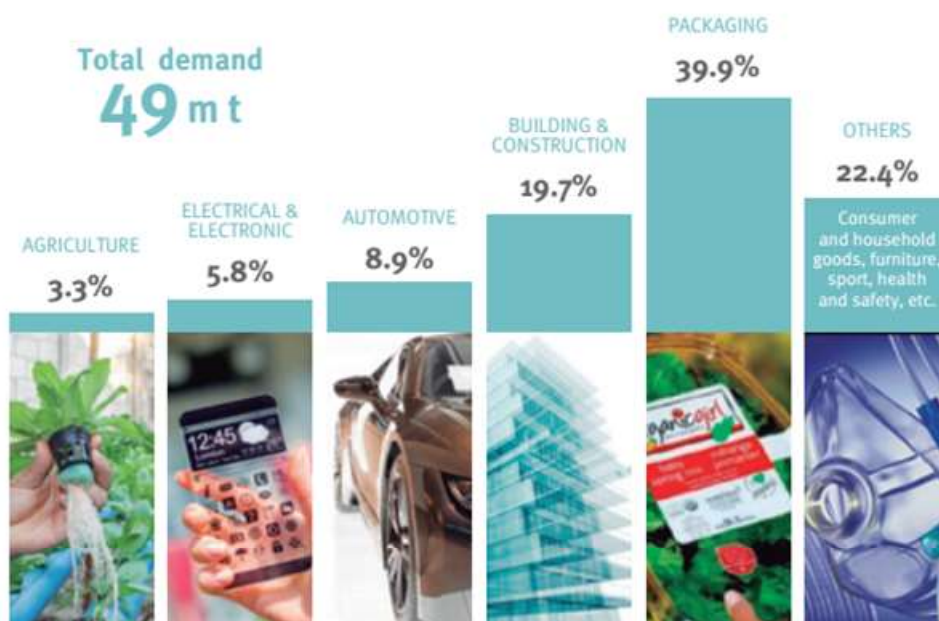


Figura 1.2 Principali settori d'impiego delle materie plastiche in Europa.

L'uso massivo e prolungato delle plastiche ha tuttavia creato problemi di inquinamento ambientale, causati dalla dispersione della plastica nell'ambiente sia terrestre che marino. La plastica dispersa nell'ambiente origina un elevato danno paesaggistico e un inquinamento dell'ecosistema, soprattutto a causa della natura "indistruttibile" di questi materiali, che persistono nell'ambiente per centinaia di anni.

1.1.3 Impatto ambientale delle materie plastiche

Nel 2014, in Europa sono stati generati 25,8 milioni di tonnellate di rifiuti plastici, di cui il 29,7% viene riciclato, il 39,5% viene sottoposto ad incenerimento per produrre energia e il 30,8% accumulato in discarica.

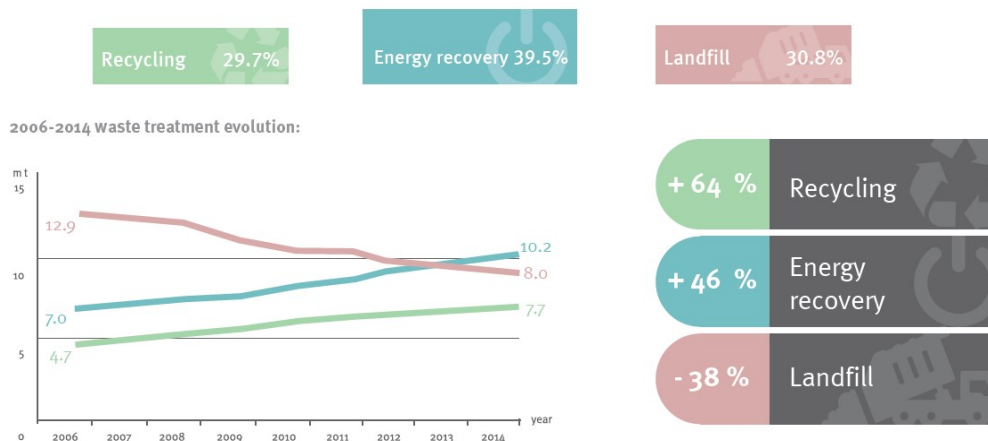


Figura 1.3 Trattamento rifiuti plastici nel periodo 2006-2014 in Europa.

Dal grafico riportato in Figura 1.3, si evince come il riciclo e l'incenerimento per il recupero di energia siano strategie preferite rispetto all'accumulo in discarica. In effetti nel 2014, la strategia di riciclo è aumentata del 64%, l'incenerimento del 46%, mentre la frazione di rifiuti plastici in discarica è diminuita del 38%.

Tuttavia, come evidenziato dalla Figura 1.4, in Europa la discarica rappresenta ancora la soluzione maggiormente adottata, tranne per quei paesi dove vige il divieto di accumulo dei rifiuti plastici in discarica, per i quali l'opzione preferita è rappresentata dal riciclo.

Il riciclo, quando possibile in modo sostenibile, rappresenta l'opzione preferibile; l'incenerimento, con recupero di energia, è una valida alternativa, benché non sempre applicabile, poiché talvolta vengono prodotti gas tossici, o si produce una

notevole quantità di calore che, se non viene utilizzato per produrre energia, si disperde nell'ambiente circostante causando un indesiderato aumento della temperatura (inquinamento termico). Entrambe le opzioni certamente esprimono al meglio l'intrinseco potenziale dei rifiuti plastici (Figura 1.5) [3].

La non corretta gestione dei rifiuti plastici ha portato all'inquinamento degli oceani, che è un problema grave e attuale. Studi recenti mostrano che ogni anno 8,8 milioni di tonnellate di materiale plastico vengono sversate in mare, di cui circa il 70% proviene da Paesi del quadrante Asia - Oceano Pacifico.

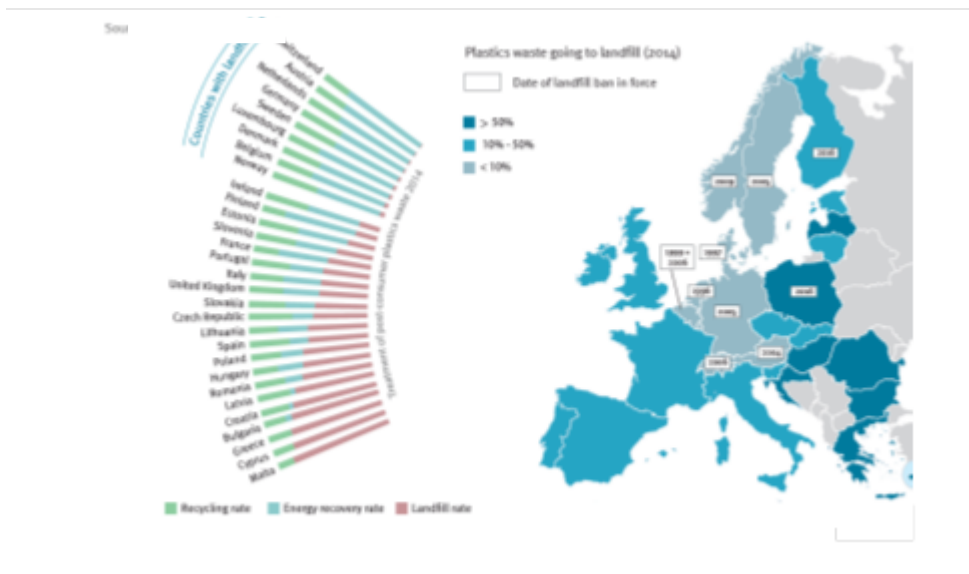


Figura 1.4 Trattamento dei rifiuti plastici nei paesi della UE nel 2014.

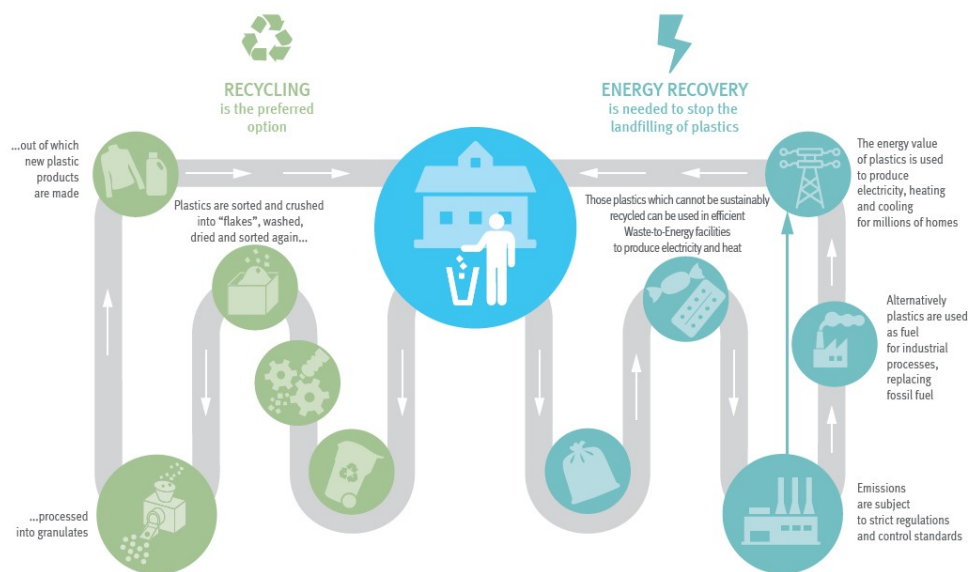


Figura 1.5 Riciclo ed incenerimento strategie chiave per un'economia circolare.

Le cause di ciò sono note: è paradigmatico proprio il caso della Cina, che nel corso degli ultimi 20 anni ha visto un tumultuoso sviluppo economico e industriale, troppo veloce per poter organizzare un sistema efficace di raccolta, riciclaggio e smaltimento dei rifiuti; inoltre, in quelle aree del mondo vi è la disponibilità di ampi spazi per liberarsi dei rifiuti in modo veloce ed economico, trascurando il fatto che prima o poi questi rifiuti verranno trasportati in mare dagli agenti meteorici e dai fiumi.

L'ovvia conseguenza di questa condotta è la crescente sofferenza degli ecosistemi marini: pesci, crostacei, tartarughe e uccelli marini continuano a morire, soffocati da sacchetti, cannuce o frammenti di plastica di vario genere. I dati raccolti dalle organizzazioni internazionali di ricerca parlano di circa 100.000 esemplari all'anno che muoiono a causa dell'ingestione accidentale di rifiuti plastici.

Per capire l'entità del problema basta considerare che nell'Oceano Pacifico si è formata una gigantesca isola di spazzatura galleggiante (che sembra sia composta principalmente da 3 milioni di tonnellate di plastica); anche nell'Oceano Atlantico, in corrispondenza del Mar dei Sargassi, pare sia stata individuata una grossa isola di rifiuti. Alcuni studi e simulazioni, inoltre, mostrano la possibile formazione dei primi ammassi di altre isole di rifiuti, una tra le coste di Argentina e Sud Africa, e una a largo del Cile, oltre a un ulteriore accumulo nel Mare di Barents presso il Circolo Polare Artico (Figura 1.6).

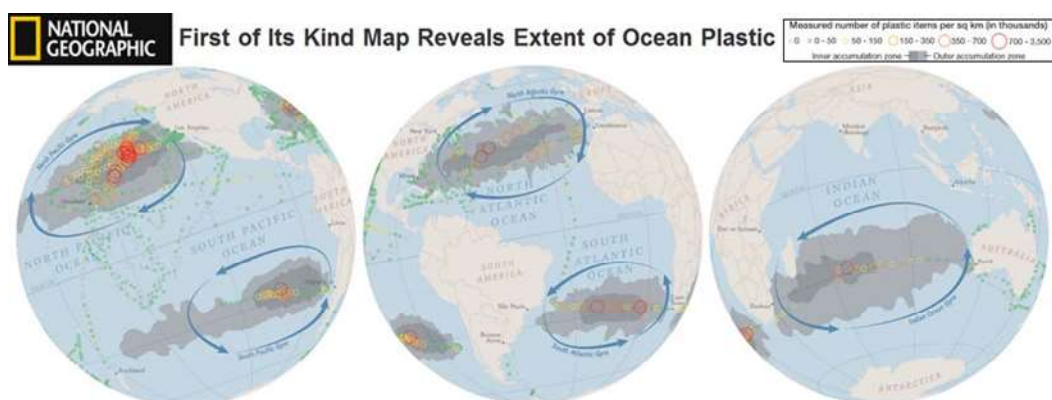


Figura 1.6 Mappa delle isole di rifiuti plastici.

Considerato l'attuale scenario, "*the waste management*" può essere migliorato sostituendo le plastiche tradizionali non biodegradabili e ottenute da fonte

petrolifera con le bioplastiche, in linea con la Direttiva quadro sui rifiuti dell'UE (2008/98/CE), che classifica le diverse strategie relative al trattamento di rifiuti in funzione della loro capacità a conservare le risorse Figura 1.7).



Figura 1.7 Gerarchia europea dei rifiuti.

1.1.4 Bioplastiche

In base alla definizione data da *European Bioplastics Association*, con il termine bioplastiche si intende una vasta famiglia di materiali, che possono essere suddivisi in tre principali categorie (Figura 1.8):

- materiali ottenibili da materie prime rinnovabili e non biodegradabili, come ad esempio il bio-PE ed il bio-PET;
- materiali realizzati a partire da fonti fossili ma biodegradabili, come il poli(butilene adipato tereftalato);
- materiali sia ottenibili da fonti rinnovabili che biodegradabili, quali ad esempio l'acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA), il poli(butilene adipato) PBA, ed il poli(butilene succinato) o PBS.

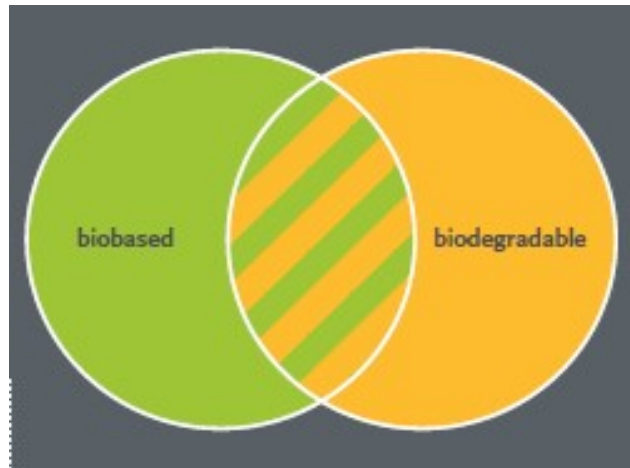


Figura 1.8 Classificazione delle bioplastiche.

Una diversa classificazione può essere effettuata in funzione del processo produttivo:

- polimeri direttamente estratti da fonti naturali, sia vegetali che animali (amido, cellulosa, caseina, ...);
- polimeri ottenuti mediante sintesi chimica a partire da monomeri da fonti rinnovabili (ad esempio il poli(etilene 2,5-furanoato) PEF);
- polimeri prodotti da batteri o microrganismi quali ad esempio *Bacillus*, *Rhodococcus* e *Pseudomonas*, geneticamente modificati (è il caso dei poliidrossialcanoati PHA).

Tali materiali presentano proprietà molto simili a quelle delle plastiche tradizionali e in molti casi possono essere lavorati impiegando le stesse tecnologie. A differenza di queste, però, apportano numerosi vantaggi, di seguito riportati:

- ✓ Biodegradabilità: risolve il problema dei tempi di smaltimento necessari per la plastica derivata dal petrolio.
- ✓ Riduzione degli oneri di gestione dei rifiuti, soprattutto se la bioplastica è impiegata su larga scala dall'industria agroalimentare.
- ✓ Riciclabilità: può portare alla produzione di fertilizzanti agricoli.
- ✓ Riduzione della dipendenza dalle risorse fossili, che rappresentano una forma di energia esauribile e che sono sottoposte ad incontrollate fluttuazioni di costo.

- ✓ Riduzione delle emissioni di gas serra.
- ✓ Particolarmente igienica, perfetta da usare come packaging alimentare o come contenitore di bevande e vivande a uso domestico.
- ✓ Minori emissioni di fumi tossici nel caso di incenerimento.
- ✓ Filiera produttiva più pulita
- ✓ Aumento dell'efficienza delle risorse nell'ottica di sviluppo di una economia circolare, soprattutto se i materiali bio-based vengono riciclati o eventualmente utilizzati per il recupero di energia (cioè le energie rinnovabili).

Studi di analisi LCA hanno mostrato che l'uso delle bio-plastiche garantisce un significativo risparmio di emissioni CO₂ rispetto alle tradizionali plastiche. Di conseguenza, il loro impiego può aiutare la Comunità Europea a raggiungere gli obiettivi di riduzione delle emissioni di gas serra prevista per il 2020.

Purtroppo, le bioplastiche attualmente sul mercato sono composte principalmente da farina o amido di mais, grano o altri cereali, e quindi sono poche le bioplastiche derivanti da scarti agricoli o alimentari. La produzione di bioplastica potrebbe quindi avere un impatto negativo sulla disponibilità di derrate alimentari causando rincari di alimenti come pane e pasta. In realtà, da quanto si evince dalla Figura 1.9, solamente lo 0,01% degli ettari totali sarebbe destinato a questi scopi, una percentuale che non inciderebbe negativamente sulle coltivazioni destinate alla produzione di cibo.

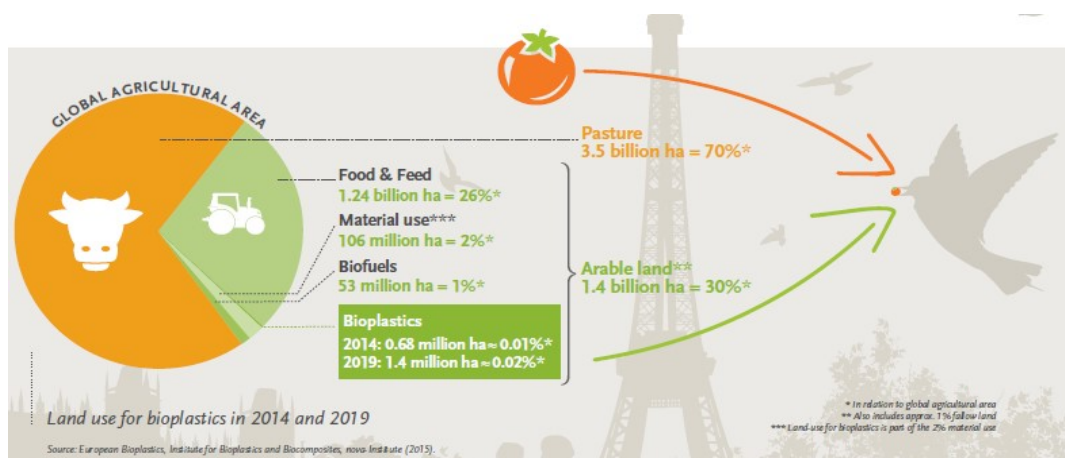


Figura 1.9 Suddivisione delle aree agricole per tipologia di utilizzo.

Inoltre, secondo uno studio condotto in Germania dalla *Federal Environment Agency*, la plastica biodegradabile non offre alcun vantaggio ambientale rispetto alla plastica tradizionale perché il pubblico non è pronto a smaltirla correttamente. Secondo la ricerca tedesca, la bioplastica, anche se biodegradabile, non finisce nei sistemi adeguati di compostaggio, ma viene smaltita in discarica e tenuta in luoghi asciutti che ne inibiscono la biodegradazione.

Benché attualmente la capacità produttiva mondiale di bioplastiche sia di appena 1 milione di tonnellate l'anno, ovvero meno dello 0,5% del massimo potenziale tecnico di sostituzione delle plastiche tradizionali, il loro mercato è in rapida espansione, sia a seguito di una serie di normative a livello europeo che per una maggiore sensibilità dei cittadini e delle istituzioni verso la salvaguardia ambientale: si prevede che la produzione, che nel 2016 è stata di 4,16 milioni di tonnellate, arriverà a superare i 6 milioni di tonnellate nel 2021 (Figura 1.10).

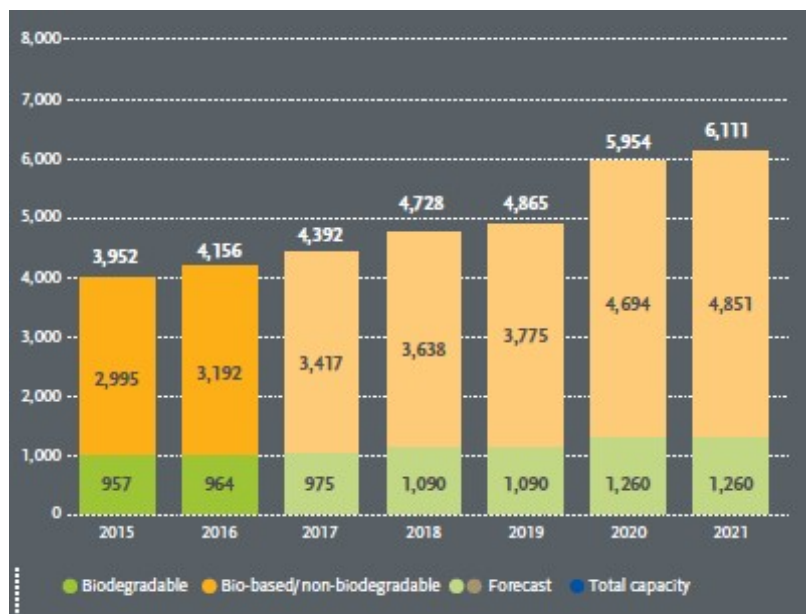


Figura 1.10 Produzione mondiale di bioplastiche e stima di produzioni future.

1.1.4.1 Polimeri da amido (*Starch*)

L'amido è il principale immagazzinatore di carboidrati (polisaccaride) ed è disponibile in abbondanza. Si compone di una miscela di due polimeri, un

polisaccaride lineare – l’amilosio, e un polisaccaride altamente ramificato – l’amilopectina (Figura 1.11).

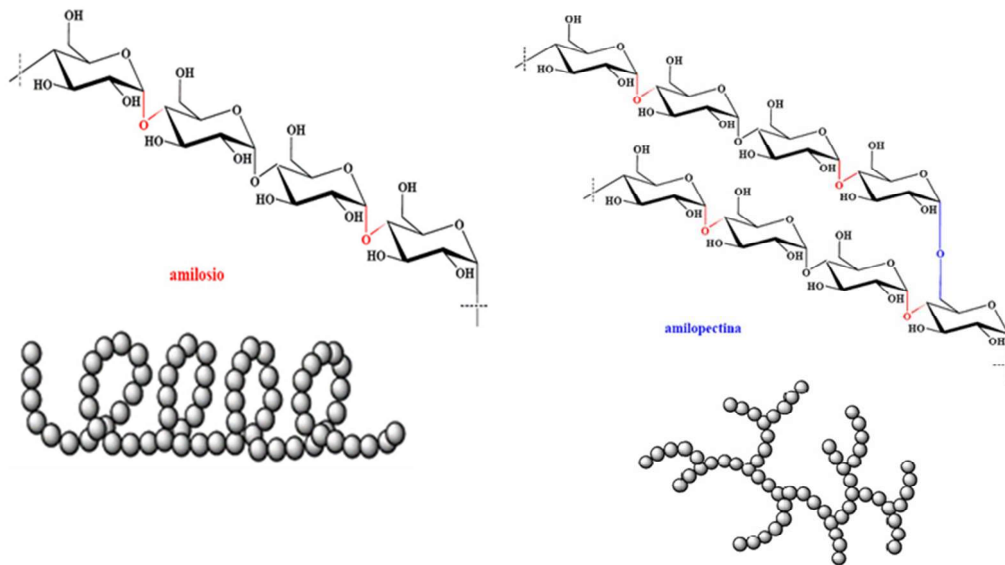


Figura 1.11 Struttura chimica di amilosio e amilopectina.

Il blocco di costruzione per entrambi i costituenti dei polimeri da amido è il monomero di glucosio. Una catena di amido è composta tipicamente fra le 500 e le 2000 unità di glucosio collegate nelle posizioni 1-4 del carbonio. Il livello di amilopectina (in genere il 70%) varia fra i tipi differenti di amido, e come conseguenza varia il livello di amilosio.

I polimeri da amido sono i biopolimeri più diffusi oggi presenti sul mercato, anche per il loro costo relativamente basso. Si tratta di polimeri ottenuti dall’amido naturale per trattamenti chimici, termici e meccanici. L’amido attualmente viene ricavato dal mais, dal frumento, dalla patata, dalla tapioca e dal riso; ad oggi le materie prime più utilizzate sono il mais e il frumento.

Le caratteristiche meccaniche dei polimeri da amido sono, in generale, inferiori rispetto a quelle dei polimeri da fonte petrolchimica. La gamma di questi prodotti varia da materiali flessibili e tenaci a materiali rigidi, e non presentano significativi segni di invecchiamento dopo un anno di stoccaggio. I polimeri da amido sono abbastanza facili da processare, ma sono sensibili a degradazione termica e tendono ad assorbire umidità.

La densità dei polimeri da amido è più alta rispetto a quella della maggior parte dei polimeri convenzionali ed è anche più alta di quella della maggior parte degli

altri biopolimeri. Ciò riduce la loro competitività economica sulla base dei volumi. La biodegradabilità dell'amido risiede principalmente nell'atomo di ossigeno che connette strutture ad anello successive; l'amido interagisce fortemente con l'acqua e degrada per idrolisi.

L'amido è un materiale termoplastico, può essere rammollito se riscaldato, stampato ed estruso, può quindi essere lavorato con le tecniche classiche dell'industria della plastica. Uno svantaggio importante consiste nel fatto che le sue proprietà fisiche, fortemente dipendenti dall'umidità, non lo rendono adatto a molte applicazioni. Il metodo utilizzato per sviluppare applicazioni pratiche per polimeri basati sull'amido, è quello di combinarlo con un altro polimero compatibile e biodegradabile (di origine petrolchimica o naturale) per migliorarne le proprietà. Un esempio è il Mater-Bi formato sia da un componente rinnovabile e naturale (amido) e uno non rinnovabile e sintetico basato sul petrolio (PCL). I film termoplastici da amido e le miscele hanno una buona trasparenza. I polimeri da amido hanno bassa resistenza ai solventi ed agli oli; questa caratteristica può essere considerevolmente migliorata attraverso la miscelazione con altri biopolimeri. La possibilità di impiego di questi polimeri è limitata dalla loro sensibilità all'umidità ed al contatto con l'acqua e dall'elevata permeabilità al vapore d'acqua (secondo Novamont da 250 a 1400 g 30m μ /m²/24hr). Le altre proprietà barriera (ossigeno ed anidride carbonica) sono da moderate a buone.

La principale applicazione dei polimeri da amido non modificati è nell'uso di schiume: viene usato in alternativa al polistirene (PS) espanso (densità pari a 4-4,8 Kg/m³) per la produzione di contenitori per l'imballaggio. Rispetto al PS espanso, ad esempio, il Mater-Bi (tipo espanso) ha una densità di 5-13 kg/m³. Questo tipo di Mater-Bi ha un contenuto di amido superiore all'85%. Viene addizionato con uno o più polimeri termoplastici per dare alla massa fusa una maggior "*melt strength*". La formulazione comprende anche nucleanti, lubrificanti, plastificanti, ritardanti di fiamma. Per produrre la schiuma tutti i componenti vengono miscelati in un estrusore in presenza di acqua (contenuto acqua nei granuli da 5 a 20%); i granuli vengono quindi estrusi con formazione di schiuma. L'imballaggio è l'applicazione

principale, rappresenta circa il 70% del totale. I blend con i polimeri da amido sono usati per le borse della spesa (shoppers), film per imballaggio, ecc...

Altre applicazioni sono: corde/cordini, cannuce, stoviglie, nastri, vassoi, film per pacciamatura, rinforzo nei pneumatici.

I principali produttori (tra parentesi il nome commerciale del prodotto) di polimeri da amido sono: Novamont (Mater-Bi), Biotec (Bioplast), Rodenburg (Solanyl), BIOP (Biopar), Ventura (Floralat), MGP Ingredient (Polytriticum), Supol (Supol), Végéplast (Végémat), Japan Corn Starch (Cornpol), GreenPol (Greenpol), Groengranulate (Ecoplast), IGV (Getrex TP), Plantic (Plantic).

1.1.4.2 PLA (Acido polilattico)

Il PLA (Figura 1.12) è un biopolimero commercializzato e venduto su larga scala.

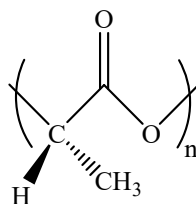


Figura 1.12 Struttura chimica del PLA.

Questo materiale ha eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, che lo rendono il miglior candidato per la sostituzione di polimeri termoplastici da fonte petrolchimica. Il prezzo elevato ha lungamente limitato l'uso di questo materiale ad applicazioni di nicchia, come il biomedicale, mentre le innovazioni recenti nella tecnologia di fermentazione dell'acido lattico hanno aperto le possibilità per la produzione del PLA a grossi volumi. Importante notare che questo materiale degrada attraverso idrolisi che può essere enzima catalizzata. Il peso molecolare, la struttura macromolecolare ed il grado di cristallizzazione del PLA variano sostanzialmente in accordo al processo di polimerizzazione. Delle tre forme isomeriche possibili, il poli(acido L-lattico) e il poli (acido D-lattico) sono entrambi semi-cristallini in natura, invece il poli (acido D,L lattico) è amorfo. I gradi amorfi del PLA sono trasparenti. Il peso molecolare del PLA varia da 100.000 - 300.000; questa gamma è simile a quella del polietilentereftalato- PET (170.000 - 350.000). Con l'aumento del peso molecolare del PLA (vale per i

polimeri in generale), si ha un aumento della resistenza dovuta alla diminuzione del movimento relativo delle catene che diventano più lunghe. In più, aumenta la resistenza ai solventi, il punto di fusione (T_m) e la temperatura di transizione vetrosa (T_g). La viscosità del fuso aumenta, di conseguenza diminuisce la facilità di lavorazione (stampaggio, estrusione, ecc...).

La densità del PLA ($1,25 \text{ g/cm}^3$) è più bassa di quella del PET ($1,34 \text{ g/cm}^3$), ma superiore a quella del polistirene ad alto urto - HIPS ($1,05 \text{ g/cm}^3$) e ad altri polimeri convenzionali che hanno densità tra 0,8 - 1,1 (es. polipropilene – PP $0,9 \text{ g/cm}^3$ o polietilene - PE $0,93 \text{ g/cm}^3$). Il PLA è abbastanza trasparente, ha elevata lucentezza e bassa opacità. Le proprietà ottiche del PLA sono sensibili agli additivi aggiunti ed agli effetti della lavorazione. Film e contenitori rigidi termoformati sono le applicazioni di grosso volume più promettenti. Una parte viene anche utilizzata nel settore del tessile.

Il primo passo nel processo di preparazione del PLA è l'estrazione dell'amido dalla biomassa. Questo viene tipicamente ottenuto dalla macinazione del mais; l'amido viene quindi convertito in zucchero tramite idrolisi enzimatica o acida. Dopo aver ottenuto lo zucchero, questo viene fatto fermentare attraverso batteri. La fermentazione può essere effettuata attraverso un processo continuo o discontinuo. L'acido lattico deve essere separato dalla miscela che si è formata durante la fermentazione e nella maggior parte dei casi essere purificato prima di essere polimerizzato. Due strade possono essere seguite per convertire l'acido lattico in polimero ad alto peso molecolare: la prima passando per il lattide (il prodotto che si ottiene è il polilattide), la seconda è la polimerizzazione diretta attraverso un processo di policondensazione, producendo acido polilattico. La prima via, passando per il lattide, viene impiegata da NatureWorks: si utilizza un processo privo di solventi e un innovativo metodo di distillazione per produrre un'ampia gamma di polimeri. L'amido viene estratto dal granturco, dove è presente in concentrazione dell'ordine del 60-65%. Successivamente viene convertito in zucchero (destrosio) tramite un processo di idrolisi enzimatica. Nella fase successiva intervengono i batteri che fermentano il destrosio in acido lattico. La distillazione serve a separare l'acido lattico dai sottoprodotti di fermentazione. La novità essenziale di questo processo sta nell'abilità di andare dall'acido lattico ad un acido polilattico a basso peso molecolare, seguito da una

depolimerizzazione controllata per produrre il lattide, che viene mantenuto in forma liquida e purificato per distillazione. La polimerizzazione catalitica per apertura dell'anello dell'intermedio (lattide) porta alla produzione di PLA con peso molecolare desiderato, ed il processo è continuo senza la necessità di separare l'intermedio. La seconda strada, impiegata dalla Mitsui Chemical, consente di convertire l'acido lattico direttamente in PLA ad alto peso molecolare tramite un processo basato su solventi organici, con la rimozione azeotropica di acqua tramite distillazione.

Il PLA ha buone proprietà meccaniche se comparate a quelle dei materiali termoplastici standard. Ha bassa resistenza all'urto, paragonabile al policloruro di vinile - PVC non-plasticato. Durezza, rigidità, resistenza all'urto ed elasticità del PLA, importanti per le applicazioni quali i contenitori per bevande, sono simili a quelli del PET. Il film orientato in PLA può essere piegato o ripiegato, ha buona resistenza a torsione, proprietà tipiche della carta e della stagnola, e che solitamente nei film in materiale plastico non si trovano. Queste proprietà, l'alto modulo a flessione e l'elevata trasparenza, fanno del film in PLA un materiale paragonabile al film cellophane.

Per quanto concerne le proprietà termiche, il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa di circa 60 °C e degrada rapidamente sopra questa temperatura in condizioni di umidità elevata. A causa della bassa temperatura di rammollimento, il PLA, a differenza del PET, non è adatto a contenere liquidi (o altre sostanze) caldi. La bassa temperatura di rammollimento del PLA, inoltre, crea problemi per l'immagazzinamento dei prodotti e nella produzione di manufatti per il settore dell'automobile. D'altra parte, la bassa temperatura di inflessione sotto carico (HDT) del PLA e la buona resistenza alla saldatura a caldo forniscono buone prestazioni per la giunzione tra pellicola e vaschetta.

Per quanto concerne le applicazioni, anche nel caso del PLA oggi il 70% viene utilizzato nel settore dell'imballaggio [4].

I principali produttori (tra parentesi il nome commerciale dei rispettivi prodotti) di PLA sono: NatureWorks LLC (NatureWork), Biomer (Biomer L), FKUR (Bio-Flex), Hycail (Hycail), Mitsui Chemical (Lacéa), Innomarque (Templa PLA), Unitika (Terramac).

1.1.4.3 Polioidrossialcanoati (PHA)

I polioidrossialcanoati costituiscono una classe di poliesteri da fonte rinnovabile, in particolare da fonte microbica, con qualità elevate, potenzialmente utilizzabili per diverse applicazioni, ma purtroppo venduti sul mercato in quantità ridotta a causa degli alti costi di produzione.

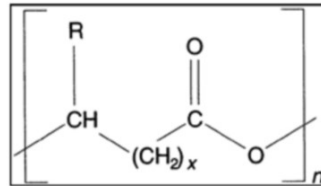


Figura 1.13 Struttura chimica dei polioidrossialcanoati.

Esistono differenti PHA, omopolimero e copolimero, anche se ne vengono prodotti solo in minima parte. I polimeri ad oggi prodotti, almeno su scala pilota, sono l'omopolimero poli(3-idrossibutirrato), P(3HB) R= metile, x=1 e il poli(3-idrossivalerato), P(3HV), R=etile, x=2.

Il P(3HB) (normalmente la sigla utilizzata è PHB) possiede caratteristiche simili a quelle del polipropilene, ma è piuttosto fragile e termicamente instabile a causa della formazione di larghe aree cristalline. Si può avere un significativo miglioramento delle proprietà ricorrendo a copolimeri, ottenibili selezionando i tipi di microrganismi (il PHA viene sintetizzato direttamente da numerosi microrganismi (batteri) o sorgenti di carbonio, per fermentazione del substrato di carbonio di sostanze naturali, come materiale di riserva sotto forma di granuli intercellulari).

Il PHB ha buone proprietà termiche (punto di fusione 180°C) e può essere processato come i classici termoplastici. Può essere utilizzato per applicazioni sia a basse che ad elevate temperature (i pezzi mantengono la loro forma senza deformarsi) da -30°C a +120°C. Le merci deperibili possono essere imballate in involucri prodotti con PHB e conservate mediante sterilizzazione con vapore. I manufatti in PHB possono essere sterilizzati in autoclave. Tuttavia, il PHB è abbastanza rigido e fragile, e questo ne limita le applicazioni. Il PHB ha tendenza allo scorrimento viscoso ed esibisce un ritiro pari all'1.3 %. Il copolimero PHBV

(poliidrossibutirratovalerato) ha cristallinità più bassa e proprietà meccaniche differenti (a seconda dell'applicazione) rispetto a quelle del PHB, restando comunque biodegradabile. Ha, inoltre, una più elevata viscosità del fuso (sempre rispetto al PHB) e proprietà desiderabili per il processo di estrusione-soffiaggio.

Il PHB è insolubile in acqua e abbastanza resistente alla degradazione idrolitica. Questo lo differenzia dalla maggior parte delle altre bio-plastiche attualmente disponibili, che sono molto sensibili all'umidità e solubili in acqua. Grazie all'elevata cristallinità (60 - 70%) il PHB ha un'eccellente resistenza ai solventi. La resistenza ai grassi ed agli oli è discreta, ha buona resistenza agli UV, ma bassa resistenza ad acidi e basi. La permeabilità all'ossigeno è molto bassa (2 volte più bassa del PET, 40 volte più bassa del PE), per cui è un materiale adatto per l'imballaggio dei prodotti sensibili all'ossigeno. Il PHB ha bassa permeabilità al vapore acqueo rispetto ad altri biopolimeri, ma superiore alla maggior parte delle poliolefine standard e dei poliesteri sintetici.

Il PHB è esente da tracce di catalizzatori ed è tossicologicamente sicuro. Il monomero ed il polimero sono componenti naturali e metaboliti delle cellule umane; grazie a questa caratteristica il PHB può essere usato per articoli che entrano in contatto con la pelle o con gli alimenti.

I PHA sono completamente biodegradabili sia in condizioni anaerobiche che aerobiche. Senza le condizioni del compostaggio rimangono "intatti" per anni.

Le applicazioni disponibili fino ad oggi sono:

- Prodotti per l'igiene: prodotti per l'igiene usa e getta (per esempio tamponi) in PHA forniscono alcuni benefici al consumatore sotto forma di convenienza, discrezione e igiene. Inoltre, è possibile eliminare tutti i passaggi legati all'eliminazione dei prodotti usati.
- Imballaggio: è possibile aggiungere uno strato di PHA ad una struttura o ad un film per alimenti freschi costituita da altri biopolimeri, ad esempio l'amido termoplastico. Lo strato di PHA fornisce una barriera all'umidità e al calore, e una superficie stampabile. Il PHA ha buona compatibilità con l'amido: lo strato, infatti, aderisce senza problemi. Le etichette e le chiusure per le bottiglie di detersivi sono attualmente fabbricate in PP ma potrebbero essere prodotte in PHA.

- Agricoltura: un possibile utilizzo è nei film per pacciamatura in una miscela PHA/amido, per andare a sostituire la miscela PE/amido, oppure per alcune applicazioni di nicchia (il 70% dovrebbe venir utilizzato per gli imballaggi, il restante 30% per agricoltura, prodotti vari o fibre).

I principali produttori (tra parentesi il nome commerciale dei prodotti) di PHA (sono stati trovati solo produttori di PHB e relativi copolimeri) sono: Telles (Mirel - PHB), Biomer (Biomer P - PHB), PHB Industries (Biocycle - PHB).

1.1.4.4 Polimeri cellulosici

I Polimeri cellulosici sono prodotti tramite modificazione chimica della cellulosa naturale. I principali tipi sono il cellophane, un tipo di cellulosa rigenerata usata per film, l'acetato di cellulosa (un derivato dell'estere adatto a stampaggio ed estrusione), e una cellulosa rigenerata per le fibre (comprese viscose/rayon e Lyocell). Le fibre del cotone ed il legno sono le materie prime utilizzate per la produzione di cellulosa su scala industriale.

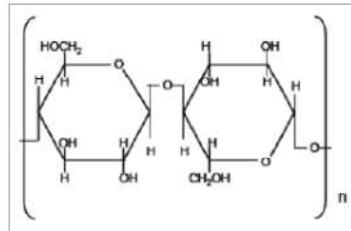


Figura 1.14 Struttura della cellulosa.

La cellulosa è un polisaccaride naturale, costituita da un gran numero di molecole di glucosio (da circa 300 a 3.000 unità) unite tra loro da un legame -1--->4 glicosidico. Le catene polimeriche, non ramificate, sono disposte parallelamente le une alle altre e si legano fra loro per mezzo di legami ad idrogeno molto forti, formando fibrille, cioè catene molto lunghe, difficili da dissolvere. Queste fibrille localmente sono molto ordinate, al punto da raggiungere una struttura cristallina (parte idrofoba). La cellulosa gioca un ruolo importante nella storia dei polimeri in quanto è stata usata per realizzare alcuni dei primi polimeri sintetici, come il nitrato di cellulosa, l'acetato di cellulosa ed il rayon.

La struttura è molto stabile a causa degli anelli a sei atomi di carbonio, dell'assenza di doppi legami e della presenza di un sistema di ponti ad idrogeno interpolimerici. I ponti ad idrogeno sono formati da un atomo di H di un gruppo alcolico parzialmente legato ad un secondo atomo di ossigeno appartenente ad un polimero di una fibra parallela. Queste proprietà rendono il polimero cellulosa più resistente agli attacchi chimici e termici e fanno sì che esso si sviluppi in maniera più lineare, rendendolo così oltre che resistente, anche filabile. Per questo motivo la cellulosa risulta essere la materia prima fondamentale per le fibre naturali. La cellulosa e l'amido sono due polimeri molto simili: infatti, entrambi sono sintetizzati dallo stesso monomero, il glucosio, ed hanno le stesse unità ripetitive di base. C'è solo una differenza; nell'amido, tutte le molecole di glucosio sono orientate nella stessa direzione, mentre nella cellulosa ogni unità di glucosio successiva è ruotata di 180 gradi attorno all'asse della catena principale del polimero rispetto all'unità monomerica che lo precede.

I polimeri cellulosici sono nati nella seconda metà del diciannovesimo secolo e oggi il loro mercato si è ristretto notevolmente; infatti, a seguito dell'introduzione dei film da polimeri sintetici negli anni '50 (grazie alla loro facile processabilità, elevata durata e buone proprietà meccaniche), i film da polimeri cellulosici hanno perso la loro importanza nel mercato. I polimeri cellulosici, con il loro prezzo relativamente elevato confrontato ai polimeri petrolchimici, sono stati relegati ad applicazioni di nicchia o a volumi relativamente bassi.

1.1.4.4.1 Lignina

La lignina è una molecola naturale complessa costituita da diverse unità di fenilpropano. Dopo i polisaccaridi rappresenta la struttura organica più presente nei vegetali. La presenza relativa della lignina, se da una parte si può ritenere circa costante all'interno di una stessa specie, è considerevolmente variabile tra le diverse specie. Per esempio il legno delle gimnosperme (conifere) ha un contenuto di lignina che può passare dal 27% al 37%, mentre il legno delle angiosperme, mostra mediamente un contenuto che varia dal 16% al 29%. La lignina svolge diverse funzioni fondamentali per la vita del vegetale: il principale compito svolto

è quello di ridurre la permeabilità all'acqua, intervenendo in tutti i processi di scambio di minerali, nutrienti e metabolici. Inoltre, se la cellulosa fornisce la vera e propria resistenza meccanica caratteristica del legno, la lignina opera da riempitivo e da collante tra le cellule vegetali, fornendo resistenza alla compressione e agli urti. La lignina può considerarsi la molecola più complessa per quel che riguarda la struttura della biomassa. Non è infatti possibile dare una composizione precisa, anche se esistono diversi tentativi di fornire un modello di struttura media.

Un esempio di plastica creata a partire dalla trasformazione della lignina è Arboform. Non è altro che legno liquido ottenuto dalla lignina estratta dalla polpa di legno. Per ottenerlo, tuttavia, non è necessario tagliare nemmeno un albero, dal momento che si tratta di un sottoprodotto della lavorazione della carta. In queste industrie il legno viene separato nei suoi 3 componenti principali: lignina, cellulosa ed emicellulosa. La lignina, che dà alla carta un colorito bruno, può essere usata per carte di bassa qualità ma più spesso è separata durante il processo chimico mediante cui si ottiene la polpa, ovvero la miscela di fibre originaria da cui si ottiene la carta vera e propria. Mescolando la lignina separata dalla polpa con cera e fibre, la Tecnar, un'azienda tedesca, ha perfezionato una tecnica per ottenere un materiale simile alla plastica. A pressioni elevate, questo composto si comporta come la plastica fusa, e lo si può quindi iniettare all'interno di stampi per dargli la forma desiderata.

1.1.4.5 Altri poliesteri da monomeri (ottenuti da fonte rinnovabile)

Oltre al PLA e ai PHA, altri poliesteri possono potenzialmente essere prodotti da monomeri ottenuti da risorse rinnovabili.

1.1.4.5.1 Poliesteri aromatici

1.1.4.5.1.1 Poliesteri bio-based a base di acido 2,5-furandicarbossilico FDCA

I primi studi sui poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico risalgono al 1975 con i lavori di Moore e Kelly [5]. Più recentemente sono stati realizzati

poliesteri a base di FDCA analoghi a quelli a base TFA: l'unica differenza è data dalla presenza dell'anello furanico nel primo caso, e dell'anello benzenico nel secondo. (Figure 1.15 e 1.16)

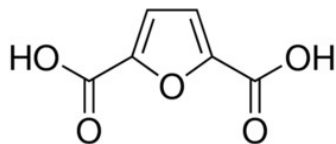


Figura 1.15 FDCA.

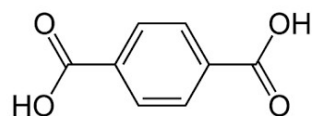


Figura 1.16 TFA.

Tale diacido è stato polimerizzato con glicoli di varia natura, come etandiolo [5, 6,7,8] 1,3-propandiolo [5] e 1,4-butandiolo [9,10, 11].

La peculiarità, nonché il fattore di forza di questi polimeri, è legato al fatto che essi possono essere ottenuti a partire da fonti rinnovabili. Per quanto riguarda l'etandiolo da fonte rinnovabile, esso è disponibile da alcuni anni sul mercato: un esempio è dato da Novepha [12], che oltre al glicole etilenico produce da fonte rinnovabile anche 2,3-butandiolo e propandiolo. A livello industriale, il primo impianto per la produzione di bio-butandiolo è entrato in funzione nel 2014 ad Adria, ad opera di Novamont [13].

Per quanto riguarda l'acido 2,5-furandicarbossilico *bio-based*, esso può essere ottenuto a partire da cellulosa o emicellulosa attraverso un procedimento multistadio che include bioconversione, deidratazione e ossidazione, che ha come intermedi un esoso e il 5-idrossimetifurfurale [14]; per ottenere quest'ultimo si può eventualmente anche deidratare direttamente il glucosio o il fruttosio [15].

1.1.4.5.1.1.1 Poli(etilene furanoato) PEF

Coca Cola ha deciso di sostituire tutto il PET da risorse fossili con bioplastiche o materiale riciclato entro il 2020, un obiettivo ambizioso considerando i volumi

produttivi espressi dalla multinazionale americana. Per supportare il programma *PlantBottle*, la società di Atlanta ha siglato un accordo con tre produttori di intermedi della chimica verde - Virent, Gevo e Avantium - con l'obiettivo di accelerare il trasferimento delle tecnologie da una scala di laboratorio a quella commerciale.

Avantium ha proposto di sostituire il PET con il PEF (polietilene furanoato). Si tratta di un poliestere aromatico ottenuto con tecnologia brevettata "YXY" facendo reagire per via catalitica un acido bicarbossilico furanico (acido 2,5-furandicarbossilico, FDCA) ricavato da carboidrati con bio-etilenglicole. I carboidrati possono essere estratti da una vasta gamma di biomasse come canna da zucchero, residui agricoli o cereali.

Secondo il CEO di Avantium, Tom van Aken, la piattaforma "YXY" è in grado di originare nuove materie plastiche biobased con "eccezionali" proprietà funzionali ad un costo competitivo. "Crediamo che il processo sia conveniente e possa ridurre in modo significativo l'impatto ambientale. - afferma - Abbiamo già soffiato bottiglie caratterizzate da elevate proprietà termiche e barriera, senza contare che il processo di produzione si integra perfettamente con le filiere esistenti". Avantium è convinta che il PEF sia una valida alternativa al PET prodotto con materie prime fossili, potendo vantare un doppio vantaggio ambientale: essere prodotto interamente da rinnovabili e, al tempo stesso, riciclabile al 100%, aspetti non sempre coincidenti nel settore delle bioplastiche.

Coca Cola è solo una delle aziende interessate alla nuova bioplastica. Avantium è in trattativa con altri potenziali partner per fornire, in prospettiva, PEF gradi bottiglia, fibra e film. La società prevede anche di concedere in futuro la licenza della piattaforma "YXY" per consentire una maggiore diffusione del polimero a livello globale. Tra l'altro, questa piattaforma tecnologica sembra avere interessanti potenzialità anche in altri ambiti, come la sintesi di bio-poliammidi. Un progetto di ricerca in questa direzione è stato annunciato in collaborazione con Solvay, e altri sviluppi sarebbero in corso per ottenere intermedi destinati a poliuretani, plastificanti e resine termoindurenti (Figura 1.17).

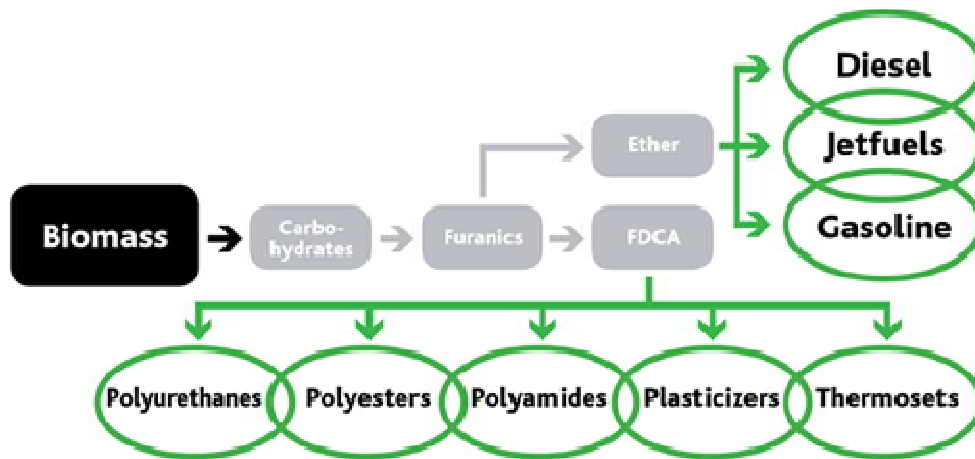


Figura 1.17 Strategie per l'utilizzo della biomassa.

Il PEF si ottiene a partire da EG e FDCA o dimetil furandicarbossilato (DMF); anche in questo caso si preferisce partire dall'estere, piuttosto che dall'acido, in quanto può essere ottenuto con un grado di purezza superiore, e permette perciò di ottenere un polimero finale dal peso molecolare più elevato. Il PEF viene ottenuto tramite una reazione analoga a quella utilizzata per la sintesi del PET, ovvero una policondensazione a due stadi [7, 8, 16, 17]:

- prima fase di esterificazione (o transesterificazione), a partire da EG e FDCA (o DMF), condotta ad una temperatura compresa tra i 160°C e i 220°C, in presenza di un catalizzatore (ad esempio SbO_2 , SnCl_2 , $\text{Ti}(\text{OBut})_4$ o $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) ed in atmosfera inerte (azoto o argon). La durata complessiva del primo stadio è compresa tra le 4 e le 24 ore;
- seconda fase di policondensazione: il materiale viene mantenuto ad una temperatura compresa tra i 180 e i 250°C, in presenza di vuoto, e per un tempo compreso tra le 2 e le 8 ore.

Al fine di ottenere pesi molecolari particolarmente elevati, anche superiori agli 80000Da, è possibile, al termine della sintesi, procedere con un'ulteriore policondensazione (*solid state policondensation*), condotta allo stato solido, alla temperatura di 195°C e in presenza di vuoto (0,01 Mbar); tale procedura può durare fino alle 24-48 ore.

Dal momento che le proprietà del polimero finale variano molto in funzione del peso molecolare M_n , quando esso supera i 60000 Da [16], il PEF risulta

comparabile con il PET commerciale, in termini sia di proprietà meccaniche (il modulo elastico per il PEF è pari a 2,45 GPa contro i 2GPa del PET commerciale, mentre il carico di rottura è pari a 35MPa per il PEF e 45 MPa per il PET) che di proprietà termiche, come si può osservare dai dati riportati in Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Proprietà termiche del PEF e del PET a confronto.

Polimero	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{degrad} (°C)
PEF	87	215	438
PET	80	245	456

Anche le proprietà barriera sono state analizzate mettendole a confronto con quelle del PET [18]. Come è possibile notare dai dati riportati in Tabella 1.2, i valori di permeabilità del PEF risultano ancora migliori rispetto al PET, rendendolo un ottimo candidato per la produzione di bottiglie di plastica da fonte rinnovabile adatte a sostituire quelle in PET.

Tabella 1.2 Confronto fra le permeabilità di PET e PEF (cc*ml/(100inch²*day)) alla CO₂ e all'O₂, misurati a 23°C e 50% di umidità relativa.

Gas	Method	PEF	PET
CO ₂	MOCON Permatran	4.449	10.154
O ₂	MOCON Oxtran	0.095	0.891

1.1.4.5.1.1.2 Poli(propilene furanoato) PPF

Il poli(propilene furanoato) è stato sintetizzato con una procedura analoga a quella utilizzata per ottenere il PEF [16], utilizzando l'1,3-propandiolo al posto dell'etandiolo; in questo caso non è stato necessario ricorrere alla *solid state policondensation* per alzare ulteriormente il peso molecolare. Il polimero ottenuto è stato confrontato con un PPT dal peso molecolare medio numerale analogo: dai dati termici riportati in Tabella 1.3 si evince come le temperature di transizione vetrosa siano confrontabili tra loro, mentre per quanto riguarda la temperatura di fusione, il PPF presenta una T_m, di circa 50°C inferiore rispetto a quella del PPT.

Tabella 1.3 Proprietà termiche di PPF e PPT.

Polimero	T _g (°C)	T _m (°C)
PPF	40	171
PPT	48	220

1.1.4.5.1.1.3 Poli(butilene furanoato) PBF

Le metodologie per la sintesi del PBF ricalcano quelle relative agli altri poliesteri a base di FDCA; in questo caso i monomeri di partenza sono l'acido 2,5-furandicarbossilico e l'1,4-butandiolo. Per evitare un eccessivo incurimento del polimero finale, dovuto ad eventuali impurezze presenti nel monomero o alla parziale degradazione del materiale durante la sintesi, si può partire dall'estere corrispondente (DMFD), purificato mediante ricristallizzazione [16, 10, 19].

Utilizzando come metodologia di sintesi una policondensazione diretta sono stati ottenuti pesi molecolari di circa 46000 Da, anche se difficilmente si riescono ad ottenere M_n superiori a 30000Da [10, 11]; per questo motivo sono state sperimentate anche nuove condizioni di reazione [5, 10, 11, 14, 19, 20, 21], riportate in Tabella 1.4, insieme ai catalizzatori usati e ai pesi molecolari medi numerali ottenuti.

Un'ulteriore criticità è data dalla fase iniziale di applicazione del vuoto: da letteratura [19] emerge come una riduzione troppo repentina della pressione (5 Pa) faciliti la volatilizzazione degli oligomeri leggeri, favorendo quindi la formazione di catene polimeriche con alti pesi molecolari. Per questo motivo il vuoto deve essere applicato lentamente, passando da pressione atmosferica a 5Pa in almeno 30 minuti [11].

Tabella 1.4 Metodi per la sintesi del PBF a confronto.

Monomeri	Acido/ glicole	Cat.	I fase	II fase	Purif.	M _n
BG,FDCA	1:5	Ti(n-ButO) ₄	-6 h a 160°C flusso azoto	-2 h a 200°C sotto vuoto -successiva distillazione azeotropica con 1,2 dicloro benzene per eliminare BG	SI	26300
BG,FDCA	1:3	Ti(OiPr) ₄	-2 h a 150°C -12 h a 175°C -4 h a 200 °C flusso azoto	-8 h a 200°C sotto vuoto (0,1 mm Hg)	NO	23200
BG, DMFD	1:2,2	Ti(n-ButO) ₄	-2 h a 160°C -2 h a 170°C -2 h a 180°C flusso argon	-1 h a 220 °C -2 h a 235°C -2 h a 250°C sotto vuoto (5Pa)	SI	24000

Confrontando le proprietà termiche e meccaniche del PBF e PBT con pesi molecolari e percentuale di cristallinità comparabili [10], risulta evidente come i due materiali abbiano caratteristiche analoghe. Per quanto riguarda le proprietà termiche (Tabella 1.5) i due materiali sono caratterizzati da temperature di transizione vetrosa e di degradazione termica molto simili, mentre quella di fusione del PBF risulta 50°C più bassa rispetto a quella del PBT.

Tabella 1.5 Proprietà termiche di PBF e PBT.

Polimero	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{degrad} (°C)
PBF	39	172	428
PBT	40	224	442

Come è possibile notare dai dati riportati in Tabella 1.6, anche sulle proprietà meccaniche la sostituzione dell'anello tereftalico con quello furanico non sembra sortire particolari effetti: sia il modulo elastico che il carico e l'allungamento a rottura sono molto simili tra loro.

Tabella 1.6 Proprietà meccaniche di PBF e PBT.

Polimero	Modulo elastico E (MPa)	Carico a rottura σ (MPa)	Allungamento a rottura ε (%)
PBF	1091±45	36±2	284±93
PBT	950±104	38±3	271±71

Per quanto riguarda le proprietà barriera, da studi condotti dal gruppo di ricerca presso cui è stata elaborata la presente Tesi, è emerso come il PBF risulti particolarmente performante, con valori di permeabilità alla CO₂ e all'ossigeno migliori rispetto a tutti i materiali tradizionalmente impiegati per il *packaging* (Nylon6 e al PET inclusi), come si può vedere dal grafico riportato in Figura 1.18 [22].

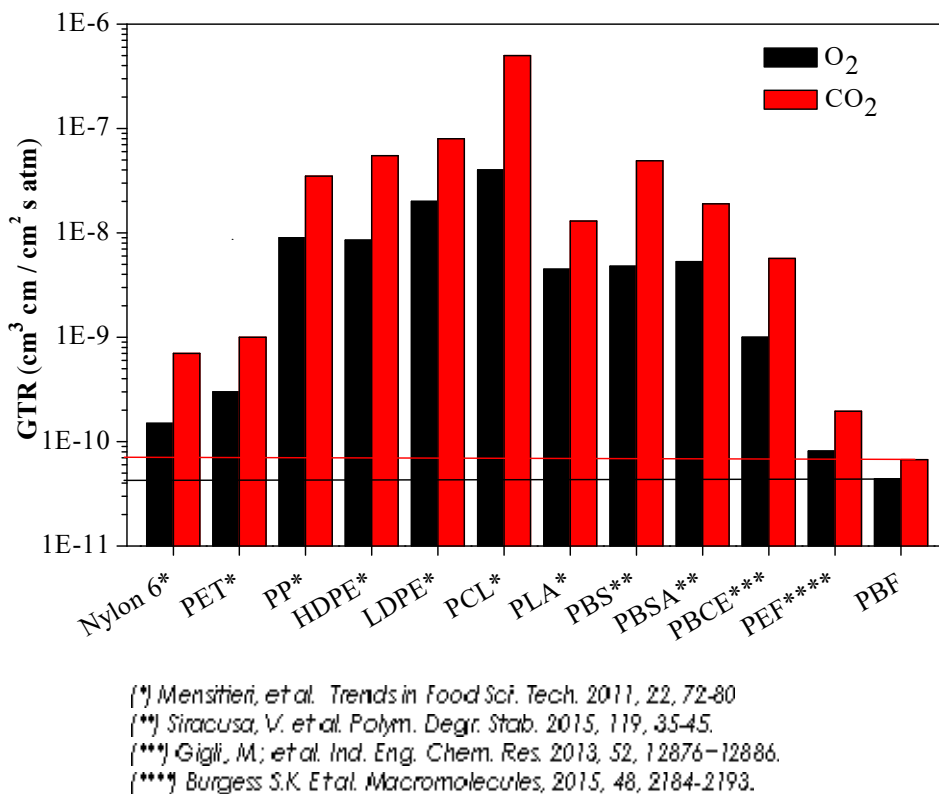


Figura 1.18 Dati di permeabilità alla CO₂ e all'ossigeno del PBF e di altri materiali per il *packaging*.

1.1.4.5.2 Poliesteri alifatici

I poliesteri alifatici costituiscono una importante famiglia di polimeri la cui struttura è riportata in Figura 1.19.

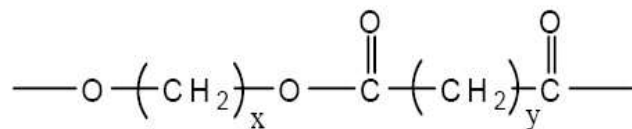


Figura 1.19 Esempio di poliestere alifatico.

Essi vennero studiati per la prima volta dal chimico americano Fallace Hume Carothers nel 1928, anche se i primi prodotti ottenuti risultarono, al fine di applicazioni industriali, caratterizzati da pesi molecolari troppo bassi (nell'ordine dei 3000-4000uma) e proprietà non ottimali (basso punto di fusione, rammollimento in presenza di acqua e solubilità in solventi organici). L'interesse verso i poliesteri, sia alifatici che aromatici, crebbe di nuovo nel 1941, quando il chimico inglese John Rex Whinfield, ottenne il brevetto per la sintesi del PET.

Da quel momento tali materiali ottennero sempre più visibilità a livello industriale, ed oggi trovano impiego per la realizzazione di manufatti di pregio, di vernici e di materie plastiche in generale.

Alla luce delle crescenti problematiche a livello ambientale, oggi la ricerca si sta orientando verso lo studio di poliesteri alifatici dagli elevati pesi molecolari e performanti in termini di proprietà meccaniche, ma che nello stesso tempo siano biodegradabili in tempi brevi mediante l'azione di batteri (i quali sono in grado di attaccare i legami esterei particolarmente idrofilici). Un esempio pratico è rappresentato dal Bionolle, prodotto dalla ditta giapponese Showa Denko, che viene impiegato per la produzione di bottiglie, pellicole, posate e schiume espanse biodegradabili. Altro fattore di non poca importanza, è dato dal fatto che diversi monomeri di partenza, tra cui l'acido adipico, l'acido succinico, l'1,4-butandiolo e l'1,3-butandiolo, possono essere ottenuti da fonti rinnovabili: ad esempio l'acido adipico, di cui si tratterà più ampiamente in seguito, può essere ottenuto dalla fermentazione di olii vegetali, mentre l'1,4-butandiolo viene ottenuto tramite fermentazione di zuccheri [23].

I poliesteri alifatici vengono sintetizzati principalmente mediante due modalità: policondensazione di acidi e alcoli polifunzionali, oppure *ring-opening polymerization* (ROP) di diesteri ciclici, lattoni e acetali chetonici ciclici con successiva policondensazione. La prima tecnica, più semplice, prevede tempi di reazione piuttosto lunghi e consente di ottenere pesi molecolari non troppo elevati, mentre la seconda permette di ovviare a questo inconveniente, limitando nello stesso tempo reazioni secondarie.

1.1.4.5.2.1 Poli(butilene succinato) PBS

Il poli(butilene succinato), la cui formula chimica è riportata in Figura 1.20, è un poliesteri alifatico di sintesi biodegradabile, le cui proprietà sono molto simili a quelle del LDPE e PP.

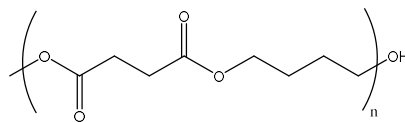


Figura 1.20 Struttura chimica del PBS.

Si ottiene per policondensazione in massa a due stadi, partendo da acido succinico e 1,4-butandiolo, o per polimerizzazione ad apertura di anello, o ancora per polimerizzazione enzima catalizzata e, considerati i reagenti di partenza, rappresenta un esempio di polimero ottenibile sia da fonte fossile che da fonte rinnovabile.

Il PBS ad elevato peso molecolare è stato prodotto la prima volta nel 1990. La Showa Denko lo ha commercializzato nel 1993 con il nome commerciale Bionolle e dal 2015 è iniziata la produzione del bioPBS, anche da parte della Mitsubishi Chemical Corp., che ha ottenuto per il suo prodotto l'approvazione FDA.

Il PBS ottenuto attraverso la fermentazione batterica presenta notevoli proprietà meccaniche, termomeccaniche e di permeabilità. Consapevoli della grande potenzialità del materiale, nel gennaio 2012, 18 aziende europee hanno aderito al progetto SUCCIPACK (*“Development of active, intelligent and sustainable food PACKaging using PolybutyleneSUCCInate”*), finanziato dall'UE, per creare materiali innovativi destinati all'imballaggio degli alimenti, ed eliminare progressivamente le confezioni a base di carburanti fossili a favore di soluzioni a base biologica. Gli obiettivi principali sono stati raggiunti: possibilità di creare confezioni mediante acido succinico al 100 %, biodegradabili e riciclabili, con un impatto in termini di sicurezza alimentare minimo

rispetto alla plastica tradizionale. Il PBS biologico si può produrre facilmente a partire da materiale cellulosico e fonti rinnovabili di biomassa vegetale (piante, scarti da potatura e rifiuti vegetali) e si prevede che in futuro la capacità produttiva aumenterà. Le confezioni a base di PSB sono state testate su prodotti alimentari, come il formaggio, le verdure pronte, la carne e il pesce. I benefici previsti in termini di deperibilità sono quantomeno comparabili alle confezioni attuali, e a volte hanno prestazioni migliori. Un ulteriore vantaggio è rappresentato dalla possibilità di utilizzarlo per produrre pellicole, vassoi e sacchetti con le stesse tecnologie che si usano attualmente per i materiali di imballaggio tradizionali – iniezione, formatura, estrusione film soffiato e termoformatura – senza necessità di cambiare il processo produttivo.

Tra le principali applicazioni del PBS figurano inoltre film per pacciamatura, film per imballaggio, sacchetti e borse, prodotti usa e getta per l'igiene. Il PBS è miscelato generalmente con altri materiali, quali l'amido termoplastico o i copolimeri dell'adipato (PBSA) per renderne l'uso più economico.

Il PBS è un materiale termoplastico cristallino bianco con densità (come il PLA) di $1,25\text{g/cm}^3$, punto di fusione (115°C) inferiore sia a quello del PLA che a quello del PHBV, e una temperatura di transizione vetrosa molto bassa, al di sotto di temperatura ambiente, pari a -34°C . Come per gli altri poliesteri alifatici, ha una buona stabilità fino a circa 250°C (tuttavia più bassa rispetto ai poliesteri aromatici).

1.2 Compostaggio

Ad oggi, sia il mondo accademico che l'industria, stanno investendo imponenti risorse nella ricerca di polimeri che al termine del loro ciclo di vita, se inseriti in opportuni ambienti, possano andare incontro a degradazione. Nell'arco di una ventina d'anni (i primi circuiti di raccolta di rifiuti organici risalgono al 1993), si è assistito ad un massiccio sviluppo ed alla diffusione dei primi impianti di compostaggio: come riportato in Figura 1.21, il numero di impianti per il compostaggio industriale nel 2013 ammontava a 240, cifra destinata a crescere ulteriormente nei prossimi anni.

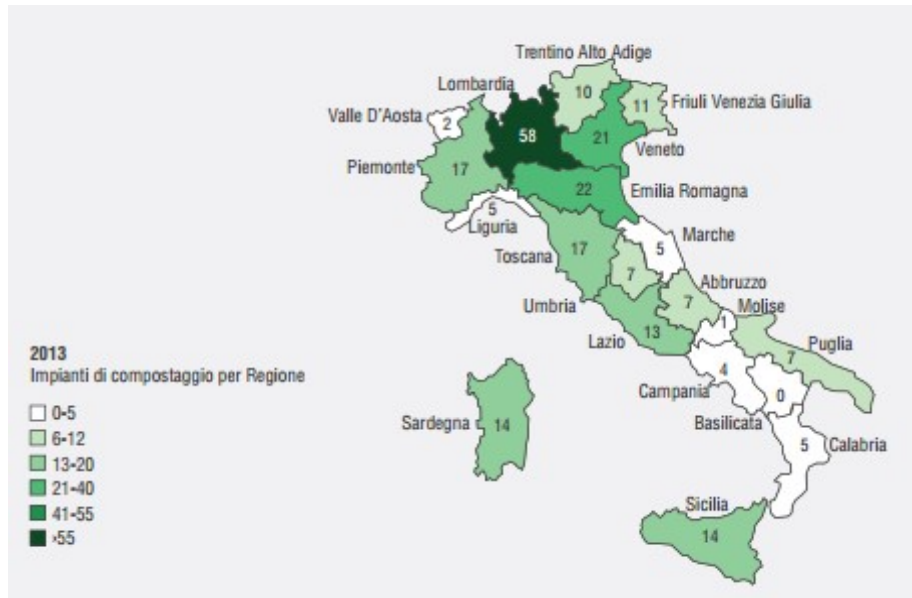


Figura 1.21 Mappa nazionale degli impianti di compostaggio.

Non di secondaria importanza sono gli impianti di digestione anaerobica, che consentono di produrre e recuperare gas combustibili, principalmente metano, insieme a compost da utilizzare per diverse applicazioni. La differenza tra un impianto di digestione anaerobica ed uno di compostaggio è data dalle condizioni di processo, nello specifico dalla percentuale di ossigeno nella matrice da trattare. Al 2013 il numero di impianti di digestione anaerobica ammontava a 43 (Figura 1.22); anche in questo caso, tali cifre sono previste in ulteriore aumento.

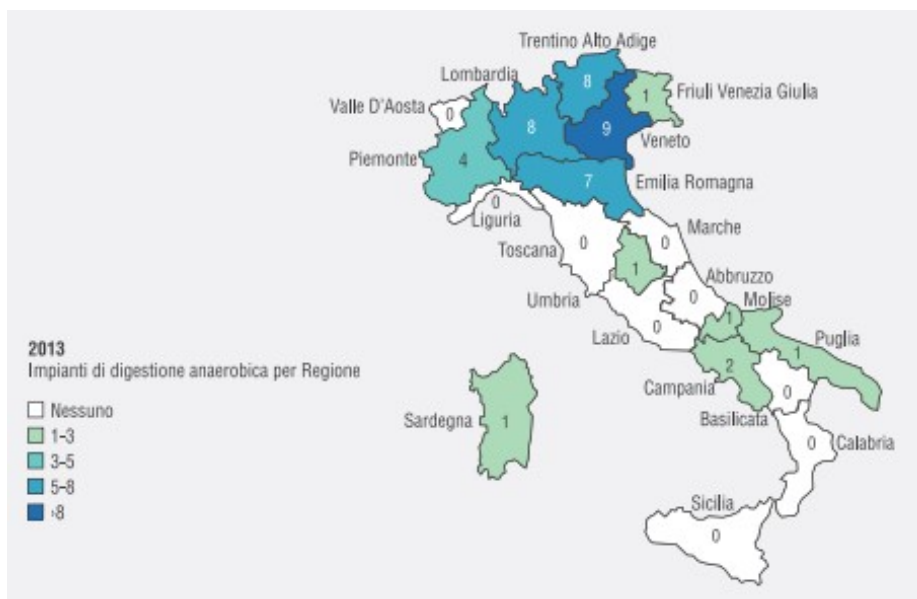


Figura 1.22 Mappa nazionale degli impianti di digestione anaerobica.

Si definisce compost il materiale risultante da un processo di decomposizione e umificazione di materie organiche miste (come residui di potatura e delle lavorazioni agricole, scarti degli allevamenti, liquami, scarti di cucina) da parte della flora microbica naturalmente presente nell'ambiente, in condizioni di equilibrio tra ossigeno ed alcuni elementi chimici (N_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , MgO) presenti nella materia in questione. Il compost risulta dunque costituito da una miscela di materia organica ricca in sostanze umiche (umina, acido umico e acido fulvico), che può trovare applicazione come fertilizzante (in quanto è in grado di liberare nel terreno, in maniera lenta ma costante, sostanze nutritive come azoto, fosforo e sali minerali), come attivatore biologico, come materiale per bonifiche agrarie e per la copertura delle discariche.

Tra i residui organici compostabili figurano:

- rifiuti provenienti da lavorazioni agricole e botaniche (come paglia, rami, foglie secche, residui di lavorazioni di viti e agrumi);
- residui di origine animale;
- la Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani, detta anche FORSU, che comprende tutto quello che viene correttamente smaltito nel "cestino dell'organico", compresi fondi di caffè, filtri di the, gusci di uova e di noci;
- fanghi di depurazione urbani e dell'industria agroalimentare;
- carta (non stampata né patinata) e cartone;
- parti di tessuti 100% naturali, quali lana e cotone.

Affinché possa al pieno svolgere le proprie funzioni, il compost deve essere di alta qualità, ovvero il processo di compostaggio deve essere eseguito correttamente; per compostaggio si intende il processo attraverso cui è possibile velocizzare, controllare e migliorare il naturale processo a cui è naturalmente sottoposta la materia organica in natura, grazie all'azione di batteri, funghi, alghe e protozoi.

Al fine di garantire condizioni ottimali per i microrganismi coinvolti nel processo, è necessario rispettare sei parametri:

- equilibrato rapporto dei nutrienti, costituiti da materie carboniose, secche, unitamente a materie azotate, umide. Un esempio di fonte di carbonio è data dai residui verdi e lignocellulosici, mentre possibili fonti di azoto sono i fanghi di depurazione, i residui animali e i FORSU;

- umidità adeguata, proveniente dalle materie azotate e dall'acqua, sia piovana, sia quella fornita durante il processo. Infatti, se l'ambiente dovesse risultare troppo secco o troppo umido, il processo subirebbe un notevole rallentamento (la percentuale di umidità relativa ottimale è tra il 50 e il 55%, compatibile con condizioni di aerobiosi);
- porosità del substrato, che deve consentire un adeguato ricircolo dell'aria;
- presenza di aria, garantita dalle porosità e dalle intercapedini dovute alla presenza di sostanze carboniose strutturanti come il legno, e necessaria ai microorganismi per il processo di ossidazione e metabolizzazione della materia organica (la percentuale di ossigeno della matrice deve essere del 10-12%) [24];
- temperatura adeguata, che permette lo sviluppo di determinati microorganismi, oltre a consentire l'eliminazione di altri microbi nocivi per l'uomo;
- pH variabile, a seconda della fase in cui si trova il processo: si passa da valori iniziali di circa 9 a seguito del processo di ossidazione, per poi arrivare a valori di 7-7,5 al termine della fase di maturazione.

Per la normativa di riferimento sul compostaggio ci si attiene alla Direttiva 2006/12/CE, che stabilisce il quadro normativo di riferimento per il trattamento dei rifiuti nell'ambito della Comunità Europea. Questa è stata in seguito sostituita dalla Direttiva 2008/98/CE, la quale introduce un approccio più ampio, che consideri l'intero ciclo di vita dei materiali, non solo la loro trasformazione in rifiuti.

Inoltre, nel 2015 la Commissione Europea ha adottato il “Pacchetto sull'Economia Circolare”, un programma di misure finalizzate ad una crescita sostenibile nell'Unione Europea. Tale strategia ha lo scopo di ridurre ed ottimizzare il consumo di risorse, massimizzare la permanenza dei beni all'interno del ciclo economico (tramite riutilizzo e recupero), riducendo nello stesso tempo la produzione di rifiuti da smaltire. In questo scenario, il recupero di rifiuti organici mediante compostaggio, può essere sicuramente considerato un esempio di Economia Circolare (Figura 1.23) [25].



Figura 1.23 Scenario di “Economia Circolare” per la filiera di recupero della frazione organica.

A livello nazionale la legislazione sul settore del compostaggio fa riferimento al D.lgs.152/06 e al D.Lgs 4/08.

1.2.1 Il processo di compostaggio

Il processo di compostaggio può essere suddiviso in cinque fasi distinte [24, 26, 27]:

- fase preliminare;
- fase iniziale (mesofila);
- fase termofila;
- fase di maturazione;
- fase di raffinazione.

Fase preliminare

Il materiale in arrivo al centro di compostaggio viene selezionato e separato, in funzione della sua provenienza, al fine di eliminare tutto ciò che risulta estraneo al processo di biodegradazione, come il vetro e il metallo (che possono risultare uniti alle restanti matrici organiche); questa evenienza si verifica soprattutto quando i rifiuti urbani non sono oggetto di raccolta differenziata.

Al termine della selezione, il materiale organico di varia natura e con diverse consistenze e dimensioni, viene tritato e miscelato per garantire l'adeguata omogeneità alla matrice da trattare. La pezzatura ottimale è di 1-7 cm di diametro [28].

Fase iniziale o mesofila

Durante la fase mesofila, in un lasso di tempo variabile (da pochi giorni fino a due settimane), ha inizio la decomposizione della sostanza organica da parte dei batteri eterotrofi aerobi, e la trasformazione delle sostanze organiche più semplici in acqua, calore e anidride carbonica. Tutto ciò avviene contemporaneamente ad un progressivo sviluppo di calore, che porta alla scomparsa di gran parte dei batteri, ad eccezione di quelli più resistenti.

Fase termofila

Durante questa fase, che può durare anche diversi mesi, si sviluppano i batteri termofili, in grado di sopravvivere a temperature anche di 70-90°C [26]. La permanenza ad alte temperature (per legge 60°C per almeno cinque giorni, al fine di eliminare la maggior parte degli agenti patogeni per l'uomo [24]) permette di "igienizzare" la matrice. Macroscopicamente, è possibile osservare nubi di vapore che si sprigionano dai cumuli, e che indicano la progressiva eliminazione dell'acqua; la mancanza di acqua porta all'eliminazione anche dei batteri termofili, e di conseguenza al termine della fase termofila.

Fase di maturazione

Durante la fase di maturazione la temperatura si riduce fino a raggiungere quasi quella ambiente, e la microfauna (vermi, larve, millepiedi) contribuisce allo sminuzzamento, rivoltamento e areazione della matrice; tale microfauna, insieme

ai funghi che si sviluppano, è responsabile della trasformazione e della degradazione dei composti organici più resistenti, come la lignina, la cellulosa e l'emicellulosa.

In questa fase e in quella precedente sono frequenti i rimescolamenti e rivoltamenti meccanici del materiale, che ne garantiscono l'aerazione e l'omogeneità.

Fase di raffinazione

Il compost prodotto può essere già utilizzato, oppure può essere setacciato al fine di eliminare eventuale materiale estraneo e legno non decomposto, quindi avviato al sito di utilizzo.

1.2.2 Compostabilità e biodegradabilità

Ad oggi, alla luce delle enormi moli di materiale plastico presenti a livello globale, e dei relativi problemi di smaltimento, sia il mondo accademico che l'industria stanno investendo imponenti risorse alla ricerca di polimeri che al termine del loro ciclo di vita, se inseriti in opportuni ambienti, possano andare incontro a degradazione.

Un polimero risulta biodegradabile se i legami chimici che uniscono le sue catene possono essere attaccati (e rotti) dall'acqua o da enzimi prodotti da diversi microorganismi, quali funghi, batteri e alghe.

La definizione di biodegradabilità risulta però piuttosto generica, e non indica di per sé che il materiale in questione si disintegri macroscopicamente (servono infatti precise condizioni ambientali) o in quanto tempo tale processo avvenga.

Viceversa, il termine compostabile viene esaurientemente definito all'interno della norma ASTM D6400, la quale afferma che un materiale è compostabile, e di conseguenza riciclabile attraverso il compostaggio dei rifiuti organici, se viene degradato mediante processi biologici producendo CO₂, acqua, composti inorganici e biomassa, ad una velocità compatibile con i comuni processi di compostaggio e senza lasciare residui tossici o tracce visibili [29].

Per quanto riguarda invece gli imballaggi, che costituiscono, come già detto, una fetta importante della totalità di rifiuti prodotti, esiste una normativa europea ancora più restrittiva, la UNI EN 13432, che stabilisce quattro requisiti fondamentali che devono essere soddisfatti contemporaneamente [30, 31]:

1. biodegradabilità: il materiale deve essere convertibile in acqua, anidride carbonica e biomassa mediante l'azione di microorganismi. In particolare deve essere raggiunto un livello di biodegradazione almeno del 90% nell'arco di sei mesi;
2. disintegrabilità: il materiale deve frammentarsi senza lasciare tracce visibili nel compost finale (da verificare con prove, in impianti pilota, della durata di tre mesi);
3. assenza di effetti negativi sul processo di compostaggio: il materiale non deve infatti causare problemi operativi (requisito da verificare in impianti pilota);
4. assenza di effetti negativi sul compost: il materiale non deve intaccare la qualità finale del compost, in termini di umidità, peso, contenuto di sali, pH, concentrazioni di N₂, NH₃, P, Mg e K, livello di metalli pesanti, e di assenza di effetti eco-tossicologici sul processo di crescita delle piante.

Per motivi pratici e di tempo, non c'è stata la possibilità di realizzare il compostaggio attenendosi strettamente alle regole di cui sopra.

Per le prove di decomposizione si farà riferimento all'azienda "Nuova Geovis S.p.A." di Sant'Agata Bolognese (BO) – Gruppo HERA, specializzata nella realizzazione di compost industriale, la quale ha gentilmente fornito alcuni chilogrammi di compost.

1.3 Copolimeri

1.3.1 Tipologie di copolimeri

Con il termine copolimero, si intende un polimero dato dalla sequenza di due o più unità monomeriche di diverso tipo. L'introduzione di una diversa unità monomerica, la sua disposizione e la sua relativa concentrazione rispetto alle altre

unità, oltre che la sua influenza nel processo di sintesi, sono parametri che permettono di modificare notevolmente e modulare le proprietà del materiale finale.

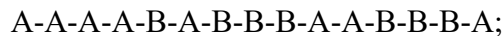
I copolimeri possono essere suddivisi in quattro diverse categorie:

- copolimeri alternati, in cui i monomeri si alternano secondo la sequenza

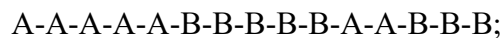


dove A e B sono i due diversi monomeri;

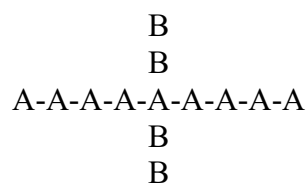
- copolimeri statistici, in cui i monomeri si dispongono casualmente lungo la catena macromolecolare:



- copolimeri a blocchi, in cui i monomeri assumono una disposizione regolarmente alternata:



- copolimeri innestati, in cui su una catena principale di un omopolimero vengono inserite delle catene laterali di un secondo omopolimero:



In tutti questi casi un ruolo decisivo è tenuto dal centro attivo di polimerizzazione e dalle condizioni operative impiegate, quali ad esempio la temperatura, la polarità del solvente ed il tipo di comonomero. La descrizione completa della struttura di un copolimero richiede la determinazione di diversi parametri e la possibilità di poterli calcolare (teoria della copolimerizzazione) sulla base di modelli cinetici o statistici che consentono di descrivere i processi di concatenamento delle unità monomeriche e la loro distribuzione nelle catene.

Occorre quindi conoscere necessariamente:

- la composizione, ovvero il quantitativo relativo dei monomeri A e B, e la relativa distribuzione delle loro composizioni;
- la tipologia delle unità ripetitive derivanti da A e B nella catena, rispetto alle caratteristiche intrinseche del monomero (testa-coda o viceversa, possibili strutture isometriche nei monomeri polifunzionali, eventuali riarrangiamenti);
- l'ordine di inserimento di A rispetto a B, che comporta la formazione di sequenze monomeriche di diversa lunghezza, di cui è necessario conoscere anche la distribuzione;
- la dimensione delle catene (pesi molecolari) e la loro distribuzione;
- la misura diretta delle costanti di velocità di propagazione e di terminazione da cui sono derivabili le grandezze di cui al punto precedente;
- La presenza di eventuali ramificazioni, ciclizzazioni o reticolazioni, frutto di processi non controllati.

1.3.2 Copolimeri statistici

I copolimeri statistici sono ottenuti principalmente tramite meccanismi di poliaddizione radicalica, ionica o di coordinazione.

Un problema centrale della teoria di copolimerizzazione, trattato a partire dagli anni '40, consiste nel prevedere la composizione del copolimero, a partire dalla composizione iniziale dei comonomeri nel mezzo di reazione.

Poiché la reattività dei due monomeri varia continuamente durante il processo di sintesi, ne risulta che la composizione del copolimero è “istantanea”, e definibile come l'esito di conversioni infinitesime di monomeri. A differenza degli omopolimeri, la possibile presenza di più fasi amorfe e cristalline determina l'individuazione di altrettanti processi, quindi molteplici temperature di transizione vetrosa e di fusione.

La transizione vetrosa dei copolimeri statistici, nella maggioranza dei casi, varia in maniera monotona con la composizione. Inoltre, quando una o entrambe le unità monomeriche possono cristallizzare, essi esibiscono un comportamento di cristallizzazione particolarmente complesso, e la transizione vetrosa che

caratterizza la fase amorfa si manifesta ad una temperatura T_g intermedia rispetto a quelle caratteristiche dei due omopolimeri, T_{gA} e T_{gB} .

Sono state proposte diverse equazioni che descrivono l'andamento di T_g al variare della composizione polimerica, tra cui l'equazione di Fox:

$$1/T_g = w_A/T_{gA} + w_B/T_{gB}$$

dove w_A e w_B sono le frazioni in peso rispettivamente dei monomeri A e B.

In alternativa si può utilizzare l'equazione di Gordon-Taylor:

$$T_g = (T_{gA} * w_A + k * T_{gB} * w_B) / (w_A + k * w_B)$$

che rispetto all'equazione di Fox contiene anche il parametro K, un fattore di correzione sperimentale, legato al coefficiente di espansione del componente B in corrispondenza della T_g .

Più recentemente è stata proposta l'equazione di Couchman per miscele polimeriche, utilizzata anche nel caso di copolimeri statistici che presentano regolari andamenti della T_g :

$$\ln T_g = \frac{\ln T_{gA} + (k * w_B / w_A) * \ln T_{gB}}{1 + (k * w_B / w_A)}$$

dove k indica il rapporto tra gli incrementi di calore specifico alla T_g degli omopolimeri.

Sia l'equazione di Fox che quella di Couchman prevedono un andamento monotono crescente di T_g in funzione della composizione, ma non sempre sembrano validare in maniera soddisfacente l'andamento sperimentale. Alcuni copolimeri, infatti, mostrano un massimo o un minimo di T_g a composizioni intermedie; se si assume che la sequenza delle unità monomeriche influenzi la T_g del copolimero, ossia che siano le diadi AA, BB, AB (o BA) a determinare il valore della temperatura di transizione vetrosa, si può modificare l'equazione di Fox nel seguente modo:

$$1/T_g = w_{AA}/T_{gAA} + w_{BB}/T_{gBB} + w_{AB}/T_{gAB}$$

dove T_{gAB} è la T_g del copolimero ad unità A e B alternate, T_{gAA} e T_{gBB} sono le T_g degli omopolimeri e w_A , w_{AB} e w_{BB} sono le frazioni in peso delle diverse diadi. Utilizzando T_{gAB} come parametro “aggiustabile”, l’equazione sopra riportata descrive abbastanza bene l’andamento sperimentale delle transizioni vetrose al variare della composizione.

Johnston ha proposto equazioni analoghe, estendibili anche al caso in cui anziché le diadi si considerino le triadi: utilizzando il valore sperimentale di T_{gAB} per il copolimero alternato, è stato ottenuto un buon accordo tra i risultati sperimentali e le previsioni. Anche Couchman ha modificato la sua equazione considerando il copolimero statistico come una miscela a tre componenti, ottenendo anche in questo caso un buon accordo tra l’equazione modificata e i dati sperimentali.

Per ciò che concerne la fase cristallina dei copolimeri, occorre precisare che se nella catena di un omopolimero (A) cristallizzabile vengono introdotte unità chimicamente o strutturalmente diverse (B) è prevedibile che la capacità di cristallizzazione del polimero A venga modificata. In generale, le unità B possono:

1. venire completamente escluse dal reticolo cristallino: in questo caso entrambe le fasi cristalline risultano pure;
2. entrare nel reticolo cristallino in condizioni di equilibrio;
3. entrare nel reticolo cristallino sotto forma di difetto, ossia in condizioni di non-equilibrio.

Dalla trattazione di Flory relativa alla fusione all’equilibrio, per i copolimeri statistici la temperatura di fusione T_m è data da:

$$1/T_m - 1/T_m^{\circ} = -(R/\Delta H_u) * \ln X_A$$

dove T_m° è la temperatura di fusione di equilibrio dell’omopolimero cristallizzabile (A), ΔH_u è l’entalpia di fusione per unità ripetitiva di A nel cristallo perfetto, e X_A è la frazione molare di A nel copolimero.

L’equazione sopra riportata prevede che la temperatura di fusione del copolimero a distribuzione statistica dipenda dalla composizione, ma non dalla natura del

comonomero B, qualora esso sia effettivamente escluso dal reticolo cristallino. In numerosi casi, riportando $1/T_m$ in funzione di $-\ln X_A$ si ottiene un andamento lineare, in accordo con quanto previsto dall'equazione, ma il valore di ΔH_u che si estrapola dalla pendenza risulta molto minore rispetto a quello ricavato utilizzando altri metodi. Questo è dovuto al fatto che la temperatura di fusione "reale" del copolimero statistico è relativa alla scomparsa di sequenze di A molto più brevi di quanto richiesto dalla teoria di fusione all'equilibrio termodinamico, e tale differenza è proporzionale al contenuto di co-unità B.

L'effetto della lunghezza delle sequenze cristallizzabili è contemplato dalla successiva equazione di Baur:

$$1/T_{m,co}^{\circ} = 1/T_m^{\circ} - (R/\Delta H_m^{\circ}) (\ln x_c - 2x_c (1-x_c))$$

dove $T_{m,co}^{\circ}$ è la temperatura di fusione di equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile (C), ΔH_m° è l'entalpia di fusione per unità ripetitiva di C nel cristallo perfetto e x_c è la frazione molare di C nel copolimero.

I copolimeri a distribuzione statistica possono, inoltre, mostrare co-cristallizzazione, vale a dire sostituzione isomorfa delle unità comonomeriche, analogamente a quanto avviene nelle sostanze a basso peso molecolare: in tal caso i copolimeri assumono un elevato grado di cristallinità in tutto il campo di composizione.

Si possono distinguere due tipi di sostituzione isomorfa:

- quando gli omopolimeri dei due comonomeri presentano una struttura cristallina molto simile, il copolimero mostra una fase cristallina i cui parametri cambiano gradualmente al variare della composizione, da quelli caratteristici di un omopolimero a quelli dell'altro;
- se i due omopolimeri, al contrario, mostrano strutture cristalline molto differenti, una delle unità monomeriche risulta inclusa in una struttura cristallina diversa da quella del proprio omopolimero: si parla di isodimorfismo. Esiste una composizione precisa alla quale il copolimero passa da una struttura cristallina all'altra. A causa delle unità estranee ospitate, i parametri del reticolo cristallino variano rispetto a quelli dell'omopolimero corrispondente.

È evidente che in entrambi i casi l'andamento della temperatura di fusione in funzione della composizione si discosterà da quello previsto per copolimeri in cui la fase cristallina rimane pura, cioè inaccessibile alle unità del secondo monomero. Recentemente Wendling e Suter hanno proposto un nuovo modello che combina insieme quello di esclusione di Baur e quello di inclusione del comonomero nella fase cristallina del componente cristallizzabile.

L'equazione corrispondente è la seguente:

$$\frac{1}{T_m(X_R)} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m^0} \left[\frac{\varepsilon X_{CB}}{RT} + \frac{(1 - X_{CB}) \ln(1 - X_{CB})}{1 - X_R} + \frac{X_{CB} \ln X_{CB}}{X_R} + (\xi)^{-1} \right]$$

dove T_m^0 e ΔH_m^0 rappresentano rispettivamente la temperatura di fusione di equilibrio ed il calore di fusione dell'omopolimero cristallizzabile (A), X_B è la frazione molare di B nel copolimero, X_{CB} quella del comonomero B nel cocristallo, ε l'energia libera media di Gibbs di difetto e $\langle \tilde{\nu} \rangle$ la lunghezza media delle sequenze cristallizzabili.

La concentrazione del comonomero B nel cristallo formato dalle unità A è data da:

$$X_{CB}^{eq} = \frac{X_B e^{-\varepsilon/RT}}{1 - X_B + X_B e^{-\varepsilon/RT}}$$

Sostituendo tale espressione di X_{CB} nell'equazione precedente, quest'ultima si semplifica come segue:

$$\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m(X_B)} = \frac{R}{\Delta H_m^0} \left[\ln \left(1 - X_B + X_B e^{-\varepsilon/RT} \right) - (\xi)^{-1} \right]$$

A partire da essa, quando $X_{CB}=X_B$ si ricade nel modello di inclusione, mentre quando $X_{CB}=0$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) in quello della totale esclusione (modello di Baur)[37].

La classe di copolimeri statistici è costituita da numerose macromolecole, tra cui figurano l'etilene propilene diene monomero (EPDM), l'acrilonitrile butadiene *rubber* (NBR), terpolimeri insaturi a base di etilene e propilene, il polietilene a bassa densità (LDPE) e l'etilvinilacetato (EVA).

1.4 Strategie di sintesi

1.4.1 Strategie di sintesi degli omopolimeri

1.4.1.1 Policondensazione

Si definisce policondensazione una reazione di polimerizzazione che vede la progressiva eliminazione di piccole molecole, come acqua o metanolo. Il meccanismo di sintesi in genere si basa su un attacco di un gruppo nucleofilo, come un'ammina o un alcol, su un sito elettrofilo, come un C carbossilico, con riarrangiamento del legame ed eliminazione del gruppo funzionale precedentemente legato al C carbossilico (o in alternativa, dello stesso gruppo entrante). Nello specifico, in caso di attacco di un alcol su un gruppo carbossilico si ha una reazione di esterificazione.

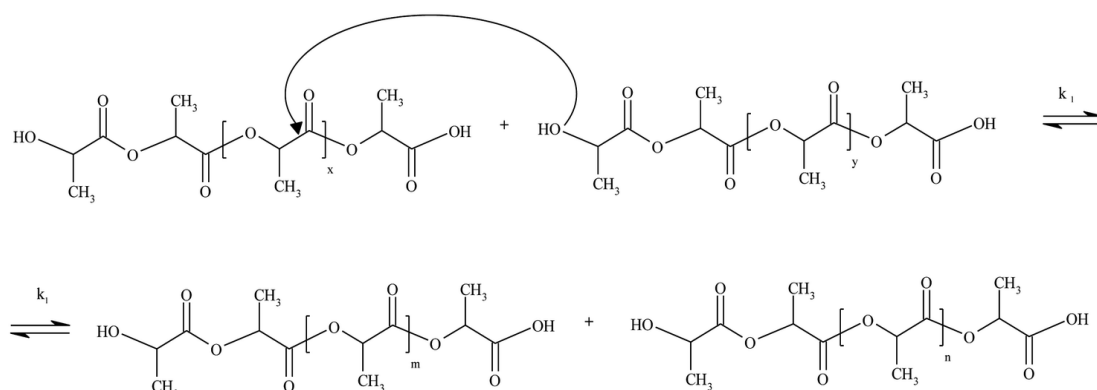


Figura 1.24 Reazione di transesterificazione.

La reazione di policondensazione è una reazione di equilibrio (Figura 1.24), all'inizio della quale il peso molecolare aumenta lentamente per poi subire una brusca impennata quando ci si avvicina ad una conversione del 100%, come mostrato in Figura 1.25.

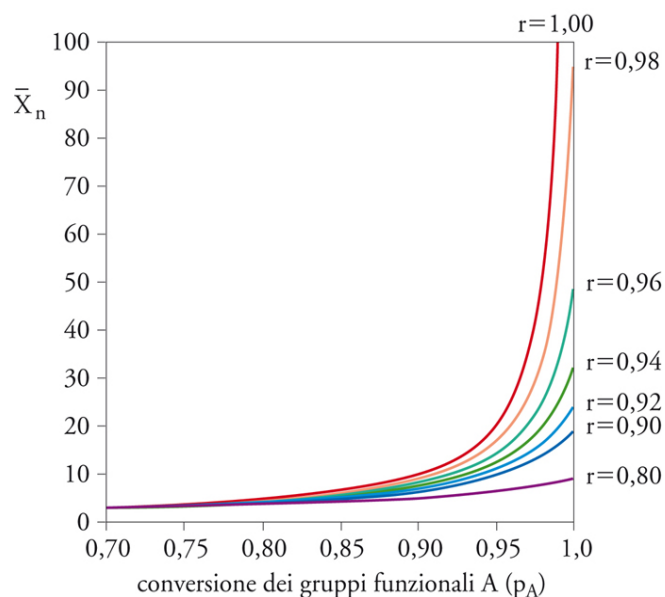


Figura 1.25 Grado di polimerizzazione (\bar{X}_n) in funzione del grado di conversione dei gruppi funzionali A (p_A).

I poliesteri, siano essi alifatici o aromatici, possono essere ottenuti tramite policondensazione tra un diolo e un diacido (o diestere).

I principali vantaggi di tale tipologia di sintesi sono l'economicità e la versatilità; di contro, occorre tenere in considerazione che per ottenere polimeri con pesi molecolari elevati e con buone proprietà meccaniche, la reazione deve essere condotta per tempi lunghi con una continua rimozione delle molecole a basso peso molecolare, risultanti dal processo di policondensazione. Le temperature sono tendenzialmente elevate, e i rapporti stechiometrici dei reagenti devono essere scelti con cura. L'eventuale rimozione di oligomeri in formazione, o di uno dei monomeri nella fase di applicazione del vuoto, insieme a possibili reazioni secondarie, impediscono il raggiungimento di elevati pesi molecolari, che in genere non superano i 20000-30000 g/mol.

1.4.1.2 Ring Opening Polymerization

La polimerizzazione ad apertura d'anello (*Ring Opening Polymerization* o ROP) di lattoni, diesteri ciclici ed acetali chetonici ciclici rappresenta un metodo alternativo per la sintesi di polimeri, che permette di ottenere materiali ad elevato peso molecolare rispettando miti condizioni di reazione [32, 33]. Si tratta di una poliaddizione che, potendo essere condotta in presenza di limitate reazioni

secondarie, agevola il controllo di proprietà quali il peso molecolare e la sua distribuzione, o la presenza di opportuni gruppi funzionali terminali (Figura 1.26). Di contro, oltre al maggior costo, uno svantaggio della ROP rispetto alla policondensazione è data dalla minore disponibilità di monomeri, fattore che limita fortemente le possibili applicazioni.

La metodologia, che consiste nella scissione di legame delle strutture ad anello al fine di ottenere una molecola lineare contenente un gruppo estereo, fu originariamente indagata, in riferimento ai lattoni, da Carothers. Dati termodinamici rilevati dalla polimerizzazione di lattoni di piccole e medie dimensioni hanno evidenziato come tale processo sia guidato dalla variazione negativa di entalpia; in particolare, la presenza di sostituenti nell'anello carbonioso causa un innalzamento del carattere esotermico della reazione, potendo quest'ultima essere controllata previo utilizzo di iniziatori quali composti organometallici (ossidi, carbossilasi o alcossidi). I prodotti a più elevato peso molecolare sono stati ottenuti mediante ROP anionica e coordinativa.

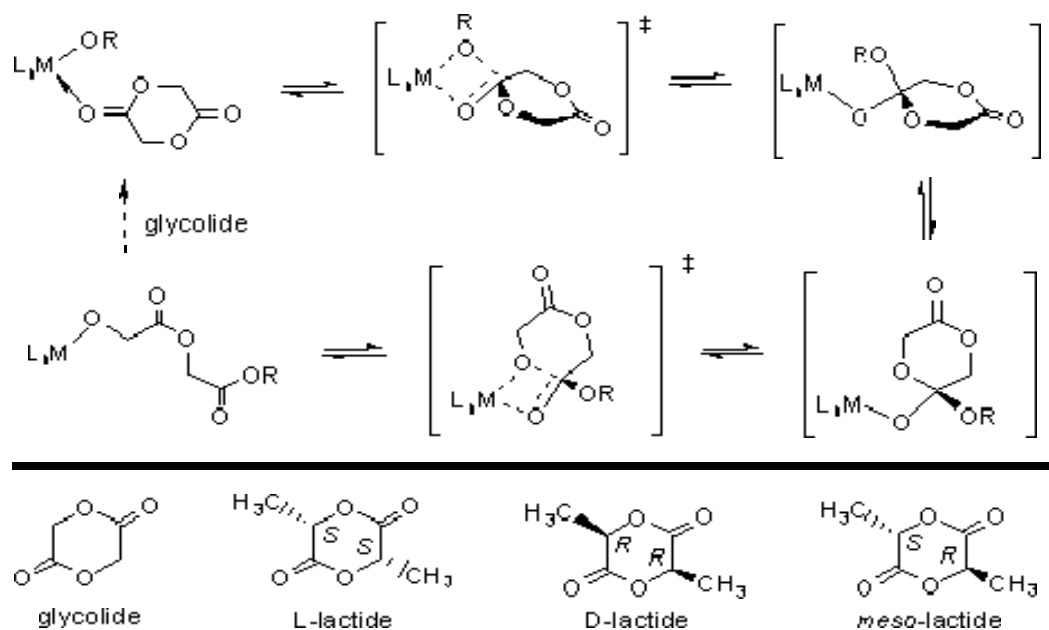


Figura 1.26 ROP del Lattide.

1.4.2 Strategie di sintesi dei copolimeri

1.4.2.1 Policondensazione

La sintesi tramite policondensazione dei copolimeri segue le medesime regole già esposte per la sintesi di un omopolimero, con l'unica differenza che vengono caricati più monomeri all'interno del reattore di polimerizzazione: ad esempio, nel caso di un co-poliestere, possono essere introdotti due acidi, che reagiranno con il poliolo, generando di norma copolimeri statistici, in cui i due acidi sono distribuiti in maniera casuale all'interno della catena. Un discorso analogo vale anche nel caso in cui il co-monomero introdotto sia un secondo glicole.

1.4.2.2 *Ring Opening Polymerization*

Si veda paragrafo 1.4.1.2.

1.4.2.3 Miscelazione fisica

Una possibile strategia per variare o migliorare le caratteristiche di un polimero in maniera relativamente economica prevede di miscelare polimeri già sintetizzati o presenti sul mercato, al fine di ottenere materiali con proprietà finali migliorate e modulate “*ad hoc*” in funzione dell'applicazione desiderata.

Questa miscela (o “*blend*”) polimerica può essere definita come una combinazione fisica di due catene polimeriche strutturalmente diverse, ciascuna con un compito ben preciso. In funzione delle caratteristiche chimico-fisiche dei due polimeri, come ad esempio la polarità o l'energia superficiale dei materiali di partenza, esse possono risultare miscibili o immiscibili. Le tipologie di interazione tra i due polimeri usati nella *blend* possono essere molto diverse: due polimeri perfettamente miscibili genereranno un materiale omogeneo, con un'unica T_g , intermedia tra quelle dei due polimeri presi singolarmente; viceversa, due polimeri non miscibili daranno origine a un materiale con due fasi eterogenee a bassa adesione all'interfaccia. In questo caso sono evidenti entrambe le T_g dei due polimeri.

È possibile identificare diversi tipi di miscele in funzione della tipologia di additivazione più o meno complessa:

- *compounds*, in cui al polimero sono addizionate sostanze a basso peso molecolare;

- *blends*, in cui il polimero è miscelato con un altro componente macromolecolare di diversa natura;
- compositi, in cui al polimero è aggiunto un riempitivo rinforzante particellare o fibroso (generalmente fibre di vetro e di carbonio).

Di solito, al fine di migliorare la miscibilità di due polimeri, si fa ricorso a sostanze compatibilizzanti.

1.4.2.4 Miscelazione reattiva

Per miscelazione reattiva, o *reactive blending*, si intende la miscelazione di due polimeri (o di un oligomero ed un polimero), che reagiscono portando alla formazione di un nuovo materiale polimerico.

Si tratta di una tecnica veloce ed economica, in quanto il materiale polimerico viene miscelato con uno meno pregiato senza che le sue caratteristiche e proprietà vengano modificate in senso negativo. Questo processo ha consentito l'ottenimento di numerosi prodotti commerciali, ed è da preferire alla miscelazione fisica, in quanto avviene in un'unica fase e non richiede l'uso di compatibilizzanti [34, 35].

Nonostante la tecnica possa essere sfruttata per processi anche in soluzione e allo stato solido, la polimerizzazione in fuso risulta quella più vantaggiosa. Questo perché, innanzitutto, la possibilità di lavorare in assenza di solventi permette la riduzione dei costi associati alla rimozione, al recupero e alle perdite del solvente stesso, ma anche di attenersi alle vigenti normative ambientali; inoltre, la possibilità di utilizzare l'estrusore come un reattore continuo, offre una serie di vantaggi aggiuntivi, quali un buon controllo della temperatura, una buona efficienza di pompaggio a svariati gradi di viscosità, ed un risparmio economico derivante dall'integrazione di più operazioni in un'unica apparecchiatura. Tuttavia, a causa di queste condizioni restrittive (alta temperatura e assenza di solventi), le reazioni chimiche utilizzabili in una miscelazione reattiva sono notevolmente limitate; tra le più frequenti figurano: ammidazioni, immidazioni, polimerizzazioni per apertura d'anello e reazioni di scambio tra policondensati.

Nei polimeri, in particolare nei policondensati, alle alte temperature utilizzate nei processi di “*reactive blending*” possono avere luogo numerose reazioni di scambio, data l’abbondante presenza di vari gruppi funzionali in grado di reagire tra loro. Inoltre, queste reazioni di scambio possono coinvolgere sia i gruppi terminali sia i gruppi funzionali presenti all’interno delle catene.

Non si deve dimenticare come durante il processo di miscelazione reattiva, con l’aumentare del tempo di reazione, la struttura chimica macromolecolare cambia, passando ad esempio da un copolimero a blocchi a uno statistico. Di conseguenza, le proprietà finali del prodotto cambiano a seconda dell’architettura.

1.5 Copoliesteri aromatico/alifatici

Come noto, l’impiego di poliesteri aromatici viene preferito per quelle applicazioni che richiedono materiali dall’ottima stabilità fisico-meccanica mentre, di contro, la facilità con cui diversi poliesteri alifatici possono andare incontro a degradazione, ne ha favorito l’impiego come sostituti delle plastiche tradizionali, anche se molto spesso le performance in termini di proprietà meccaniche non risultano particolarmente buone. La possibilità di disporre di copoliesteri contenenti all’interno della catena carboniosa sia una parte alifatica che una parte aromatica ha permesso di ottenere materiali caratterizzati sia da ottime proprietà meccaniche che da una buona biodegradabilità, ovviando ai problemi peculiari di ciascuna di queste due classi e fornendo una possibile soluzione ai problemi di inquinamento ambientale dati dall’accumulo di rifiuti plastici nell’ambiente. Numerosi studi sono stati condotti per verificarne l’effettiva biodegradabilità [36], ed è emerso che sia alcune specie di batteri termofili, (come *Thermomonospora fusca*, in condizioni di elevate temperature), sia diversi microrganismi presenti nel terreno (come i batteri *R. Depolimerans* e *Leptothrix*, a temperatura ambiente), sono in grado di degradare questi materiali nel giro di poche settimane. Per quanto riguarda il meccanismo di degradazione, i batteri attaccano inizialmente la porzione alifatica, che dunque costituisce

l'innescò della degradazione dell'intera catena, fino ad ottenere oligomeri (pentameri, tetrameri, dimeri), ed infine i monomeri di partenza.

Questi copoliesteri aromatico-alifatici sono stati oggetto, negli ultimi anni, di ricerca non solo accademica, ma anche a livello industriale [22, 37], tanto che si trovano già in commercio borse compostabili, teli per pacciamatura, involucri, imballaggi e contenitori per alimenti, resine biodegradabili. A titolo di esempio, BASF ha reso disponibile sul mercato un materiale a base di acido adipico, acido tereftalico e 1,4-butandiolo, dal nome Ecoflex™, la cui struttura è riportata in Figura 1.27 [38]. Questo interessante materiale presenta proprietà simili a quelle del LDPE (Tabella 1.7), ed ha ottenuto tutte le certificazioni di biodegradabilità e compostabilità sia europee (DIN EN 13432) che americane (ASTM D 6400).

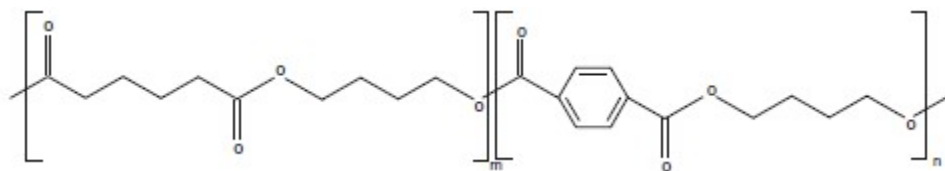


Figura 1.27 Struttura del polimero commerciale Ecoflex™.

Tabella 1.7. Confronto proprietà Ecoflex e Polietilene a bassa densità.

Proprietà	Unità	Test	Ecoflex	LDPE ¹
Densità	g/cm	ISO 1183	1,25-1,27	0,922-0,925
Temp fusione	°C	DSC	110-120	111
T _g	°C	DSC	-30	
MFR 190°C	g/10 min	ISO 1133	2,7-4,9	0,6-0,9
Durezza Shore D	-	ISO 868	32	48
Vicat	°C	ISO 306	80	96

Il materiale viene venduto da solo e può successivamente essere miscelato con altri polimeri biodegradabili (come ad esempio i prodotti da amido), essenzialmente per la produzione di film per agricoltura. La sua compatibilità con PLA, altri poliesteri e prodotti da amido è eccellente (secondo bollettino tecnico

BASF, Figura 1.28). Sempre secondo l'azienda è possibile scendere a spessori del film fino a 10 μ . Ha caratteristiche simili a quelle del LDPE e si trasforma in linee convenzionali. L'Ecoflex viene utilizzato per sacchi per composta, film per pacciamatura, rivestimento o laminazione della carta quando serve un'alta resistenza all'umidità e resistenza ai grassi, film orientati.

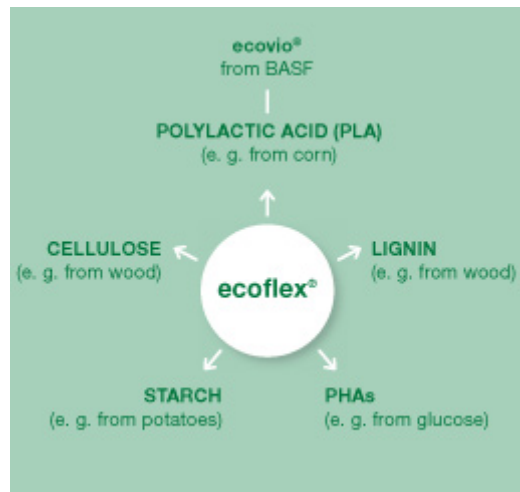


Figura 1.28 Miscela a base di Ecoflex ed altri polimeri.

ECOVIO è costituito da un polimero di alta qualità completamente compostabile, costituito in parte da materie prime rinnovabili. Si tratta del polimero biodegradabile BASF Ecoflex con acido polilattico (PLA), che si ottiene da risorse rinnovabili derivate da zuccheri. Ecovio inoltre, risponde ai requisiti della normativa europea in materia di contatto con prodotti alimentari e può quindi trovare molte altre applicazioni nelle soluzioni di packaging compostabile.

I prodotti realizzati con Ecovio presentano alte prestazioni e resistenza durante l'uso, pari a quelle dei materiali plastici convenzionali e possono essere lavorati in modo altrettanto facile.

Il polimero Ecovio ha già dimostrato la propria efficacia in applicazioni quali i sacchetti per la raccolta della frazione organica e i film plastici utilizzati in agricoltura. La prima applicazione della qualità di Ecovio perfezionata per stampaggio a iniezione è inoltre attualmente utilizzata per le capsule per caffè certificate compostabili, e per l'involucro esterno protettivo salva aroma.

1.6 *Bio-based building blocks*

1.6.1. Acido adipico

L'acido adipico (Figura 1.29) è uno dei più importanti acidi dicarbossilici alifatici attualmente presenti sul mercato, utilizzato principalmente come monomero per la produzione del nylon-6,6, di resine poliuretaniche, di lubrificanti sintetici e come acidificante alimentare.

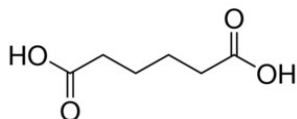


Figura 1.29 Acido Adipico.

Sintetizzato per la prima volta dal chimico francese Auguste Laurent nel 1837, oggi viene prodotto a partire dal benzene, che in prima istanza viene ridotto a cicloesano, il quale a sua volta viene convertito in una miscela di cicloesanone e cicloesanolo. Tale miscela, in presenza di acido nitrico e di catalizzatori a base di rame e vanadio, viene infine convertita in acido adipico. Un simile processo, dal punto di vista dell'impatto ambientale, risulta particolarmente problematico: in primo luogo si utilizzano materiali di partenza, sia reagenti che catalizzatori, provenienti da fonti fossili. Inoltre, durante la sintesi, si generano ossidi nitrici e nitrosi, particolarmente inquinanti e tra i principali responsabili dell'effetto serra. Alla luce di tali criticità, la ricerca si sta orientando verso una produzione sostenibile dell'acido adipico, mettendo in campo diverse strategie [39, 40]:

- fermentazione di glucosio per la produzione dei precursori dell'acido adipico (acido cis, cis-muconico o acido glutarico);
- utilizzo di benzoato *bio-based* o di composti aromatici affini quali fenolo, pirocatecolo, acido 4-idrossibenzoico. Essi possono essere ottenuti sia tramite degradazione, da parte della microflora (organismi sia procarioti che eucarioti tra cui *Actinomycetes*) di materiali ligno-cellulosici, sia tramite solubilizzazione della lignina;
- utilizzo di acidi grassi sia saturi che insaturi, con catene di lunghezza diversa. Questi possono essere convertiti, grazie all'ingegnerizzazione di particolari ceppi di lieviti (come ad esempio la *Candida tropicalis*), nei corrispondenti acidi dicarbossilici, tra cui figura anche l'acido adipico.

Anche il mondo dell'industria si sta notevolmente sensibilizzando in questo senso, tanto che alcune aziende, tra cui Rennovia, Verdezyne, BioAmber e Dutch STM, stanno già lavorando per la produzione di acido adipico completamente *bio-based*, avvalendosi delle tecniche sopra citate.

1.6.2 Acido 2,5-tiofendicarbossilico (TFDCA)

L'acido 2,5-tiofendicarbossilico, è un acido aromatico la cui struttura è riportata in Figura 1.30.

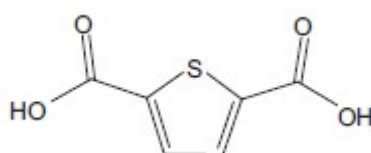


Figura 1.30 Acido 2,5-tiofendicarbossilico.

Come si può notare, essa risulta molto simile a quella dell'acido 2,5-furandicarbossilico: i due acidi differiscono infatti solamente per il tipo di eteroatomo presente nell'anello (zolfo invece che ossigeno). Inoltre, analogamente al FDCA, anche questo acido è potenzialmente *bio-based* [36], in quanto la sintesi può essere effettuata a partire da acido adipico (Figura 1.31), come già detto anch'esso *bio-based*, clorurandolo mediante cloruro di tionile. In alternativa è possibile sintetizzare direttamente il diestere dell'acido, qualora si preferisse disporre di reagenti più puri.

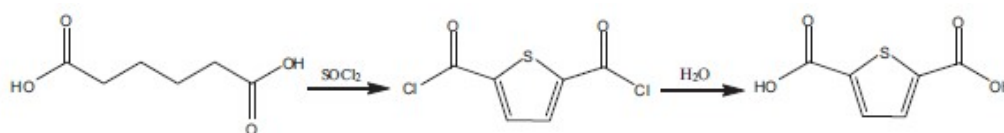


Figura 1.31 Schema della sintesi dell'acido 2,5-tiofendicarbossilico.

È interessante mettere a confronto le energie di risonanza dei tre anelli aromatici, in linea con la scala di elettronegatività di C, O e S (Figura 1.32). Ci si aspetta che TFDCA sia più stabile dell'FDCA, con una conseguente mitigazione dei problemi

incontrati nella sintesi dei polimeri a base di FDCA (si veda paragrafo 1.1.4.5.1.1).

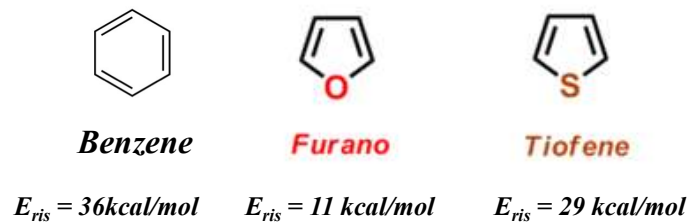


Figura 1.32 Energie di risonanza di benzene, furano e tiofene.

Il TFDA si può considerare un *bio-based building block* davvero promettente per la sintesi di nuovi materiali altamente performanti, “100% *bio-based*”, in grado di sostituire i materiali plastici più comuni a base tereftalica, analogamente al FDCA.

CAPITOLO 2: SCOPO

L'economia e l'ambiente possono sembrare due mondi opposti in cui l'uno esclude l'esistenza dell'altro. In realtà, l'uomo moderno non può fare a meno di nessuno dei due.

Nella seconda metà del XX secolo il modello di sviluppo tradizionale entra in crisi. Lo sfruttamento delle risorse naturali causa il rapido depauperamento delle riserve. Si manifestano i primi problemi di scarsità delle risorse (per esempio, shock petrolifero negli anni '70) e i primi problemi ambientali su scala globale (per esempio effetto serra, buco dell'ozono, smog, ecc.).

La crescita demografica, la scala della produzione e la globalizzazione modificano la concezione stessa del pianeta da parte dell'uomo. La Terra non viene più vista come una prateria sterminata da conquistare, bensì come un sistema chiuso con spazi limitati e risorse scarse da gestire con attenzione.

In linea con il pensiero di Albert Einstein *“Il mondo non uscirà dal presente stato di crisi se non abbandonerà il modo di pensare che lo ha generato.”*, nasce il concetto di sviluppo sostenibile, che non riduce lo stock di risorse naturali e rispetta i limiti ambientali. Nel paradigma della sostenibilità la crescita economica è in correlazione diretta con la tutela ambientale, non è più in antagonismo. Questo permette di affrontare meglio il problema della scarsità delle risorse e dell'inquinamento.

Considerando i requisiti sopra accennati, appare con chiarezza come e quanto il sistema produttivo e di consumo delle società industriali contemporanee ne sia lontano. Segnali di questa lontananza sono l'uso dissennato delle risorse rinnovabili, il consumo altrettanto dissennato di quelle non rinnovabili, l'immissione nell'ambiente di un numero crescente di nuove sostanze di sintesi, potenzialmente nocive, con conseguenti gravi problemi di inquinamento sia terrestre che marino.

La plastica tradizionale, o sintetica, è prodotta da derivati del petrolio come sottoprodotto della filiera del greggio. La sua caratteristica è quella di essere caratterizzata da una notevole resistenza meccanica e al calore, con conseguenti problemi legati al forte impatto ambientale che deriva dalla produzione e dal

successivo smaltimento. Gli oggetti in plastica tradizionale, infatti, oltre a essere realizzati sfruttando energie non rinnovabili, vengono riassorbiti dall'ambiente solo dopo lunghi periodi di tempo: una bottiglia di plastica necessita – ad esempio – più di 400 anni per decomporsi.

Questo contesto ha stimolato la domanda di prodotti a basso impatto ambientale come *le bioplastiche, considerate l'alternativa verde all'oro nero*.

Per le bioplastiche non si parla più di vaghe opportunità, ma di prospettive, investimenti e innovazione, segno che il mercato si è messo in moto. La domanda sta crescendo in modo vorticoso e si moltiplicano gli annunci di nuove capacità produttive, anche grazie all'ingresso di grandi gruppi

Chimici, e la messa a punto di materiali sempre più tecnici e performanti, non solo sotto l'aspetto ambientale.

Secondo la definizione data dalla *European Bioplastics*, la bioplastica è un tipo di plastica che deriva da materie prime rinnovabili oppure è biodegradabile o ha entrambe le proprietà, ed è inoltre riciclabile. Un monomero proveniente da fonti rinnovabili che consente la realizzazione di polimeri dalle eccellenti proprietà meccaniche e barriera è l'acido 2,5-furandicarbossilico, i cui poliesteri non sono però biodegradabili. Ecoflex, il copolimero alifatico/aromatico prodotto da BASF, al contrario, rappresenta un esempio di plastica biodegradabile, benché solo parzialmente ottenibile da fonte rinnovabile.

In quest'ambito, si inserisce il presente lavoro di Tesi Magistrale, avente come obiettivo la sintesi di nuovi copolimeri alifatico/aromatici 100% biobased e biodegradabili, da proporre come potenziali sostituti di Ecoflex. I materiali oggetto della presente Tesi sono i copolimeri statistici poli(butilene 2,5-tiofendicarbossilato/adipato) a diversa composizione, ottenuti per policondensazione in massa a due stadi, a partire da acido 2,5-tiofendicarbossilico, acido adipico e 1,4-butandiolo. Gli ultimi due monomeri, ovvero l'acido adipico e il butandiolo, sono già prodotti da alcune aziende a partire da risorse rinnovabili, mentre l'acido 2,5-tiofendicarbossilico può essere considerato anch'esso biobased in quanto ottenibile dall'acido adipico per reazione con il cloruro di tionile.

L'attività di tesi è stata sviluppata come di seguito riportato:

- ricerca bibliografica al fine di determinare lo stato dell'arte;
- ottimizzazione della fase di sintesi per la produzione sia dei due omopolimeri che dei copolimeri poli(butilene 2,5-tiofendicarbossilato/adipato) a diversa composizione;
- caratterizzazione molecolare tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) e misure di cromatografia di permeazione su gel (GPC);
- caratterizzazione termica tramite analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC);
- caratterizzazione strutturale tramite analisi diffrattometrica ai Raggi X (WAXS);
- caratterizzazione meccanica tramite prove tensili a rottura;
- studio di compostabilità;
- analisi dei risultati ottenuti ed estrapolazioni di correlazioni proprietà-struttura.

CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI

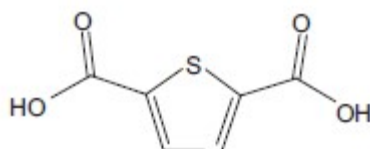
Il presente lavoro di Tesi di Laurea è stato svolto presso i laboratori di Sintesi e Caratterizzazione di Materiali Macromolecolari (LAMAC) del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali dell'Università di Bologna (DICAM).

3.1 Sintesi

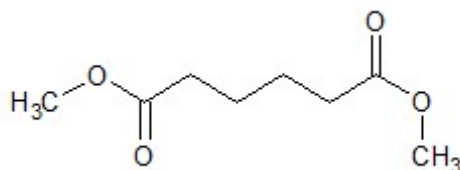
3.1.1 Reagenti

Le formule chimiche dei reagenti utilizzati sono di seguito riportate:

-acido 2,5-tiofen dicarbossilico, TFDCA;



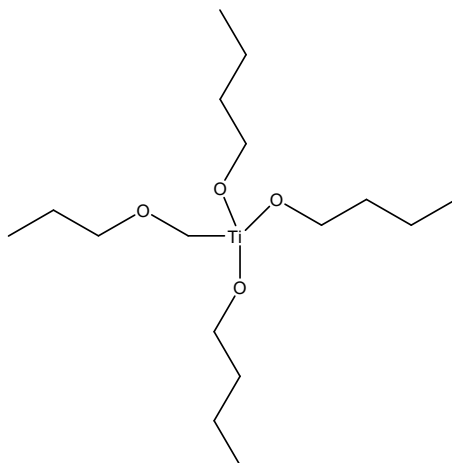
- dimetil adipato DMA;



- 1,4-butandiolo, BD;



- il catalizzatore titanio tetrabutossido, $Ti(OBut)_4$;



3.1.2 Sintesi degli omopolimeri PBTF e PBA e dei copolimeri $PBTF_xPBA_y$

La messa a punto del processo di sintesi, sia dell'omopolimero PBTF che dei copolimeri $PBTF_xPBA_y$, ha previsto un intenso studio dei parametri operativi (tempo, temperatura), al fine di ottenere poliesteri con elevati pesi molecolari e una colorazione chiara.

La sintesi, sia degli omopolimeri di riferimento PBTF e PBA che dei copolimeri $PBTF_xPBA_y$, è stata eseguita tramite policondensazione in massa in due fasi.

Il PBTF ed il PBA sono stati sintetizzati a partire rispettivamente dall'acido 2,5-tiofendicarbossilico (FTDCA) e dal dimetiladipato e dal butilene glicole (BD) in presenza di $Ti(OBut)_4$ come catalizzatore (400ppm per grammo di polimero teoricamente ottenibile), scelto in quanto favorisce sia le reazioni di transesterificazione che quelle di esterificazione. Si è lavorato in condizioni di eccesso di glicole rispetto all'acido pari al 30%.

Per quanto riguarda i copolimeri, essi sono stati sintetizzati in condizioni analoghe all'omopolimero, ma usando per la componente acida una miscela variabile di FTDCA e DMA.

Tutti i reagenti e i catalizzatori sono stati caricati nel reattore di polimerizzazione simultaneamente all'inizio del processo e mescolati costantemente da un agitatore meccanico.

La prima fase è stata condotta alla temperatura di 170°C, sotto flusso controllato di azoto, con un'agitazione di 100rpm. In questo step hanno luogo le reazioni di esterificazione diretta con eliminazione di molecole d'acqua o metanolo, a seconda che si parta da un diacido o dall'estere dimetilico dell'acido. Per favorire la reazione di esterificazione si è usato un refrigerante a ricadere che limita la fuoriuscita di BD dall'ambiente di reazione. Dopo un'ora, viene rimosso il refrigerante lasciando il sistema sotto flusso di azoto. La prima fase dura in totale circa 2 ore e mezza.

Nella seconda fase viene aumentata la temperatura, mentre viene ridotta progressivamente la pressione del sistema di reazione. In questa fase si ha la policondensazione, con progressiva eliminazione di glicole e conseguente aumento del peso molecolare, fino ad arrivare al polimero finale.

Più in dettaglio, nella seconda fase viene rimosso il flusso di azoto e si collega il reattore alla pompa del vuoto. Tra il reattore e la pompa si trova una trappola ad azoto liquido, che impedisce al glicole che viene prodotto di giungere direttamente alla pompa. La temperatura intanto viene alzata a 210°C, l'agitazione è portata a 125 giri/minuto. Il vuoto viene applicato progressivamente, in modo che dopo 90 minuti dall'inizio della seconda fase la pressione risulti 0,1 mBar. Si osserva un aumento della viscosità della massa di reazione che si colora di giallo e si assiste anche ad un aumento del torque, ossia del momento torcente al quale è sottoposta la pala di agitazione del reattore, prima modesto e poi più consistente. Il polimero viene scaricato dal reattore quando il torque raggiunge un valore massimo che si mantiene costante.

La strumentazione per la sintesi si compone di un reattore in vetro a tre colli, che viene immerso in un bagno di sale, allo scopo di garantire una temperatura uniforme e costante durante l'intera durata della sintesi, un agitatore meccanico con misuratore di torque ed una pompa da vuoto (Figura 3.1). Il sistema che garantisce l'agitazione è costituito da un albero motore, su cui sono collocati degli estensimetri che misurano il momento torcente necessario a mantenere costante la rotazione delle pale: esse infatti incontrano una maggiore resistenza al procedere della polimerizzazione, a causa dell'aumento della viscosità del fluido polimerico, dovuto all'incremento del peso molecolare.

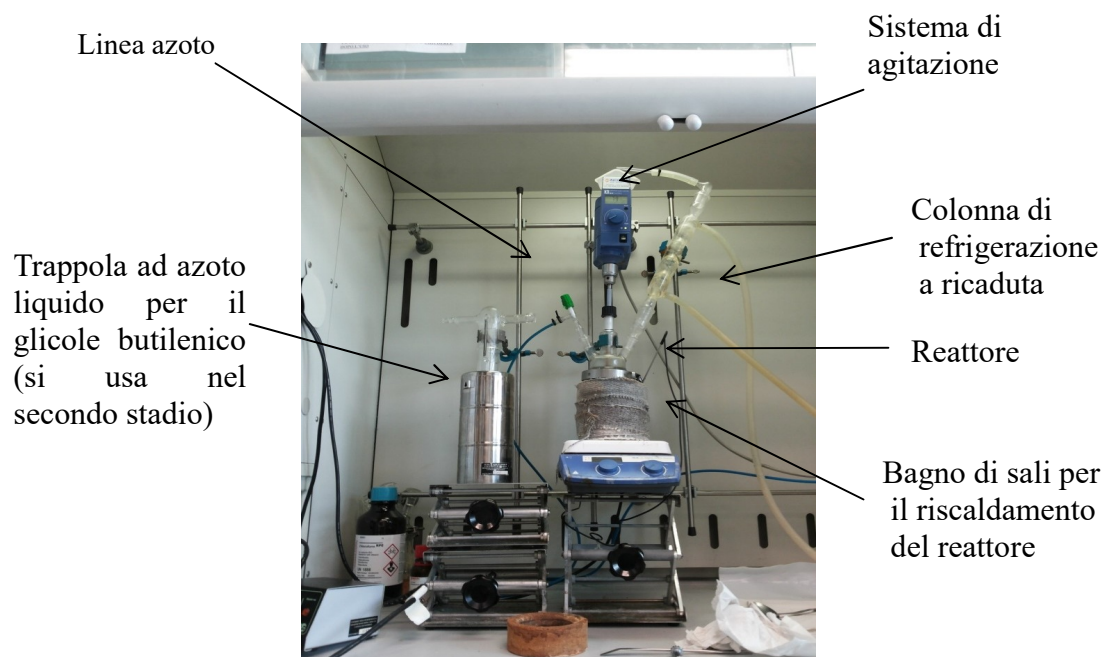


Figura 3.1: Impianto di sintesi.

3.2 Purificazione dei polimeri ottenuti

Al fine di eliminare residui di monomero non reagiti ed oligomeri, i polimeri sono stati disciolti in una miscela di cloroformio ed esafluoroisopropanolo, quest'ultimo presente al 5% in volume. La soluzione, mantenuta in agitazione fino al completo scioglimento dei polimeri in esame, è stata poi fatta gocciolare in un becher contenente metanolo, un non solvente. Al contatto con il metanolo le catene più lunghe precipitano, mentre le catene più corte e le impurezze restano in soluzione (Figura 3.2). Il precipitato è stato raccolto e lasciato a riposo per qualche giorno prima di procedere con la successiva caratterizzazione, al fine di permettere la completa evaporazione del metanolo residuo.

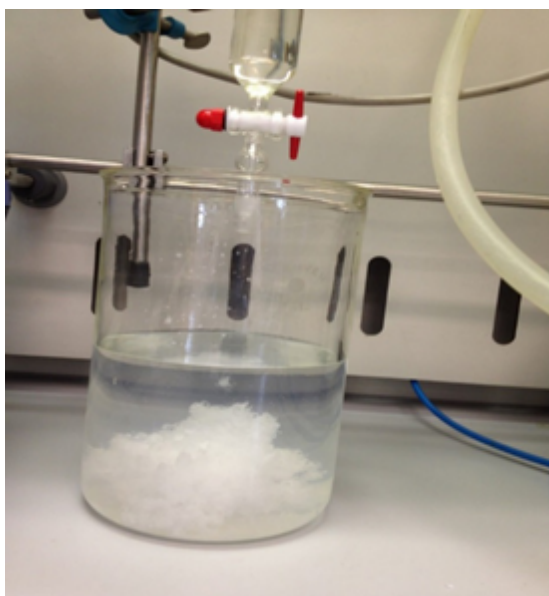


Figura 3.2 Processo di purificazione.

3.3 Caratterizzazione molecolare

3.3.1 Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei materiali.

In particolare, viene sfruttato il principio secondo cui i nuclei di alcuni elementi, se sottoposti ad un campo magnetico esterno intenso e stazionario, si orientano nella stessa direzione di tale campo. Questo fenomeno è osservabile solo se l'atomo possiede spin non intero: in tal caso i nuclei, ruotando, danno origine ad un campo magnetico elementare μ che li rende simili a piccoli magneti; gli atomi usati tipicamente sono ^1H e ^{13}C , che presentano spin pari a $1/2$. Viceversa, nella maggior parte degli atomi (come nel ^{12}C) gli spin risultano tutti appaiati, uno in opposizione all'altro, e di conseguenza si annullano reciprocamente: in questo caso il nucleo atomico ha uno spin risultante I pari a zero, e dunque non visibile. Le possibili orientazioni che un nucleo può presentare sono governate dal numero quantico m , il quale può assumere i valori da $-I$ a $+I$ (con incrementi di una unità); per esempio, per un nucleo con spin $1/2$, sono due gli orientamenti permessi: uno parallelo al campo (bassa energia, per $m=1/2$) e uno antiparallelo (alta energia, per $m=-1/2$) (Figura 3.3).

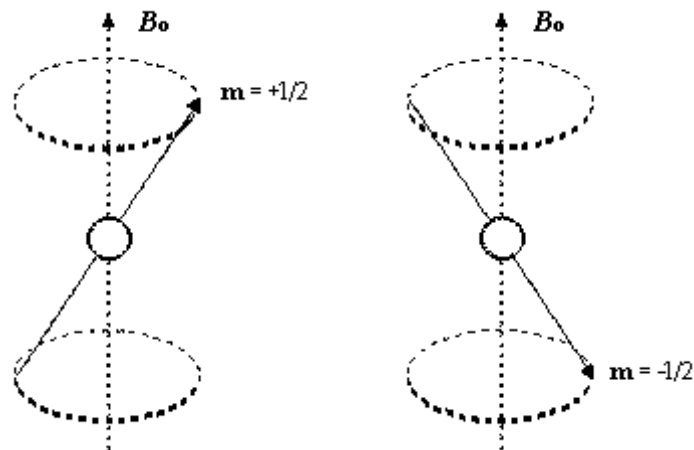


Figura 3.3 Possibili orientamenti dei nuclei in presenza di campo magnetico.

Il momento magnetico nucleare non rimane fermo, ma continua ad oscillare attorno alla direzione del campo magnetico applicato B_0 compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola. I due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia: lo stato con $m = +1/2$ (allineato con il campo) si trova ad energia leggermente più bassa di quello con $m = -1/2$ (opposto al campo) (Figura 3.4).

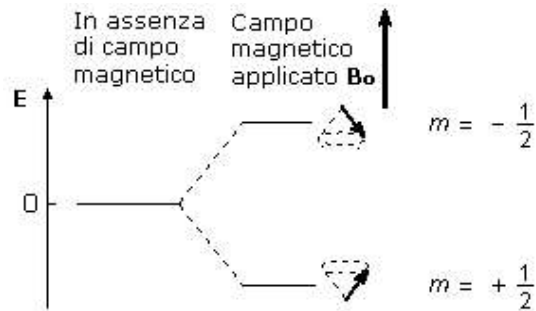


Figura 3.4 Energia e orientamento dei nuclei con o senza campo magnetico esterno.

Il moto di precessione dei momenti magnetici nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli, detta frequenza di Larmor, data dalla formula:

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

dove γ è il rapporto giromagnetico che dipende dal nucleo in esame. All'aumentare del campo applicato B_0 , aumenta la frequenza di Larmor e quindi aumenta la differenza di energia tra i due livelli. Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, si ha un'interazione della componente magnetica della radiazione con i momenti magnetici nucleari. L'energia della radiazione può così essere trasferita ai nuclei, ed ogni assorbimento di tale radiazione comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare, che ruota da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata (da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare).

Anche nello stato di massima eccitazione, la popolazione dei nuclei nei due livelli permessi è circa uguale, data la piccolissima differenza di energia che intercorre tra essi. Nei moderni strumenti FT-NMR il segnale NMR viene generato con il metodo ad impulso e acquisito sfruttando la trasformata di Fourier. Quando si interrompe l'impulso della radiazione elettromagnetica, i nuclei eccitati continuano ad emettere per qualche istante un debole segnale di radiofrequenza che si esaurisce nel tempo, e che viene registrato da un circuito ricevente. Questo segnale viene detto FID, ovvero libero decadimento dell'induzione (*Free Induction Decay*). Nel grafico FID la frequenza d'oscillazione è facilmente

individuabile misurando la lunghezza d'onda λ (cioè la distanza tra due creste successive, che rappresenta il periodo dell'onda) e applicando la formula:

$$v = \frac{1}{\lambda}$$

A partire da questo grafico in funzione del tempo, il FID, si ottiene così un nuovo grafico in funzione delle frequenze, chiamato spettro NMR, che mostra la frequenza assorbita dagli atomi in esame (Figura 3.5).

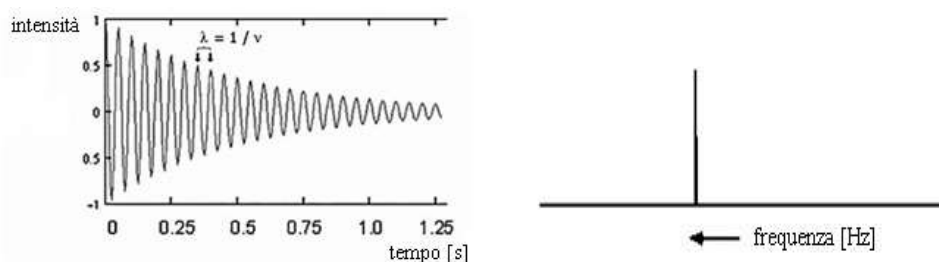


Figura 3.5 Esempio di grafico FID e corrispondente spettro NMR.

Il segnale NMR di un certo nucleo risulta spostato nello spettro, a frequenze più o meno alte, a seconda del suo intorno chimico. Ciò accade perché gli elettroni, in quanto particelle cariche, se immersi in un campo magnetico si muovono generando un campo magnetico secondario, opposto ad esso. Questo campo magnetico secondario scherma il nucleo dalla piena forza del campo applicato e tanto più grande è la densità elettronica, tanto maggiore sarà l'effetto di schermatura; di conseguenza, i nuclei che si trovano in un intorno ricco di elettroni percepiranno un campo magnetico meno intenso e subiranno quindi la transizione ad una frequenza applicata più bassa rispetto ai nuclei situati in intorni poveri di elettroni. In particolare, questo effetto dipende dal fatto che gli elettroni di legame possono trovarsi più o meno vicini all'atomo in esame, a seconda dell'elettronegatività dell'altro atomo legato: in generale, protoni o carboni adiacenti ad atomi più elettronegativi risultano deschermati, avvertono pertanto un campo magnetico applicato più intenso e, nello spettro NMR, si trovano ad uno spostamento chimico più alto.

Lo spostamento chimico è dato dalla differenza tra la frequenza ν (in Hz) del segnale NMR del nucleo in esame e quella del tetrametilsilano, TMS, che viene preso come standard di riferimento. Lo spostamento chimico assoluto, però, è direttamente proporzionale al campo applicato, quindi strumenti che utilizzano

campi magnetici più intensi producono spostamenti chimici assoluti maggiori. Al fine di rendere lo spostamento chimico indipendente dal campo applicato, si utilizza lo spostamento chimico relativo δ , misurato in ppm (Hz/MHz) e definito dalla seguente equazione:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_r - \nu}{\nu_r} * 10^6$$

Per ^1H -NMR, la scala δ generalmente si estende da 0 a 12 ppm, mentre per ^{13}C -NMR essa copre l'intervallo 0-220 ppm. In uno spettro ^1H -NMR, come già detto, ad atomi di idrogeno con intorni chimici diversi corrispondono picchi diversi; considerando l'area sottesa da ogni picco, valutata in termini relativi (le misure in termini assoluti risultano prive di valore, in quanto variabili a seconda della concentrazione della soluzione), è possibile determinare il rapporto tra i vari tipi di atomi di idrogeno presenti. Dividendo poi l'area di ogni picco per il numero di idrogeni a cui corrisponde, si ottengono valori confrontabili con quelli dati dalla formula chimica del polimero analizzato.

La spettroscopia NMR è stata utilizzata per confermare la struttura chimica, calcolare la composizione effettiva (nel caso dei copolimeri) e determinare la distribuzione delle sequenze, unitamente alla loro lunghezza.

Gli spettri sono stati ottenuti usando uno spettrometro NMR Varian XL-400. Le soluzioni sono state preparate sciogliendo circa 10 mg di polimero in una miscela di cloroformio e acido trifluoroacetico, entrambi deuterati, in proporzione 80/20. Gli spettri ^1H -NMR sono stati acquisiti a temperatura ambiente (25°C) con concentrazione dei polimeri pari al 0.5 wt% (con tempo di rilassamento pari a 0 secondi, tempo di acquisizione di 2 secondi per 100 ripetizioni).

3.3.2 Cromatografia a Permeazione su Gel (GPC)

La cromatografia a permeazione su gel (GPC) è una tecnica di separazione fisica che consente di determinare il peso molecolare di un polimero e la sua distribuzione. Il metodo di analisi dei campioni si basa sulla creazione di curve di

taratura attraverso standard di polimeri a peso noto, ed un successivo confronto tra queste ed i segnali di output relativi ai campioni.

Il cromatografo è costituito da una pompa volumetrica, una colonna riempita di particelle porose (polistirene reticolato con divinilbenzene), che ha la funzione di setaccio chimico, ed un rilevatore (ad indice di rifrazione o UV), come illustrato in Figura 3.6.

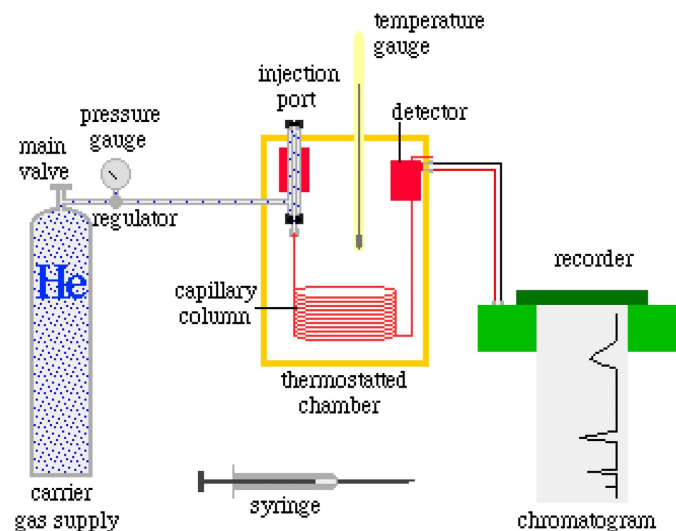


Figura 3.6 Schematizzazione del cromatografo.

La separazione dei diversi pesi molecolari è dovuta al fatto che le molecole più grandi non penetrano nei pori, limitandosi ad aggirarli, mentre le molecole più piccole riescono ad entrare in questi corpi di riempimento, dove il liquido scorre più lentamente; di conseguenza le molecole ad alto peso molecolare usciranno in tempi brevi, quelle a basso peso molecolare impiegheranno invece tempi più lunghi.

Durante la scansione, in colonna viene fatto circolare un solvente con portata volumetrica costante. I campioni da analizzare vengono sciolti nello stesso solvente circolante in colonna, filtrati (attraverso l'utilizzo di un'apposita siringa, al fine di eliminare eventuali particelle non solubili che potrebbero ostruire i pori) e quindi iniettati (Figura 3.7).

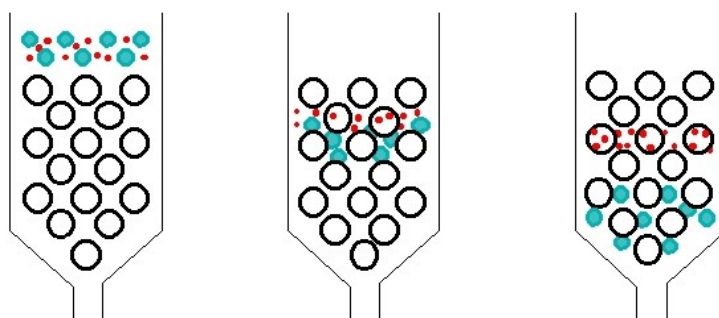


Figura 3.7 Schematizzazione del processo di separazione molecolare.

La soluzione che esce dalla colonna viene analizzata da un sensore che fornisce, istante per istante, un segnale la cui intensità è proporzionale alla concentrazione del soluto. Il risultato dell'analisi è un grafico che riporta l'andamento dell'intensità del segnale in funzione del tempo; per convertire i tempi in pesi molecolari è necessario fare riferimento alle curve di taratura, ottenute analizzando campioni standard di peso molecolare noto.

Le misure di GPC sono state ottenute a 30 °C con un cromatografo HP Series 1100 HPLC per mezzo di una colonna PL gel 5 μ Mini MIX-C (rapporto lunghezza/diametro in mm interno 250/4.6). I cromatogrammi sono stati registrati con HP Chemstation versione A.05.04, ed elaborati con GPC Calculator 7.6 software sviluppato dalla General Electric Company. Come eluente è stata usata una miscela di esafluoroisopropanolo (5%) e cloroformio (flusso in colonna 0.3 mL/min). Le concentrazioni delle soluzioni polimeriche previo filtraggio erano pari a 2 mg/ml. Per la realizzazione delle curve di taratura (scelte del terzo ordine) sono stati impiegati vari standard di polistirene con peso molecolare variabile tra 2000 e 100000 u.m.a. Il software associato al cromatografo calcola automaticamente, in base alla distribuzione ottenuta, il peso molecolare medio numerico e l'indice di polidispersità del campione.

3.4 Realizzazione di film tramite pressofusione

I polimeri sintetizzati sono conservati sottovuoto in essiccatore, e mantenuti a temperatura ambiente. Per la realizzazione delle prove tensili e di compostaggio, è stato necessario preparare dei film, mediante pressofusione; a questo scopo è stata

utilizzata una pressa idraulica da laboratorio (Carver Laboratory Press, modello C, USA), con piastre riscaldabili di alluminio ed un sistema di raffreddamento ad acqua (Figura 3.8).



Figura 3.8 Pressa idraulica per lo stampaggio dei film.

Il polimero (circa 2,5g) è stato inserito tra due strati di teflon con interposta una maschera di alluminio teflonato, necessaria per garantire film dallo spessore uniforme (circa 0,2 mm). Prima del posizionamento, il materiale è stato compattato il più possibile, in modo tale da prevenire la formazione di bolle durante lo stampaggio.

Per ciascuna prova è stata utilizzata una temperatura superiore di 30 °C rispetto alla T_m del polimero in esame, al fine di permetterne la completa fusione. Una volta fuso, il materiale è stato sottoposto all'effetto di una pressione costante del valore di 1,5MPa, applicata per 2 minuti; successivamente le piastre, mantenute in pressione, sono state raffreddate con acqua corrente per circa 20 minuti, in modo da garantire una veloce solidificazione del campione nella nuova forma.

3.5 Caratterizzazione termica

3.5.1 Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una tecnica utilizzata per studiare le transizioni termiche dei materiali e determinarne le proprietà termodinamiche, quali temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione e calore di fusione. Il principio su cui si basa tale tecnica prevede di ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in modo controllato, in particolare misurando la differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento, mentre ai due viene imposto lo stesso gradiente di temperatura, dal valore predefinito.

Le misure sono state condotte con un calorimetro a flusso di calore DSC-6 Perkin-Elmer e la strumentazione, schematizzata in Figura 3.9, è composta da due piatti dedicati all'alloggiamento di altrettante capsule in alluminio, contenenti una il campione, in quantità di circa 10 mg, una il riferimento, nel caso in esame una capsula vuota.

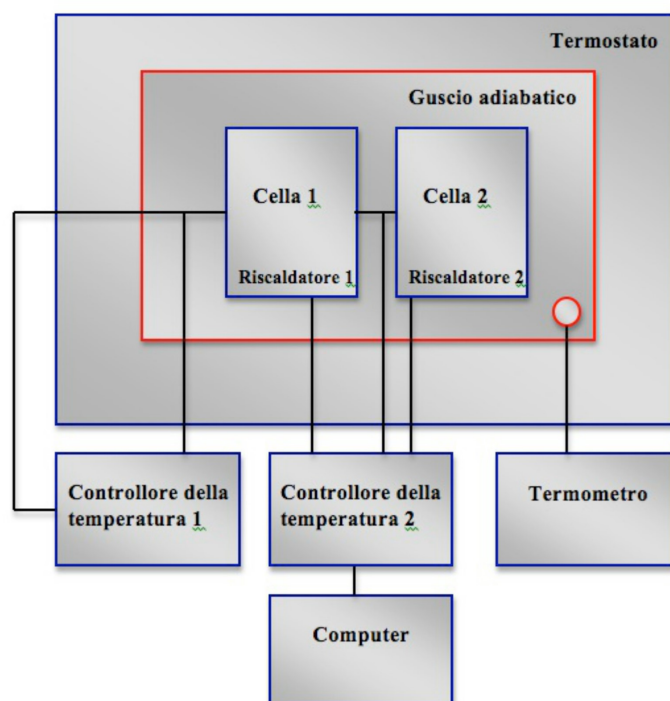


Figura 3.9 Schematizzazione DSC.

Le celle, che costituiscono microcalorimetri, sono mantenute in atmosfera inerte di azoto per tutta la durata della misura, durante la quale sono sottoposte allo stesso programma termico: in assenza di transizioni di fase non si registrano variazioni di temperatura tra campione e riferimento; viceversa, in caso di variazioni di fase, si crea uno squilibrio termico, che viene letto dalle termoresistenze. Tali termoresistenze permettono di controllare la potenza elettrica fornita ai microcalorimetri, ed il flusso di energia che viene fornito o sottratto è finalizzato ad annullare la differenza di temperatura tra campione e riferimento. Il computer interfacciato allo strumento consente sia di impostare il programma, sia di rilevare ed elaborare i dati.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è un parametro, caratteristico dei solidi polimerici, che individua la soglia termica in cui si verifica il passaggio dallo stato rigido-vetroso a quello gommoso, in corrispondenza del quale risultano possibili movimenti di rotazione nella porzione amorfa della catena polimerica. Tale passaggio di stato non avviene in maniera netta, bensì si manifesta come una variazione endoterma della linea di base; il valore di T_g è determinato in corrispondenza della metà della variazione di calore specifico associata alla transizione (Figura 3.10).

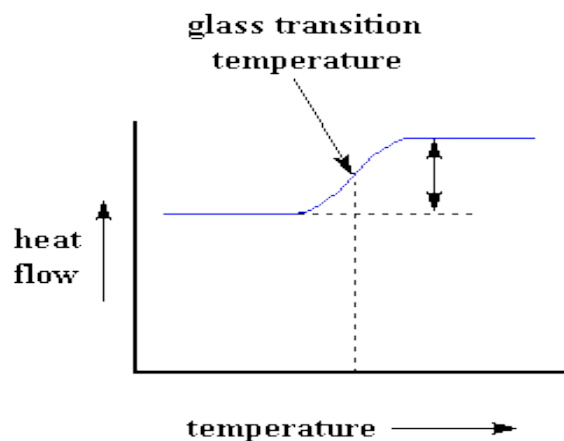


Figura 3.10 Calcolo della T_g .

L'entità della variazione di calore specifico associata alla transizione vetrosa (ΔC_p), direttamente proporzionale alla componente amorfa presente nel materiale, è pari alla distanza verticale tra le linee di base estrapolate alla T_g :

$$\Delta cp = \Delta \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \left(\frac{dQ}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1}$$

dove $(dt/dT)^{-1}$ rappresenta la velocità di scansione.

La temperatura di fusione (T_m) costituisce una transizione termodinamica di primo ordine, alla quale si verifica il passaggio da stato solido a stato fuso; nel tracciato DSC essa si presenta come un picco endotermico (Figura 3.11).

Il valore della T_m si riferisce all'ascissa del picco, mentre l'area sottesa ad esso corrisponde al calore di fusione ΔH_m [J/g], proporzionale alla cristallinità del polimero; il rapporto tra quest'ultima grandezza ed il calore di fusione del polimero completamente cristallino costituisce il grado di cristallinità del materiale.

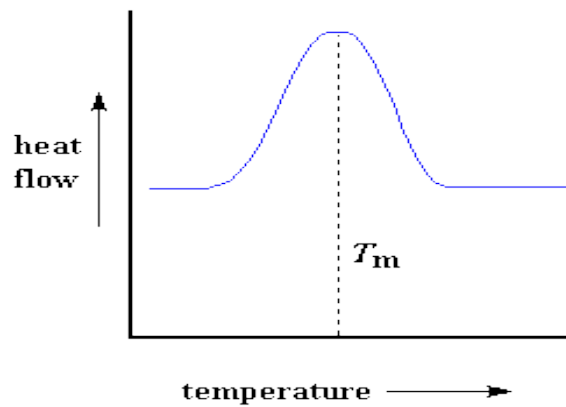


Figura 3.11 Calcolo della T_m .

Inoltre, se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti), si verifica una cessione di calore da parte del materiale (λ cristallizzazione) che si manifesta con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in Figura 3.12.

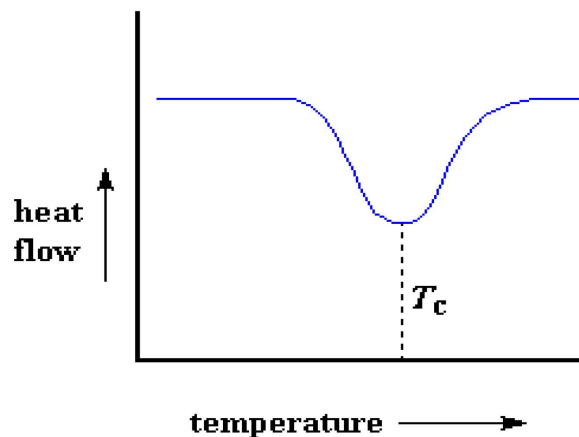


Figura 3.12 Calcolo della T_c .

Le analisi sono state effettuate procedendo con scansioni successive:

- I scansione: il polimero, precedentemente portato a -70°C , viene riscaldato a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una temperatura di 40°C superiore alla temperatura di fusione. Il polimero fuso viene mantenuto alla temperatura impostata per 5 minuti, per poi essere bruscamente raffreddato ($100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) e riportato a -70°C , per limitare il più possibile la ricristallizzazione.
- II scansione: riscaldamento, in seguito a raffreddamento veloce, alle medesime condizioni di velocità e temperatura.
- III scansione: analogo riscaldamento, seguito da un'isoterma della durata di 3 minuti, e da raffreddamento alla velocità di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, fino ad una temperatura di almeno 40°C inferiore a quella in cui si trova il picco di cristallizzazione.

3.5.2 Termogravimetria (TGA)

Con il termine termogravimetria si intende un'analisi che permette di ottenere informazioni sia sulla cinetica del processo di decomposizione sia sulla stabilità termica del materiale oggetto di studio. Queste informazioni risultano di fondamentale importanza per definire il valore di temperatura che non deve essere oltrepassato durante il trattamento del polimero, per non incorrere nella sua degradazione. La tecnica consiste nella determinazione delle variazioni di peso del campione quando esso viene sottoposto ad un graduale aumento di temperatura, in atmosfera controllata (N_2 , O_2 , aria); i cambiamenti di peso sono dovuti a perdite di sostanze volatili, in seguito a processi fisici o chimici che modificano la natura del composto: nel caso dei polimeri, i prodotti di decomposizione saranno CO_2 e acqua. Una tipica curva termogravimetrica, che riporta la variazione percentuale di peso all'aumentare della temperatura, presenta l'andamento illustrato in Figura 3.13. Nella presente Tesi verranno considerate la temperatura a cui corrisponde una perdita di peso pari al 5% ($T_{5\% \text{loss}}$) e la temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita di peso (T_{max}).

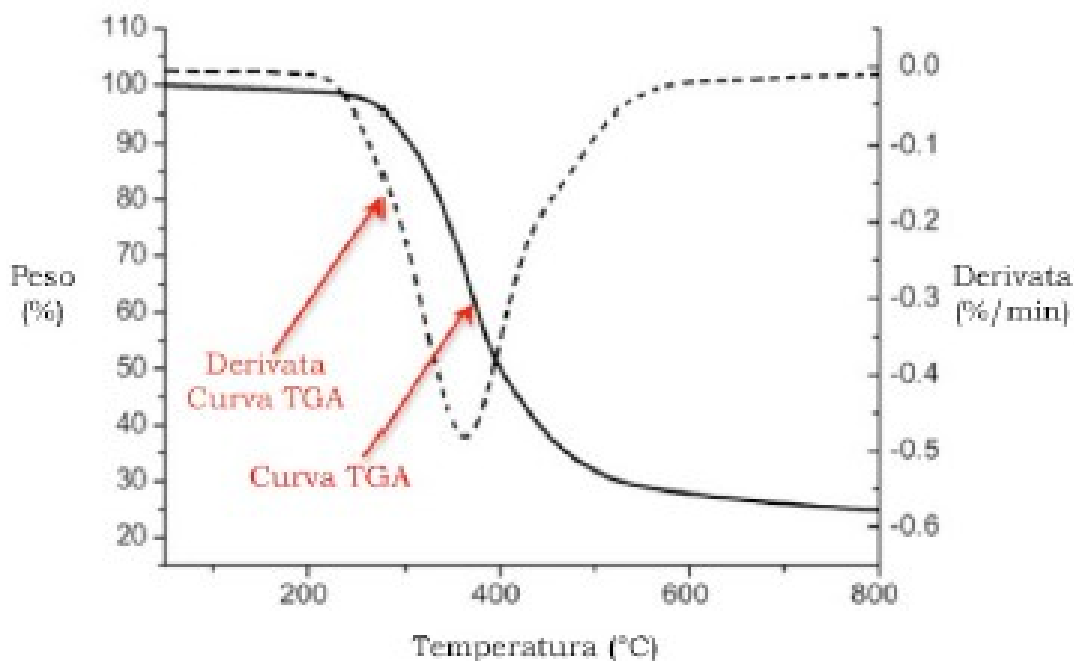


Figura 3.13 Esempio di curva termogravimetrica.

Le prove sono state condotte in atmosfera di azoto su campioni dal peso di circa 5mg, riscaldati alla velocità di 10 °C/min nell'intervallo di temperature 40-800°C, utilizzando la bilancia termogravimetrica PerkinElmer TGA 4000.

3.6 Analisi Diffraattometrica ai Raggi X (WAXS)

La diffraattometria a Raggi X costituisce, insieme alla Risonanza Magnetica Nucleare NMR, una tra le principali tecniche utilizzate per determinare i parametri strutturali e molecolari dei materiali. Si tratta di un'analisi non distruttiva che consente di determinare in maniera non ambigua la struttura del materiale in esame, corrispondente alla conformazione di minima energia; essa permette anche di:

- studiare la dinamica in stato solido;
- analizzare il tipo di legame chimico (semplice o multiplo) e la distanza di legame;
- studiare transizioni di fase, polimorfismo e possibili arrangiamenti spaziali.

Il diffraattometro è costituito da un tubo generatore di Raggi X, alcuni filtri monocromatori (che isolano una specifica lunghezza d'onda λ) e collimatori (per

convogliare le onde elettromagnetiche prodotte in una direzione preferenziale), un piatto porta-campione che viene investito dal fascio, uno specchio monocromatore secondario, ed infine un rivelatore (Figura 3.14).

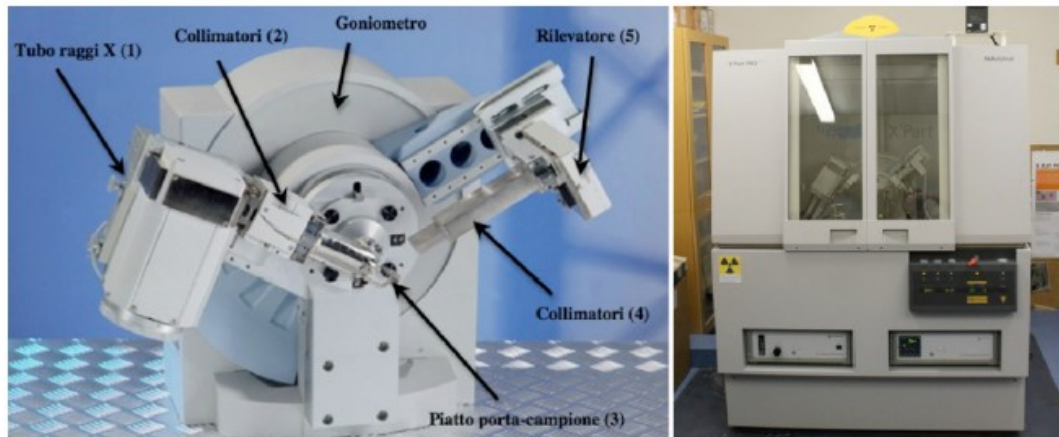


Figura 3.14 Strumentazione XRD.

Il principio di funzionamento della diffrattometria si basa sulla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dove n è un numero intero, λ la lunghezza d'onda del raggio, d la distanza tra i piani reticolari e θ l'angolo di incidenza. Questa formula descrive l'interazione tra il piano cristallino e la radiazione incidente, e permette, sotto le ipotesi di raggi paralleli e in fase, di ricavare la distanza di legame d previa conoscenza della lunghezza d'onda selezionata e dell'angolo di incidenza (Figura 3.15).

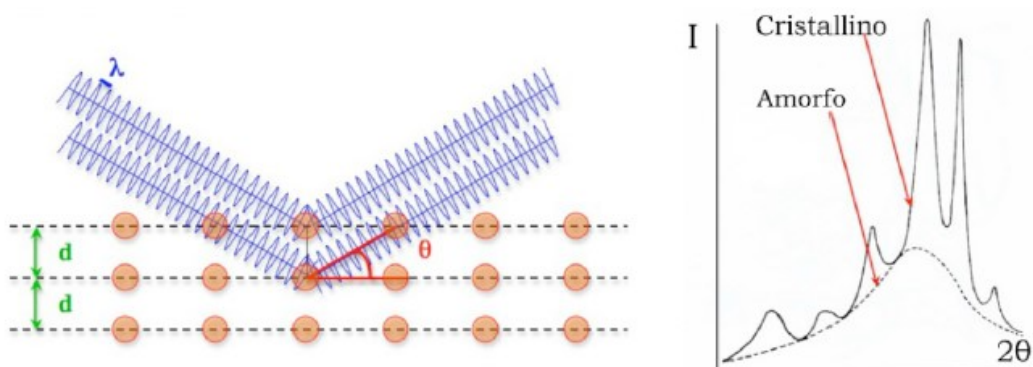


Figura 3.15 Legge di Bragg.

I pattern di diffrazione a Raggi X dei film polimerici sono stati ottenuti per mezzo di un diffrattometro X'PertPro PANalytical, che utilizza la lunghezza d'onda della radiazione $K\alpha$ del rame ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), equipaggiato di detector veloce a stato solido X'Celerator. È stato esplorato l'intervallo 2θ da 5 a 60° con un passo di 0.1° e tempo di conteggio di 100 secondi per punto. Gli indici di cristallinità (χ_c) sono stati calcolati a partire dai diagrammi di diffrazione, effettuando il rapporto tra l'area data dalla frazione di materiale cristallino (A_c) e l'area totale sottostante l'intero profilo di diffrazione (A_t),

$$\chi_c = A_c / A_t$$

A_c è stata ottenuta sottraendo al profilo osservato la curva dovuta alla diffusione del materiale amorfo, modellata come picco a campana sulla linea di base. In tutte le analisi, è stato inoltre tenuto in considerazione lo scattering non coerente.

3.7 Caratterizzazione meccanica

Le misure di resistenza meccanica permettono di studiare le risposte dei materiali a diversi tipi di sollecitazioni. Ad esempio, quando un materiale è sottoposto ad una forza di trazione, esso subisce una deformazione elastica se al termine dell'applicazione della forza il materiale torna nella sua forma originaria, plastica in caso contrario. L'entità di deformazione elastica che un materiale polimerico può tollerare dipende dalla sua struttura chimica, poiché durante la trazione le catene polimeriche si muovono rispetto alla loro posizione originaria; in questo caso, quando la forza viene rimossa, a livello microscopico le catene polimeriche ritornano alla loro posizione originale e il materiale, macroscopicamente, assume nuovamente la sua forma iniziale. In caso di deformazione plastica, invece, le catene polimeriche si spostano in maniera irreversibile, assumendo nuove posizioni all'interno del reticolo.

Si definisce *stress* (tensione, σ) il rapporto tra lo sforzo normale N e l'area della sezione del provino a riposo A :

$$\sigma = \frac{N}{A}$$

e *strain* (deformazione, ε) l'allungamento del provino, rapportato alla lunghezza iniziale l :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Durante la prova si misura il valore dell'allungamento in funzione del carico applicato. I risultati vengono riportati in un diagramma che presenta in ascissa ε ed in ordinata σ , ottenendo la curva sforzo-deformazione caratteristica del materiale. Un andamento tipico è mostrato in Figura 3.16.

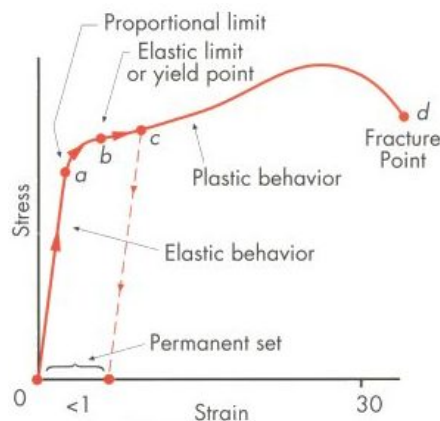


Figura 3.16 Esempio di curva sforzo-deformazione.

La prima parte di questa curva è sempre lineare: in corrispondenza di questo tratto, e fino ad un punto detto limite elastico, il materiale segue la legge di Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

dove E è il modulo di Young, che corrisponde alla pendenza del tratto iniziale rettilineo della curva, ed è tipico di ciascun materiale. Procedendo lungo la curva si arriva ad un punto, detto di snervamento, oltre il quale la deformazione permane anche dopo la rimozione del carico, a causa dello scorrimento dei piani reticolari; il materiale subisce perciò una deformazione permanente. Infine, si giunge in corrispondenza del massimo valore di resistenza raggiunto nel diagramma sforzo-deformazione, σ^B , fino al sopraggiungere della rottura, che si manifesta come la separazione, in due o più parti, del provino sollecitato. Questa descrizione è valida solamente per materiali duttili, poiché i materiali fragili

presentano andamenti caratterizzati dal solo tratto rettilineo, che termina in corrispondenza del punto di rottura. Dal calcolo dell'area sottesa al tratto lineare e di quella sottesa all'intera curva è inoltre possibile ricavare informazioni sulla resilienza e sulla tenacità, definite rispettivamente come l'energia necessaria per deformare irreparabilmente il materiale e l'energia richiesta per portarlo a rottura. Per quanto riguarda i dati ottenuti da queste prove, occorre tenere presente che essi risentono, oltre che del tipo di materiale utilizzato, anche delle condizioni ambientali, quali temperatura e umidità, e delle condizioni sperimentali, come velocità di scorrimento, forma e dimensioni dei provini.

Le proprietà meccaniche che si possono dunque ricavare da una prova di trazione sono:

- modulo di elasticità (E);
- carico di snervamento (σ^y) e corrispondente allungamento percentuale (ε^y);
- carico di rottura (σ^B);
- allungamento percentuale a rottura (ε^B);
- tenacità.

Modulo di elasticità (E): è il rapporto tra il valore dello sforzo (σ) e della deformazione (ε) registrato nella prima parte della prova di trazione, quando il materiale viene deformato elasticamente. Questo significa che se la forza applicata viene tolta, il provino tornerà alla sua lunghezza iniziale. I materiali polimerici mostrano una relazione lineare tra lo sforzo e la deformazione nella regione a comportamento elastico del diagramma sforzo-deformazione. Il modulo di elasticità E è legato alle forze di legame tra gli atomi. Più alto è tale valore, più rigido e meno flessibile è il materiale.

Carico di snervamento (σ^y) e allungamento percentuale (ε^y): il carico di snervamento è una grandezza molto importante per la progettazione di un materiale poiché rappresenta la sollecitazione al di sopra della quale nel materiale si manifestano significative deformazioni plastiche. Non appena viene raggiunto tale valore, qualsiasi altra deformazione subita dal materiale rientra nel campo plastico. Automaticamente viene determinata la percentuale di allungamento al valore di snervamento.

Carico di rottura (σ^B): il carico di rottura è il massimo valore di resistenza raggiunto nel diagramma sforzo-deformazione. Superato tale carico si manifesta

sul provino un restringimento localizzato della sezione (strizione). Conseguentemente lo sforzo nominale diminuisce all'aumentare della deformazione fino al sopraggiungere della rottura, in quanto esso viene calcolato in riferimento alla sezione iniziale del provino e non a quella effettiva. Più il materiale è duttile più sul provino sarà evidente la strizione prima della rottura e quindi maggiore sarà la diminuzione dello sforzo nominale nella curva sforzo-deformazione dopo il raggiungimento del valore massimo. Il carico di rottura non è molto usato nella progettazione dei materiali perché prima che sopraggiunga si verifica su di essi troppa deformazione plastica. Tuttavia può dare importanti informazioni sulla eventuale presenza di difetti nel materiale. Ad esempio, la presenza di porosità può infatti causare un abbassamento del carico di rottura rispetto ai valori normali.

Allungamento percentuale (ϵ^B): l'entità dell'allungamento che un provino subisce durante la prova di trazione fornisce un valore della duttilità di un materiale e in genere viene espressa come allungamento percentuale. In generale, più elevata è la duttilità (cioè più deformabile è il materiale) più è elevato il valore dell'allungamento percentuale. È un parametro di grande importanza tecnologica non solo per la misura della duttilità, ma anche come indice della qualità del materiale. Se sono presenti delle porosità o il materiale è stato danneggiato da un surriscaldamento, l'allungamento percentuale sul provino può diminuire rispetto al normale.

Rottura del materiale: la rottura è la separazione in due o più parti di un solido sollecitato. In generale la rottura dei materiali può essere classificata in duttile o fragile, ma può essere anche mista, cioè un insieme delle due. La rottura duttile avviene dopo una estesa deformazione plastica ed è caratterizzata da basse velocità di propagazione della rottura. La rottura fragile, invece, si propaga velocemente, con corrispondente deformazione plastica molto limitata. La rottura fragile è correlata alla struttura cristallina del materiale. Infatti, più il materiale è cristallino, più la rottura è di tipo fragile a causa del limitato numero di piani di scorrimento.

Le prove meccaniche sono state condotte utilizzando un dinamometro Instron 4465 con cella di carico 500 N. Lo strumento è costituito da una struttura rigida di base e una traversa mobile posta nella parte superiore. A partire dai film

polimerici, sono state ottenute striscioline rettangolari dalle dimensioni di 5x40 mm, il cui spessore è stato misurato in tre punti diversi per mezzo di un micrometro: lo spessore utilizzato ai fini dell'analisi è stato ottenuto operando una media sulle tre misure. I provini sono stati dunque fissati per mezzo di agganci, in maniera tale da presentare un tratto utile di 20mm, e l'applicazione del carico è avvenuta tramite il movimento verso l'alto della struttura superiore; il valore della forza impressa viene misurato dalla cella di carico, mentre l'allungamento è stato determinato sulla base della distanza percorsa dalla traversa mobile.

Le prove sono state condotte a temperatura ambiente con velocità pari a 10 mm/min. Per ogni campione sono state effettuate misure su 6 provini diversi e il modulo elastico, calcolato dalla pendenza del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione ottenuta, è stato riportato come valore medio \pm deviazione standard delle sei prove.

3.8 Studio di degradazione in compost

Le prove di degradazione dei polimeri oggetto di studio sono state eseguite utilizzando il compost gentilmente fornito dalla società "Nuova Geovis S.p.A." - Gruppo HERA di Sant'Agata Bolognese (BO), che gestisce lo smaltimento dei rifiuti.

I campioni, dal peso di circa 15-25mg, sono stati preparati tagliando quadrati di 1cm² a partire dai film precedentemente stampati. Tali campioni sono stati collocati all'interno di provette in cui era stato precedentemente inserito uno strato di compost, e poi ricoperti, a loro volta, da un ulteriore strato di materiale organico. Sono stati quindi aggiunti 2ml di acqua e sono state chiuse le provette avvitando parzialmente il tappo. Le provette sono state a loro volta inserite in un bagno incubatore pieno di acqua distillata alla temperatura di 60°C: l'acqua ha il compito di mantenere i campioni a temperatura costante durante tutto il processo degradativo (Figura 3.17).

I 4 prelievi, effettuati in duplicato (al fine di avere una più corretta statistica del risultato finale), sono stati programmati ad intervalli di tempo regolari, tenendo

conto dell'andamento della degradazione. Prima di procedere con le misure di perdita di peso, tutti i campioni sono stati lavati dallo sporco con una soluzione al 70% di etanolo e acqua distillata, e lasciati ad asciugare per qualche giorno in essiccatore.



Figura 3.17 Bagno incubatore a temperatura e umidità controllata.

3.9 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)

I campioni ottenuti dalle prove di compostaggio sono stati recuperati e analizzati tramite microscopia a scansione elettronica (SEM). Il SEM è un tipo di microscopio elettrico che non sfrutta, come sorgente di radiazioni, fotoni luminosi, bensì un fascio di elettroni focalizzati ed indirizzati sul campione, i quali posseggono un potere investigativo, in termini di risoluzione, molto elevato (nell'ordine di frazioni di nanometro). Questo fascio elettronico (fascio primario), emesso da una sorgente mobile, viene pilotato (punto dopo punto, riga dopo riga) su una piccola zona rettangolare di campione. Nell'interazione campione-particella vengono emessi diversi tipi di particelle, tra cui gli elettroni secondari, che vengono catturati da un detector, convertiti in segnale elettrico, e trasdotti in un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo. Le parti principali di cui si compone la strumentazione SEM (Figura 3.18) sono: una sorgente d'illuminazione (un cannone elettronico che sfrutta o l'emissione termoelettrica o l'emissione per effetto di campo), un sistema per il vuoto spinto, una o più lenti elettromagnetiche, alcuni deflettori, una lente

obiettivo, un detector rivelatore di segnale, un sistema trasduttore che trasforma il segnale elettrico in immagini, ed una camera porta-campioni.

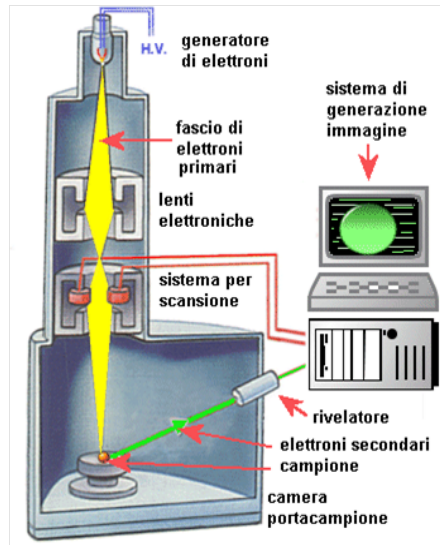


Figura 3.18 Schema di strumentazione SEM.

Prima di procedere all'analisi, frammenti di film polimerico sono stati fissati su appositi supporti in alluminio, detti stub. Come adesivo è stato usato un nastro adesivo a base di grafite, che possiede le caratteristiche di conduttività adatte all'esecuzione della prova. Sul provino così realizzato è stato disposto un sottile strato di oro tramite "sputtering" in vuoto, sempre al fine di ottenere una conduttività adeguata per l'esecuzione della prova; per la deposizione dell'oro è stato utilizzato un metallizzatore Emitech K550 (Quorum Technologies, UK).

L'analisi è stata condotta con un microscopio elettronico a scansione Philips 515 (Philips, Olanda), utilizzando una tensione di 15 keV e ingrandimenti di 1000x.

CAPITOLO 4 : RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 Sintesi e caratterizzazione molecolare

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione effettuate sugli omopolimeri poli(butilene 2,5-tiofenato) (PBTF) e poli(butilene adipato) (PBA) e sui loro copolimeri statistici poli(butilene tiofenato/adipato) (PBF_xPBDG_y), sintetizzati secondo le metodologie descritte nel Capitolo 3; x e y rappresentano rispettivamente la percentuale in moli di co-unità BTF e BA nei polimeri finali ad elevato peso molecolare.

I polimeri purificati in accordo alla procedura descritta nella parte sperimentale si presentano sotto forma di polveri leggermente gialle. I dati relativi alla caratterizzazione molecolare sono riportati in Tabella 4.1: come si può notare, tanto gli omopolimeri quanto i copolimeri a diversa composizione presentano pesi molecolari relativamente elevati e comparabili.

Tabella 4.1 Dati di caratterizzazione molecolare, termogravimetrica e diffrattometrica.

Polimeri	M_n	D	%BA	B	L_{BA}	L_{BTF}	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	X_c (%)
PBA	32600	2.4	100	-	-	-	327	350	47 ± 4
P(BA90BTF10)	28300	2.7	85	1.01	6.9	1.2	348	368	37 ± 3
P(BA70BTF30)	27700	2.6	67	1.04	2.5	1.6	361	395	12 ± 2
P(BA50BTF50)	24600	2.5	48	1.01	2.1	1.9	366	396	24 ± 2
P(BA30BTF70)	18300	2.5	26	0.98	1.4	3.8	372	398	26 ± 3
P(BA10BTF90)	23900	2.6	11	1.04	1.1	9.1	373	395	34 ± 2
PBTF	20800	2.5	0	-	-	-	372	394	26 ± 3

La struttura chimica e la composizione effettiva, così come il grado di statisticità b , sono stati determinati tramite analisi 1H -NMR. Lo spettro ottenuto è risultato coerente con la struttura prevista, permettendo di escludere la presenza di reazioni

secondarie durante la polimerizzazione (si veda a titolo di esempio lo spettro del copolimero P(BA70BTF30) riportato in Figura 4.1 A).

In particolare, si possono notare i segnali caratteristici dei protoni aromatici dell'anello tiofenico (*a*) a δ 7.73 ppm e quelli dei metileni corrispondenti alla co-unità adipica localizzati a δ 2.32 ppm (*d*): dall'intensità relativa di tali segnali *a* ed *d* si è calcolata la composizione effettiva, che è risultata molto vicina a quella di alimentazione ad indicare una reattività molto simile dei due diacidi.

Come noto la disposizione delle unità comonomeriche lungo la catena polimerica, alternata, a blocchi o random, influenza sensibilmente le proprietà finali del materiale. Considerate le elevate temperature di reazione e l'utilizzo del Titanio(tetrabutossido), che come noto favorisce le reazioni di transesterificazione, come catalizzatore, ci si aspetta una distribuzione statistica delle sequenze.

Tale previsione è stata confermata con la spettroscopia NMR attraverso il calcolo del grado di statisticità *b*; tramite NMR si sono potute dunque ottenere informazioni sull'architettura molecolare dei copolimeri oggetto del presente studio. Nei copolimeri, come evidenziato in Figura 4.1 B, per il P(BA70BTF30), oltre al picco relativo ai protoni metilenici *b* della sub-unità glicolica relativa ai segmenti BTF, indicati con TF-TF, e a quelli dei protoni metilenici *f* della sub-unità glicolica dei segmenti BA, indicati con A-A, si osservano due nuovi picchi (*b** e *f**) nella regione $\delta = 4.0$ e $\delta = 4.5$ riconducibili alle forme miste. Queste ultime sono indicate con le sigle TF-A e A-TF.

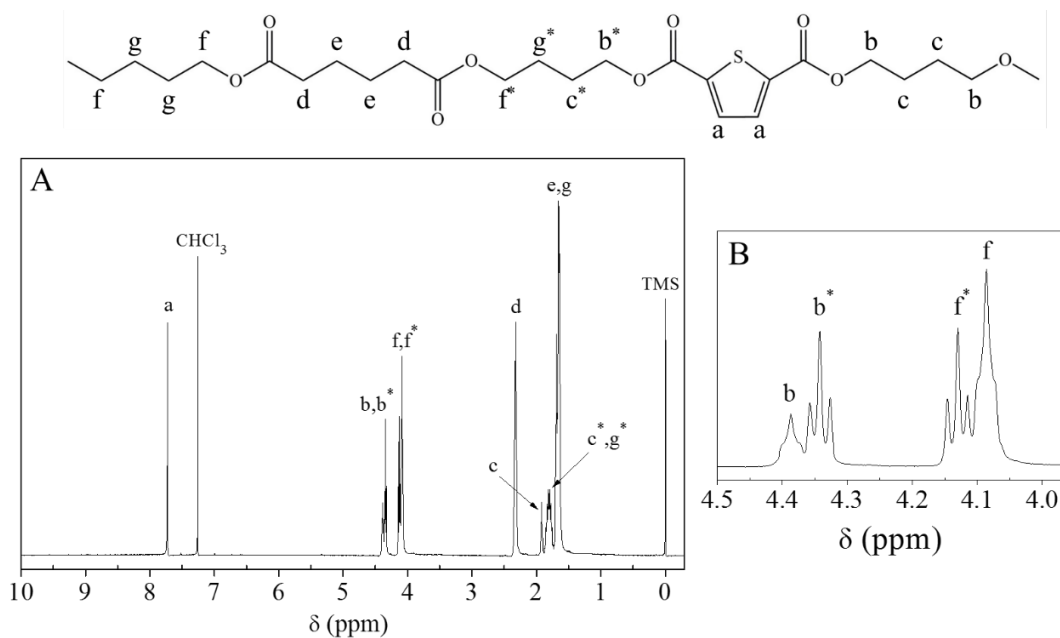


Figura 4.1 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del copolimero P(BA70BTF30) con assegnazione dei picchi (A) ed espansione della zona 3.9 – 4.5 ppm (B).

Il grado di statisticità b è definito come:

$$b = P_{A-TF} + P_{TF-A} \quad (1)$$

mentre P_{A-TF} e P_{TF-A} corrispondono rispettivamente a:

$$P_{A-TF} = [(I_{A-TF} + I_{TF-A})/2] / [(I_{A-TF} + I_{TF-A})/2 + I_{A-A}] \quad (2)$$

$$P_{TF-A} = [(I_{A-TF} + I_{TF-A})/2] / [(I_{A-TF} + I_{TF-A})/2 + I_{TF-TF}] \quad (3)$$

dove P_{TF-A} e P_{A-TF} sono, rispettivamente, la probabilità di trovare un'unità TF vicino ad un'unità A e la probabilità di trovare un'unità A vicino ad unità TF . I_{TF-A} , I_{A-TF} , I_{TF-TF} e I_{A-A} rappresentano l'integrale dell'aria sottesa ai picchi relativi alle varie combinazioni $TF-A$, $A-TF$, $TF-TF$ e $A-A$.

Il grado di randomizzazione b è uguale a 1 per i copolimeri statistici, vale 2 per i copolimeri alternati, ed è compreso tra 0 e 1 per i copolimeri a blocchi.

La Tabella 4.1 riporta i valori di b ottenuti per i campioni in esame. In tutti i casi, esso risulta praticamente unitario, indicando la natura statistica dei copolimeri sintetizzati.

Si è altresì calcolata la lunghezza delle sequenze dei due tipi in accordo alla formula (Tabella 4.1):

$$L_{BA} = 1/P_{A-TF} \quad (4)$$

$$L_{BTF} = 1/P_{TF-A} \quad (5)$$

Come prevedibile, una più alta frazione molare delle co-unità BTF comporta sequenze BTF più lunghe e viceversa.

4.2 Caratterizzazione termica e strutturale

L'analisi termogravimetrica (TGA), condotta in atmosfera inerte di azoto, ha permesso di valutare la stabilità termica dei campioni oggetto della presente Tesi.

In particolare sono state determinate la temperatura di inizio e di massima decomposizione. La conoscenza di tali temperature è di fondamentale importanza, in quanto consente di processare il materiale senza incorrere in problemi legati a processi di degradazione termica.

La perdita di peso avviene in tutti i casi in un unico step, benchè il cosiddetto "*char residue*", ovvero il residuo a fine prova, cambi a seconda del polimero: il PBTF è il polimero caratterizzato dal più alto *char residue*, il PBA dal più basso, i copolimeri si collocano tra i due omopolimeri di riferimento, con un *char residue* che aumenta all'aumentare del contenuto di co-unità BTF in catena (Figura 4.2).

Per quanto concerne la stabilità termica, il PBTF aromatico risulta termicamente più stabile del poliestere alifatico PBA, come previsto sulla base del meccanismo di decomposizione generale proposto per i poliesteri. Infatti, la formazione di gruppi vinilici e carbossilici per scissione dei gruppi estere, avviene più facilmente nei sistemi più flessibili, quali appunto i poliesteri alifatici. I copolimeri presentano un comportamento intermedio: la loro stabilità termica risulta funzione della composizione, ovvero è tanto più elevata quanto maggiore il contenuto di co-unità aromatiche in catena. E' interessante notare che tutti i campioni risultano comunque caratterizzati da una stabilità termica superiore a 325°C.

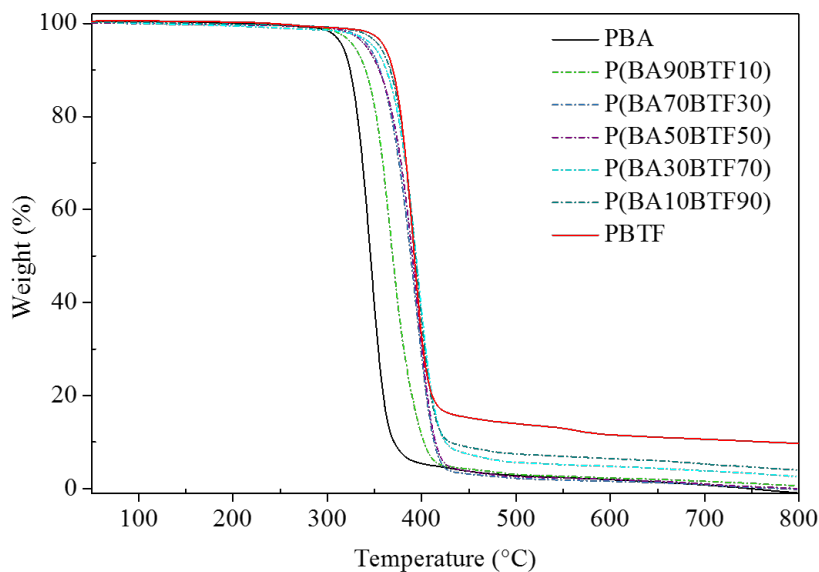


Figura 4.2 Curve TGA del PBA, PBTF e dei copolimeri P(BAxBTFy) (N₂, 10 °C/min).

Prima di effettuare ulteriori caratterizzazioni, dai campioni oggetto del presente studio sono stati realizzati dei film per pressofusione, che sono stati conservati a temperatura ambiente per due settimane, allo scopo di uniformare la loro storia termica. Studi precedentemente condotti dal gruppo di ricerca presso cui è stata condotta la presente Tesi hanno permesso di garantire che due settimane sono sufficienti per il raggiungimento di una cristallinità di equilibrio.

Le curve calorimetriche dei campioni mantenuti a temperatura ambiente per due settimane dopo pressofusione sono riportati in Figura 4.3, mentre i corrispondenti dati sono raccolti in Tabella 4.2.

In prima scansione tutti i polimeri oggetto del presente studio mostrano lo stesso comportamento di fase: essi risultano infatti tutti semicristallini, come evidenziato dalle corrispondenti curve calorimetriche caratterizzate da una variazione endoterma della linea di base associata al fenomeno di transizione vetrosa seguita a più alta temperatura da un picco endotermico di fusione relativo alla porzione cristallina del materiale. Per quanto concerne le temperature di tali transizioni, esse risultano significativamente diverse per i due omopolimeri: il PBTF caratterizzato dalla presenza di un anello aromatico ha T_g e T_m significativamente più elevate di quelle del PBA a struttura alifatica (vedi Tabella 4.2). L'effetto

della copolimerizzazione è evidente sia sulla temperatura di transizione vetrosa T_g , che sulla temperatura di fusione T_m . In particolare, i copolimeri presentano un comportamento intermedio che dipende strettamente dalla composizione: per quanto concerne la transizione vetrosa, la T_g diminuisce progressivamente all'aumentare del contenuto di co-unità BA in catena. Le unità butilene adipato, infatti, impartiscono alla catena macromolecolare del PBTF una maggiore flessibilità, determinando per l'appunto una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa.

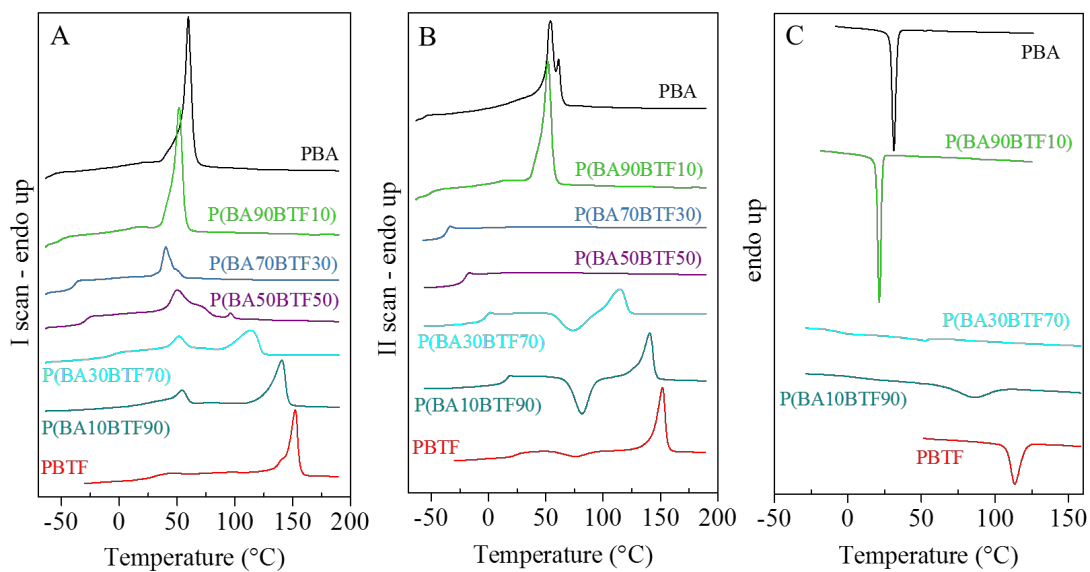


Figura 4.3 Curve calorimetriche di PBA, PBTF e P(BA x BTf y). A) I scan; B) II scan dopo tempra dal fuso; C) raffreddamento dal fuso a 5 °C/min.

Tabella 4.2 Dati di caratterizzazione termica

Polimeri	I scan				II scan						
	T _g (°C)	ΔC _p (J/g °C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _g (°C)	ΔC _p (J/g °C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _{cc} (°C)
PBA	-57	0.04	60	65	-57	0.103	-	-	61	43	31
P(BA90BTF10)	-48	0.12	52	54	-50	0.16	-	-	52	43	21
P(BA70BTF30)	-39	0.37	40	14	-39	0.41	-	-	-	-	-
P(BA50BTF50)	-23	0.34	52-96	24-1	-23	0.41	-	-	-	-	-
P(BA30BTF70)	-5	0.17	52-115	8-20	-5	0.33	74	18	115	18	51
P(BA10BTF90)	14	0.19	54-141	9-29	14	0.34	81	29	141	29	85
PBTF*	31	0.212	152	30	29	0.292	76	6	152	30	113

Per quanto concerne il fenomeno della fusione, nel caso di PBTF, PBA, P(BA90BTF10) e P(BA70BTF30) si osserva un'unica endoterma, che nel caso del copolimero P(BA70BTF30) presenta una spalla nella regione delle alte temperature; le curve DSC del P(BA10BTF90) e del P(BA30BTF70), oltre alla fusione principale a più alta temperatura, che risulta più allargata, mostrano un secondo fenomeno endotermico a temperatura costante intorno ai 50°C di piccola entità. Nel copolimero P(BA50BTF50) il fenomeno endotermico a bassa temperatura diventa preponderante rispetto a quello a più alta temperatura, risulta ampio e caratterizzato da una spalla pronunciata sul versante delle alte temperature.

Le temperature di fusione sono riportate in Figura 4.4 in funzione della composizione espressa come frazione molare di co-unità aromatiche. Innanzitutto, si osservano due rami indipendenti, andamento tipico dei copolimeri statistici dove entrambi i comonomeri sono in grado di cristallizzare, ma solo quello presente in maggior quantità prende parte al processo di cristallizzazione, con le unità comonomeriche presenti in minore quantità completamente escluse dalla fase cristallina o parzialmente incorporate in essa (quadrati rossi e neri in Figura 4.4). L'andamento è altresì complicato dalla presenza di una terza serie di punti

(tondi verdi) relativi ad un fenomeno endotermico che si manifesta a temperatura costante con la composizione.

Per quanto concerne i corrispondenti calori di fusione, nel caso dei copolimeri ricchi in co-unità BA

si può notare come l'introduzione di comonomero nella catena del PBA porti ad una riduzione del calore di fusione (si veda Tabella 4.2).

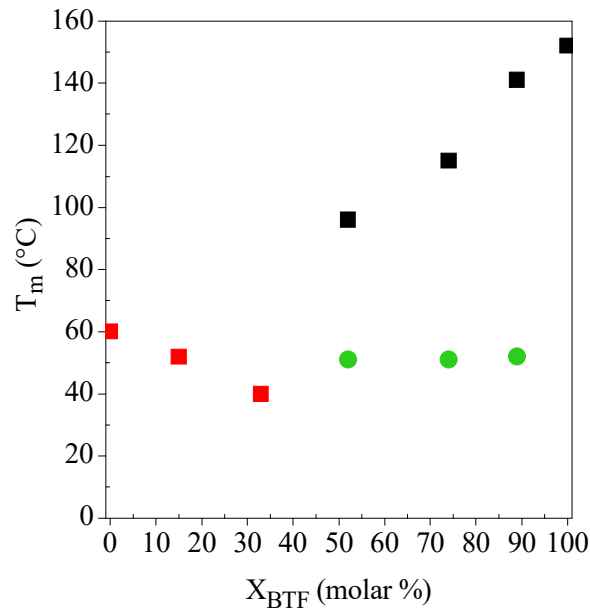


Figure 4.4 Grafico T_m /composizione per I copolimeri P(BAxBTFy).

La situazione è più complessa nel caso dei copolimeri ricchi in BTF: il copolimero P(BA10BTF90) risulta più cristallino del PBTF, mentre il P(BA30BTF70) è caratterizzato da un grado di cristallinità comparabile all'omopolimero. Il copolimero contenente quantità equimolari delle due unità comonomeriche è meno cristallino rispetto al P(BA30BTF70).

Il maggiore calore di fusione del P(BA10BTF90) rispetto a quello del PBTF può essere spiegato tenendo conto che l'omopolimero è caratterizzati da una $T_g > T_{amb}$ e quindi a temperatura ambiente le sue catene sono bloccate nello stato vetroso e non possono ulteriormente evolvere durante il periodo di permanenza a 25°C, previo all'analisi termica.

Per studiare l'origine del complesso comportamento a fusione dei diversi campioni sintetizzati, e determinare ove possibile il tipo di fase cristallina presente, si è ricorso all'analisi diffrattometrica ai raggi-X (WAXS). I diagrammi di diffrazione dei copolimeri sono riportati in Figura 4.5, insieme a quello degli omopolimeri di riferimento. I profili sono tipici dei materiali semicristallini avendo alcuni riflessi ben evidenti, caratteristici della porzione ordinata del materiale, sovrapposti a una linea di base a campana, dovuta alla presenza di materiale amorfo. Per quanto concerne i due omopolimeri, lo spettro di diffrazione del PBA presenta tre riflessi intensi e stretti a 21.59° , 22.27° e 23.96° (2θ) che corrispondono rispettivamente alle distanze interplanari $d = 4.10 \text{ \AA}$, 3.99 \AA e 3.71 \AA . Tale profilo è caratteristico dei riflessi 110, 020, 021 della fase α del PBA. Il profilo di diffrazione del PBTF è altresì caratterizzato da due riflessi più intensi ($2\theta = 23.0^\circ$, 26.73° ; $d = 3.86 \text{ \AA}$, 3.33 \AA) e da altri meno intensi ($2\theta = 17.19^\circ$, 20.30° , 24.71° ; $d = 5.15 \text{ \AA}$, 4.37 \AA , 3.60 \AA). Nei copolimeri contenenti dal 90 al 70 % in moli di unità BA la fase cristallina che si sviluppa è la caratteristica fase α del PBA, benchè nel copolimero P(BA90BTF10) si assista ad una modesta riduzione del grado di cristallinità, mentre nel copolimero P(BA70BTF30) tale riduzione risulti significativa (Tabella 4.1). Nei copolimeri a contenuti maggiori di BTF ($\geq 50\%$ in moli) si osserva un significativo cambiamento del profilo di diffrazione che risulta caratterizzato da una curva a campana su cui si sviluppano due riflessi allargati, la cui posizione corrisponde a quella dei riflessi più intensi presenti nel profilo di diffrazione del PBTF, a riprova che in questi copolimeri si sviluppa una fase cristallina isomorfa con quella del PBTF.

Sfortunatamente, l'analisi WAXS condotta a tutt'oggi non ha permesso di spiegare il complesso comportamento a fusione dei copolimeri oggetto della presente Tesi: infatti ulteriori esperimenti sono in corso e sono stati pianificati presso i laboratori del gruppo con cui è stata condotta la presente Tesi. È opportuno sottolineare che entrambi gli omopolimeri di riferimento sono caratterizzati da polimorfismo e che studi precedentemente condotti dal gruppo di ricerca hanno evidenziato come la copolimerizzazione possa indurre la formazione di un'ulteriore fase polimorfa.

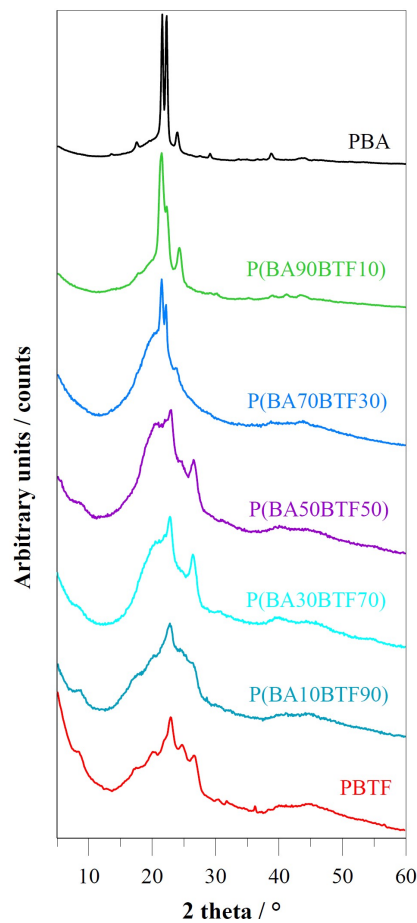


Figura 4.5 Diagrammi di diffrazione di PBTF, PBA e loro copolimeri.

Per valutare se la tendenza a cristallizzare dei due omopolimeri di riferimento diminuisca in seguito all'inserimento in catena di co-unità di tipo diverso, sono stati condotti esperimenti di cristallizzazione in condizioni non isoterme. È noto da letteratura che il tempo di semicristallizzazione, ottenibile da misure di cinetica di cristallizzazione in condizioni isoterme, è correlato alla temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione (T_{cc}) ottenuto in condizioni non isoterme. Le curve esoterme di cristallizzazione dei campioni oggetto del presente studio sono riportate in Figura 4.3C. Si può notare come la T_{cc} diminuisce regolarmente con la diminuzione del contenuto di co-unità cristallizzabile, ovvero all'aumentare della co-unità non cristallizzabile (BA o BTF). Nei copolimeri P(BA70BTF30) e P(BA50BTF50) il processo di cristallizzazione è completamente inibito anche a bassissime velocità ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Tali risultati confermano che la perfezione della fase cristallina è fortemente influenzata dalla regolarità costituzionale, che nei copolimeri è drasticamente diminuita per effetto dell'introduzione lungo la catena polimerica di unità comonomeriche.

L'effetto della copolimerizzazione sulla fase amorfa è stato ulteriormente indagato analizzando il comportamento termico dei campioni dopo rapido raffreddamento dal fuso ("*quenching*"). Utilizzando una velocità di raffreddamento superiore alla velocità di cristallizzazione del polimero risulta, infatti, possibile impedirne la completa cristallizzazione; in tal modo si ottiene un materiale con grado di cristallinità sufficientemente basso da permettere di rilevare, in fase di riscaldamento, un fenomeno di transizione vetrosa intenso. Come noto, il fenomeno della transizione vetrosa di un materiale parzialmente cristallino risulta diverso rispetto a quello del materiale analogo completamente amorfo. Sebbene sull'argomento in letteratura siano riportati risultati contrastanti, è comunemente accettato che la cristallinità agisca come punto di reticolazione in una struttura polimerica, riducendo perciò la mobilità delle catene amorfiche e quindi alzando il valore di T_g .

Le curve calorimetriche dei campioni sottoposti a *quenching* sono riportate in figura 4.3B e i corrispondenti dati raccolti in Tabella 4.2: come si può desumere dal grafico, si osservano tre diversi comportamenti. Il comportamento di fase del PBA e del copolimero P(BA90BTF10) non differiscono rispetto alla prima scansione, ovvero il profilo DSC è caratteristico di campioni semicristallini. Le curve DSC dei copolimeri P(BA30BTF70) e P(BA50BTF50) sono caratteristiche di materiali completamente amorfi dato che il corrispondente tracciato presenta solo il salto corrispondente alla transizione vetrosa. Un comportamento diverso caratterizza P(BA30BTF70), P(BA10BTF90) e PBTF: il tracciato DSC mostra infatti, una volta superata T_g , un picco esotermo di cristallizzazione in scansione seguito a più alta temperatura dal picco di fusione. Nel caso di P(BA30BTF70), P(BA10BTF90), essendo dopo *quenching* il $\Delta H_c \cong \Delta H_m$, i campioni risultano totalmente vetrificati nello stato amorfo. Diverso il comportamento di fase dell'omopolimero PBTF, per il quale $\Delta H_c < \Delta H_m$ a riprova della natura

semicristallina di questo polimero, che non può essere vetrificato in uno stato completamente amorfo per rapido raffreddamento dal fuso.

Come si può vedere dalla figura 4.3B e dai dati raccolti nella Tabella 4.2, i copolimeri dopo fusione e tempra risultano caratterizzati da un'unica transizione vetrosa in posizione intermedia rispetto a quelle dei due omopolimeri, La temperatura di transizione vetrosa è influenzata dalla quantità di co-unità BTF presente in catena, aumentando regolarmente all'aumentare del contenuto di tali co-unità.

Si è quindi proceduto a verificare l'applicabilità delle varie equazioni proposte in letteratura per descrivere l'andamento di T_g con la composizione. In Figura 4.6 sono riportate le temperature di transizione vetrosa di seconda scansione, in funzione della frazione molare di unità BBF (X_{BTF}). La curva rossa indica l'andamento teorico della T_g descritta secondo l'equazione di Fox (vedi Capitolo 1). I dati sperimentali dei copolimeri oggetto del presente studio risultano più bassi dei valori teorici, anche se seguono lo stesso andamento, ovvero la T_g diminuisce all'aumentare del contenuto di unità BA.

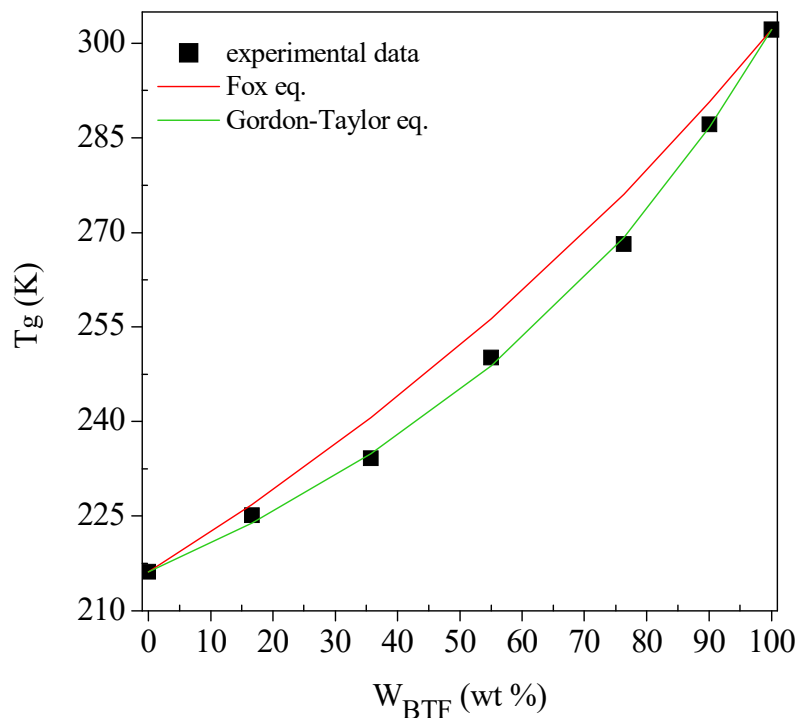


Figura 4.6 Grafico T_g /composizione per i copolimeri statistici P(BAxBTFy). Curve teoriche di T_g vs. composizione, calcolata sulla base della equazione di Gordon-Taylor (curva verde) ed equazione di Fox (curva rossa).

Tale risultato non sorprende più di tanto dato che è ben noto da letteratura che l'equazione di Fox ha delle limitazioni non tenendo conto di fattori come la struttura chimica e la mobilità della catena polimerica. In Figura 4.6 è indicato anche l'andamento della T_g previsto dall'equazione di Gordon Taylor (vedi Capitolo 1) rappresentata dalla curva verde. Quest'ultima, rispetto all'equazione di Fox, contiene un fattore di correzione sperimentale k . Per il sistema copolimerico oggetto della presente Tesi, il parametro empirico $K=2.0$ permette una buona interpolazione dei dati sperimentali.

4.3 Caratterizzazione meccanica

Lo studio del comportamento meccanico di un materiale è fondamentale per prefigurare possibili applicazioni in un certo ambito. Per valutare le performances meccaniche di PBA, PBTF e loro copolimeri, essi sono stati sottoposti a prove

tensili. In Tabella 4.3 sono raccolti i risultati ottenuti in termini di modulo elastico (E), carico a rottura (σ_b) e deformazione a rottura (ϵ_b).

Tabella 4.3 Dati di caratterizzazione meccanica.

Polimero	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PBA	287 ± 20	43.7 ± 6.0	1190 ± 62
P(BA90BTF10)	186 ± 10	15.8 ± 7.0	1352 ± 153
P(BA70BTF30)	191 ± 4	1.2 ± 0.4	271 ± 85
P(BA50BTF50)	53.3 ± 3	5.4 ± 1.1	72 ± 7
P(BA30BTF70)	181 ± 12	7.8 ± 0.5	122 ± 20
P(BA10BTF90)	543 ± 24	14.0 ± 1.5	207 ± 14
PBTF	160 ± 10	15.0 ± 4.0	580 ± 60

Dai risultati ottenuti, innanzitutto si evince una dipendenza del modulo elastico dalla composizione: il comportamento meccanico appare strettamente correlato ai risultati calorimetrici e diffrattometrici, che danno rispettivamente informazioni sulla mobilità della fase amorfa e sul grado di cristallinità dei materiali.

In base al comportamento osservato, i campioni oggetto della presente Tesi possono essere divisi in due gruppi: uno è costituito dai campioni PBA, P(BA90BTF10) e P(BA70BTF30), l'altro da P(BA50BTF50), P(BA30BTF70), P(BA10BTF90) e PBTF. Per quanto concerne il primo gruppo, va sottolineato che sia la flessibilità che il grado di cristallinità aumentano regolarmente all'aumentare del contenuto di co-unità BA, ma i due fattori hanno un effetto che, seppure concomitante, è opposto. Infatti, maggiore flessibilità delle catene comporta una diminuzione del modulo elastico, mentre un aumento della cristallinità si traduce in un aumento della rigidità del materiale, ovvero in un aumento di E. Dai risultati ottenuti si evince che il grado di cristallinità determina l'andamento. Per quanto concerne il secondo gruppo di campioni, l'andamento del modulo elastico è spiegabile ancora una volta sulla base del grado di cristallinità dei campioni. Infatti il copolimero P(BA10BTF90), che all'interno di questo gruppo è caratterizzato dal più elevato grado di cristallinità presenta un modulo elastico che è triplo rispetto a quello dell'omopolimero PBTF, a dispetto della

presenza lungo la catena macromolecolare del 10% in moli di co-unità flessibili BA. Il copolimero P(BA30BTF70), che ha un X_c paragonabile a quello del PBTF, presenta in effetti un modulo comparabile all'omopolimero. Quando la quantità di co-unità alifatiche flessibili diventa elevata, come nel copolimero P(BA50BTF50), la mobilità della fase amorfa diviene fattore predominante rispetto al grado di cristallinità, che risulta di poco inferiore rispetto all'omopolimero ($\cong 8\%$).

Per quanto riguarda il carico a rottura, esso diminuisce al diminuire della quantità di co-unità BA in catena, a seguito di una diminuzione del grado di cristallinità; nel caso dei copolimeri ricchi in co-unità aromatiche, il fattore flessibilità, regolato dalla quantità di co-unità alifatiche presenti, risulta predominante (σ_b infatti diminuisce all'aumentare del contenuto di co-unità BA).

Da ultimo, il PBA e il copolimero P(BA90BTF10) sono caratterizzati da elongazioni a rottura superiori al 1100%, mentre tutti gli altri campioni hanno valori di ϵ_b , più bassi compresi nell'intervallo 100-600%, probabilmente a causa di una consistente quantità di co-unità aromatiche lungo la catena macromolecolare. Occorre segnalare il peculiare comportamento meccanico del copolimero P(BA50BTF50), il cui tracciato calorimetrico e il cui profilo diffrattometrico suggeriscono la copresenza in questo copolimero di più fasi cristalline segregate generate dal comportamento polimorfo di entrambi gli omopolimeri.

4.4 Studi di compostabilità

Come menzionato nell'Introduzione e nello Scopo, il nuovo sistema di materiali *biobased* sintetizzati sono proposti come valide alternative all'Ecoflex di BASF, che è certificato compostabile. Si è dunque ritenuto interessante verificare la compostabilità di questi nuovi materiali, seppure su preliminare scala di laboratorio.

Il PBTF, il PBA ed i relativi copolimeri, sono stati incubati in compost secondo le condizioni descritte nel Paragrafo 3.8. Ogni campione è stato prelevato dopo diversi tempi di incubazione: 17, 33, 54, 73 giorni.

In Figura 4.7 sono rappresentate le perdite di peso gravimetrico dei campioni sottoposti alle prove di compostaggio a diversi tempi di incubazione.

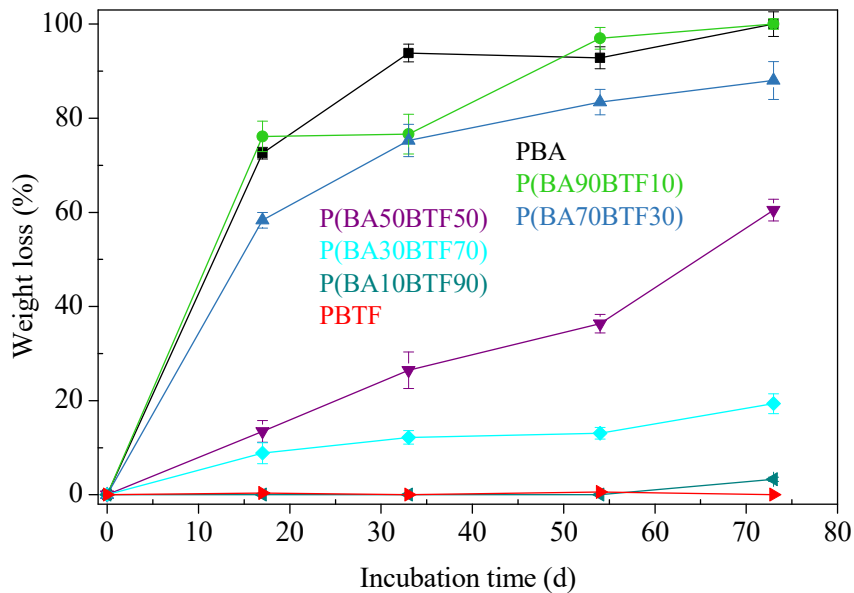


Figura 4.7 Perdite di peso gravimetriche per il PBA, PBTF e per i copolimeri P(BAxBTFy) in funzione del tempo di incubazione.

E' subito evidente una dipendenza diretta sia dalla composizione che dal tempo di incubazione. In particolare, il PBTF e il copolimero P(BA10BTF90) mostrano una perdita di peso trascurabile, mentre i copolimeri e il PBA risultano significativamente degradati. La perdita di peso gravimetrico, inoltre, in tutti i campioni tranne l'omopolimero PBTF, è accompagnata da una significativa frammentazione (Figura 4.8).

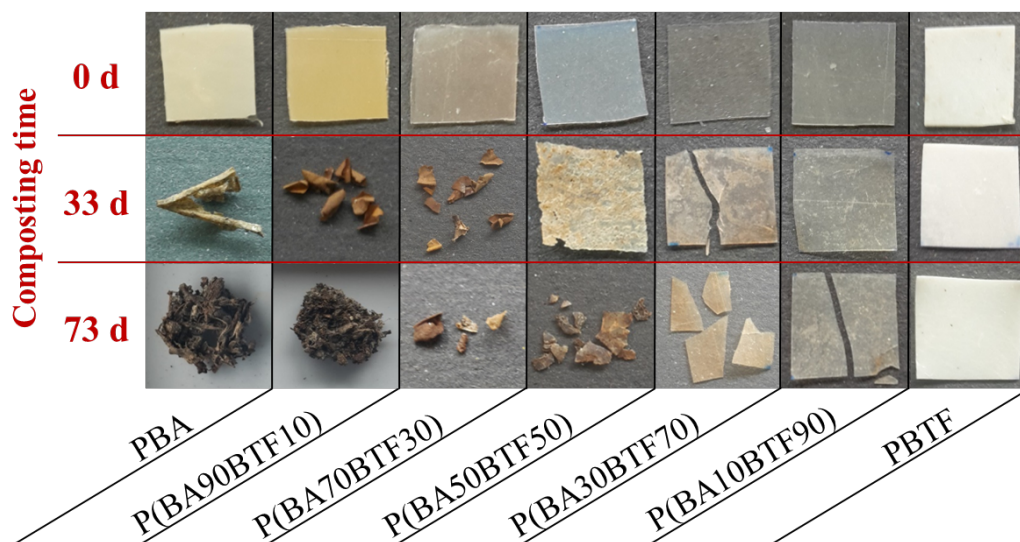


Figura 4.8 Foto dei campioni degradati in funzione del tempo di incubazione.

In particolare, per i film di PBA e P(BA90BTF10) la perdita di peso del 100% indica che questi campioni vengono degradati completamente nelle condizioni descritte. Per quanto riguarda gli altri copolimeri, la perdita di peso è tanto maggiore quanto più alto è il contenuto della co-unità BA. Tale trend può essere spiegato considerando la diversa mobilità delle catene polimeriche, dei diversi materiali in studio, direttamente correlata alla differenza tra la temperatura di fusione del materiale e la temperatura alla quale sono condotte le prove di degradazione in compost. A sua volta, la temperatura di fusione ha un effetto significativo sul grado di cristallinità. Per i campioni ricchi in PBA, la temperatura di esercizio (cioè 58° C) si trova all'interno dell'endoterma di fusione (Tabella 4.2). Pertanto, per questi campioni è prevista una elevata mobilità della catena e una ridotta cristallinità (più bassa di quella misurata a temperatura ambiente in quanto i poliesteri sono parzialmente fusi). Entrambi questi fattori hanno contribuito ad aumentare la velocità di degradazione, a causa di una maggiore accessibilità dei legami esterei agli enzimi depolimerizzanti. Inoltre, come è noto, le regioni amorfe essendo formate da catene distribuite in modo disordinato e avendo una minore densità, sono più prone all'attacco dei microorganismi rispetto alle zone cristalline, più ordinate e impaccate.

La morfologia superficiale dei film polimerici in esame è stata inoltre analizzata mediante microscopia SEM. A titolo di esempio, in Figura 4.9 sono riportate le immagini relative ai campioni PBTF, P(BA30BTF70), P(BA50BTF50) e P(BA70BTF30) tal quali e dopo 73 giorni di compostaggio.

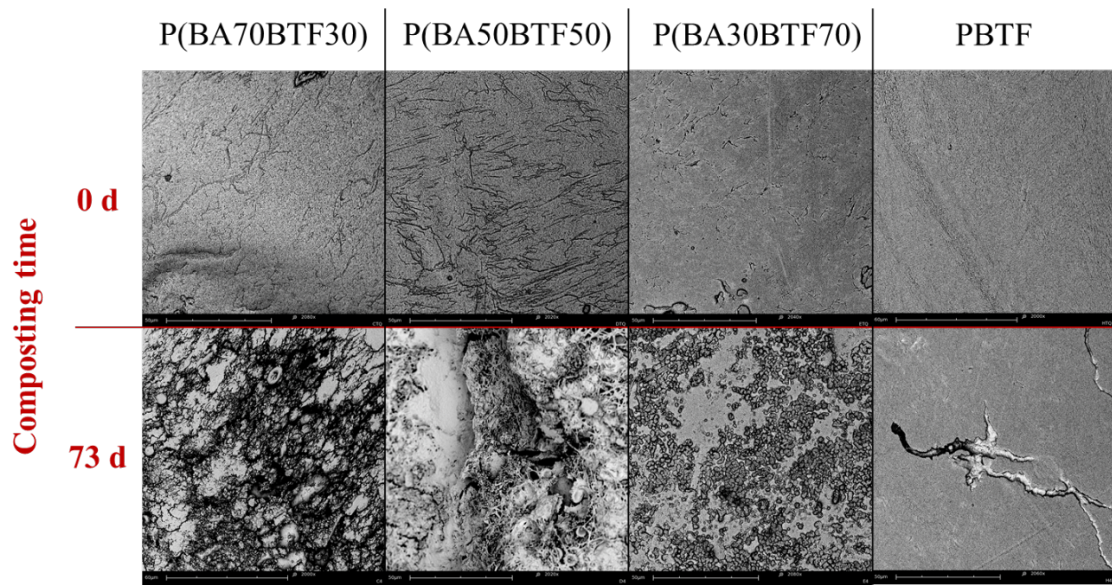


Figura 4.9 Immagine SEM del PBTF e di alcuni copolimeri tal quale e dopo 73 giorni di incubazione in compost.

I film vergini di tutti i polimeri hanno mostrato una superficie abbastanza liscia ed omogenea, mentre dopo il processo di degradazione la superficie dei film ha subito variazioni significative. In particolare, mentre il film di PBTF rimane sostanzialmente inalterato, nei film copolimerici è possibile evidenziare la formazione, a seguito dell'attacco dei microorganismi, di fori, canali e fessure, la cui entità aumenta al crescere delle co-unità BA, in pieno accordo con i risultati di perdita di peso.

CAPITOLO 5 : CONCLUSIONI

Nell'ottica di uno sviluppo ecosostenibile, la progettazione e la realizzazione di un qualunque prodotto devono necessariamente tener conto del destino del materiale al termine della sua vita utile. Negli ultimi anni, infatti, il considerevole incremento dei volumi dei rifiuti plastici e le difficoltà legate al loro smaltimento e riciclo hanno rappresentato le forze motrici per l'individuazione di soluzioni concrete ai problemi connessi alla gestione di tali scarti. Tra queste, l'impiego di biopolimeri rappresenta una delle sfide più innovative e competitive.

In tale contesto si è inserito il lavoro di ricerca svolto nella presente Tesi che, avendo come scopo principale la sintesi di nuovi poliesteri aromatici/alifatici compostabili e ottenuti totalmente da fonte rinnovabile, ha portato a notevoli risultati applicativi.

Innanzitutto, la metodologia di sintesi scelta, che non prevedendo l'uso di solventi, è essa stessa ecosostenibile ed ha permesso l'ottenimento di un'ampia gamma di materiali differenti con proprietà modulabili in base al tipo di applicazione prevista, semplicemente variando la loro composizione. In particolare, giocando sul rapporto molare tra le unità alifatiche e quelle aromatiche, è stato possibile modulare le proprietà meccaniche e la velocità di biodegradazione.

La copolimerizzazione con l'acido adipico si è rivelata strategia vincente per la realizzazione di materiali compostabili.

In conclusione, i nuovi materiali proposti possono essere considerati una valida alternativa ad Ecoflex, rispetto al quale presentano il vantaggio della totale natura biobased.

Date queste caratteristiche così promettenti, risulta importante procedere con una accurata analisi tecnica ed economica al fine di poter valutare lo sviluppo di una produzione industriale di questi materiali.

BIBLIOGRAFIA

[1] Plastic Europe: "Plastics – the Facts 2016, An analysis of European plastics production, demand and waste data", 2016.

[2] Thompson R.C., Moore C.J., Vom Saal F.S., Swan S.H.; "Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends", *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 2009, 364-2153.

[3] Von Pogrell H., "Rolling out bioplastics in Europe", 2011.

[4] Auras R., Harte B., Selke S., "An overview of polylactides as packaging materials", *Macromol. Biosci.*, 2004, 4, 835-864.

[5] Gomes M., Gandini A., Silvestre A. J. D., Reis B., "Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols", *Polymer Chemistry*, 2011, 49, 3759-3768.

[6] Avantium, www.Avantium.com

[7] Matos M., Sousa A. F., Fonseca A. C., Freire C. S. R., Coelho J. F. J., Silvestre A. J. D., "A New Generation of Furanic Copolyesters with Enhanced Degradability : Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)-*co*-poly(lactic acid) Copolyesters", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215, 2175-2184.

[8] Codou A., Guigo N., Van Berkel J., Jong E. D., Sbirrazzuoli N., "Non-isothermal Crystallization Kinetics of [Biobased Poly\(ethylene 2,5-furandicarboxylate\)](#) Synthesized

via the Direct Esterification Process", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215, 2065-2074.

[9] Wu B., Xu Y., Bu Z., Wu L., Li B. G., Dubois P., "Biobased poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) and poly(butylene adipate-co-butylene 2,5-furandicarboxylate): From synthesis using highly purified 2,5-furandicarboxylic acid to thermo-mechanical properties", *Polymer*, 2014, 55, 16.

[10] Zhu, J., Cai J., Xie W., Chen P. H., Gazzano M., Scandola M., Gross R. A., "Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a biobased alternative to PBT: Synthesis, physical properties, and crystal structure", *Macromolecules*, 2013, 46, 796- 804.

[11] Ma J., Yu X., Xu, J., Pang Y., "Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)", *Polymer*, 2012, 53, 4145-4151.

[12] Novepha; www.novepha.com

[13] www.Polimerica.it, "Novamont e Genomatica alleati nel bioBDO", 2011.

[14] Wu L., Mincheva R., Xu Y., Raquez J. M., Dubois P., "High molecular weight poly(butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters: from catalyzed polycondensation reaction to thermomechanical properties", *Biomacromolecules*, 2012, 13, 2973-2981.

[15] De Melo F. C., De Souza F. F., Coutinho P. L. A., De Souza M. O., "Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, 25, 12.

[16] Knoop R. J. I., Vogelzang W., Van Haveren J., Van Es D. S., "High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination", *Polymer Chemistry*, 2013, 51, 19, 4191-4199.

[17] Papageorgiou G. Z., Tsanaktsis V., Bikiaris D. N., "Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014,16, 7946-7958.

[18] De Jong E., Dam M. A., Sipos L., Gruter G. J. M., "Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters", *ACS Symposium Series*, 2011, 1105, 1-13.

[19] Papageorgiou G. Z., Tsanaktsis V., Papageorgiou D. G., Exarhopoulos S., Papageorgiou M., Bikiaris D. N., "Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate)", *Polymer*, 2014, 55, 3846-3858.

[20] Gandini A., Silvestre A. J. D., Neto C. P., Sousa A. F., Gomes M., "The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources", *Journal of Polymer Science*, 2008, 47, 295-298.

[21] Wilsens C. H. R. M., Verhoeven, J. M. G. A., Noordover B. A. J. Hansen M. R., Auhl D., Rastogi S., "Thermotropic Polyesters from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid: Synthesis, Thermal Properties, Melt Behavior, and Mechanical Performance", *Macromolecules*, 2014, 47, 3306-3316.

[22] Soccio M., Costa M., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Salatelli E., Manaresi P., Munari A., “Novel fully biobased poly(butylene 2,5-furanoate/diglycolate) copolymers containing ether linkages: Structure-property relationships”, 2016, European Polymer Journal, 81, 397-412.

[23] <http://www.novamont.com/leggi-comunicato-stampa/mater-biotech/> , 2016.

[24] Il compostaggio: generalità e normativa di riferimento;

http://www.venetoagricoltura.org/upload/pubblicazioni/COMPOST_E287/Low_01.pdf.

[25] Dati ARPA, 2015.

[26] Tesi magistrale di Maccaferri Francesco " Nuovi copolimeri triblocco biodegradabili a base di PLA per imballaggi alimentari" (2014).

[27] Gisotti M., “20 anni di compostaggio in Italia”, TEKNECO #10- Raccolta differenziata, 2013. <http://www.tekneco.it/ambiente/20-anni-di-compostaggio-in-italia/>

[28] CIC – Consorzio Italiano Compostatori, 2008.

[29] Rudnik E., “Compostable Polymer Materials”, Elsevier, Amsterdam, 2008.

[30] Flamel N., “I biopolimeri: compostabili, bioassorbibili o biodegradabili?”, Plastics, 2007, 32-35.

[31] “Approfondimento: la norma EN 13432”.
<http://www.gestionale.legambiente.org/ecosportello/uploads/File/norma%20en%2013432.pdf>

[32] Stridsberg K. M., Ryner M., Albertsson A. C., „Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture”, *Adv. Polym. Sci.*, 2001, 157, 41-65.

[33] Carothers H., Dorrough G. L., Van Natta F. J., “The reversible polymerization of six membered cyclic esters”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54, 761-772.

[34] Soccio M., Lotti N., Gigli M., Finelli L., Gazzano M., Munari A., “Reactive blending of poly(butylene succinate) and poly(triethylene succinate): characterization of the copolymers obtained”, *Polymer International*, 2012, 61, 1163-1169.

[35] Baker W. E., Scott C. E., Hu G., “Reactive polymer blending”, Hanser Gardner Publications, 2001.

[36] Wenbiao Z., Yonghong H., Mengmeng L., Yan L., Jiaojiao L., Jingjing Y., Ying S., “Solid–liquid equilibrium and thermodynamic of 2,5-thiophenedicarboxylic acid in different organic solvents”, *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 375, 110–114.

[37] Shah A. A., Kato S., Shintani N., Kamimi N. R., Nakajima-Kambe T., “Microbial degradation of aliphatic and aliphatic-aromatic co-polyesters”, *Appl Microbiol Biotechnol*, 2014, 98, 3437–3447.

[38] BASF,

product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/ECOFLEX

[39] Polen T., Spelberg M., Bott M., “Toward biotechnological production of adipic acid and precursors from biorenewables”, *Journal of Biotechnology*, 167, 2013, 75-84.

[40] Beardslee T., Picataggio S., “Bio-based adipic acid from renewable oils”, *Lipid Technology*, 2012, 24, 10.